 <b>(19) 대한민국특허청(KR)</b> <b>(12) 공개특허공보(A)</b>	<b>(11) 공개번호</b> 10-2014-0057178 <b>(43) 공개일자</b> 2014년05월12일
<b>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)</b> <i>H01L 41/187</i> (2006.01) <i>H01L 41/22</i> (2006.01) <b>(21) 출원번호</b> 10-2013-0131959 <b>(22) 출원일자</b> 2013년11월01일 심사청구일자 없음 <b>(30) 우선권주장</b> JP-P-2012-242894 2012년11월02일 일본(JP)	<b>(71) 출원인</b> 캐논 가부시끼가이샤 일본 도쿄도 오오따꾸 시모마루쵸 3쵸메 30방 2고 <b>(72) 발명자</b> 교야마 신야 일본 도쿄도 오오따꾸 시모마루쵸 3쵸메 30방 2고 캐논 가부시끼가이샤 내 시미즈 야스시 일본 도쿄도 오오따꾸 시모마루쵸 3쵸메 30방 2고 캐논 가부시끼가이샤 내 (뒷면에 계속) <b>(74) 대리인</b> 박충범, 장수길

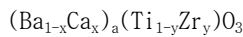
전체 청구항 수 : 총 23 항

**(54) 발명의 명칭** 압전 재료, 압전 소자 및 전자 기기

**(57) 요약**

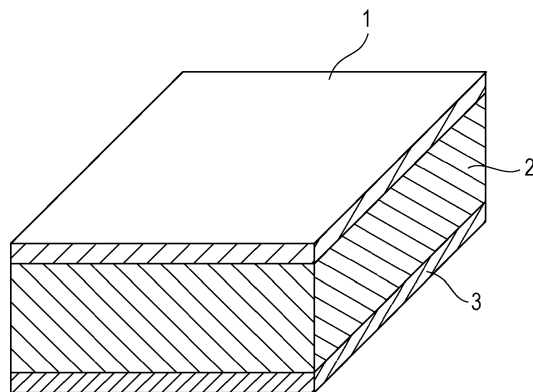
본 발명은 넓은 실용 온도 영역에서 만족스러우며 그리고 안정한 압전 상수와 기계 품질 계수를 갖는, 납이 없는 압전 재료에 관한 것이다. 압전 재료는 하기 화학식 1로 나타낸 페로브스카이트형 금속 산화물, Mn 및 Mg를 포함한다:

<화학식 1>



(상기 화학식에서,  $1.00 \leq a \leq 1.01$ ,  $0.125 \leq x \leq 0.300$  및  $0.041 \leq y \leq 0.074$ 임). Mn의 함유량은 페로브스카이트형 금속 산화물 100 중량부에 대하여 금속 환산으로 0.12 중량부 이상 0.40 중량부 이하이다. Mg의 함유량은 페로브스카이트형 금속 산화물 100 중량부에 대하여 금속 환산으로 0.10 중량부 이하(0 중량부 제외)이다.

**대 표 도** - 도1



(72) 발명자

**구보타 마코토**

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

**우에바야시 아키라**

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

**다나카 히데노리**

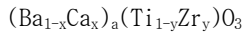
일본 도쿄도 오오따꾸 시모마루쵸 3쵸메 30방 2고  
캐논 가부시끼가이샤 내

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

하기 화학식 1로 나타낸 페로브스카이트형 금속 산화물:

<화학식 1>



(상기 화학식 1에서,  $1.00 \leq a \leq 1.01$ ,  $0.125 \leq x \leq 0.300$  및  $0.041 \leq y \leq 0.074$ 임);

Mn; 및

Mg를 포함하며,

Mn의 함유량이 페로브스카이트형 금속 산화물 100 중량부에 대하여 금속 환산으로 0.12 중량부 이상 0.40 중량부 이하이며;

Mg의 함유량이 페로브스카이트형 금속 산화물 100 중량부에 대하여 금속 환산으로 0.10 중량부 이하(0 중량부 제외)인 압전 재료.

### 청구항 2

제1항에 있어서, Mg의 함유량은 페로브스카이트형 금속 산화물 100 중량부에 대하여 금속 환산으로 0.05 중량부 이하인 압전 재료.

### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 압전 재료가  $-25^\circ\text{C}$  내지  $100^\circ\text{C}$  범위내의 구조 상 전이점을 갖지 않는 압전 재료.

### 청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 압전 재료를 이루는 결정 그레인의 평균 원 상당 직경이  $1\ \mu\text{m}$  이상  $10\ \mu\text{m}$  이하인 압전 재료.

### 청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 압전 재료의 상대 밀도가 93% 이상 100% 이하인 압전 재료.

### 청구항 6

제1의 전극;

압전 재료; 및

제2의 전극을 포함하며,

상기 압전 재료는 제1항 또는 제2항에 기재된 압전 재료인 압전 소자.

### 청구항 7

교호 적층된 압전 재료층 및, 내부 전극을 포함하는 전극층을 포함하며,

상기 압전 재료층은 제1항 또는 제2항에 기재된 압전 재료로 이루어진 적층 압전 소자.

### 청구항 8

제6항에 기재된 압전 소자를 포함하는 진동 유닛이 제공된 액체 챔버; 및

상기 액체 챔버와 연통하는 토출구를 포함하는 액체 토출 헤드.

**청구항 9**

전사물을 이송하기 위한 이송 유닛; 및  
제8항에 기재된 액체 토출 헤드를 포함하는 액체 토출 디바이스.

**청구항 10**

제6항에 기재된 압전 소자가 제공된 진동체; 및  
상기 진동체와 접촉하는 이동체를 포함하는 초음파 모터.

**청구항 11**

제10항에 기재된 초음파 모터를 포함하는 구동 유닛을 포함하는 광학 기기.

**청구항 12**

제6항에 기재된 압전 소자가 제공된 진동체를 포함하는 진동 디바이스.

**청구항 13**

제12항에 기재된 진동 디바이스를 포함하는 진동 유닛이 제공된 진동판을 포함하는 더스트-제거 디바이스.

**청구항 14**

제13항에 기재된 더스트-제거 디바이스; 및  
활상 소자 유닛을 포함하며,  
상기 더스트-제거 디바이스의 진동판 및 상기 활상 소자 유닛의 수광면을 동축상으로 배치하며;  
상기 더스트-제거 디바이스는 상기 활상 소자 유닛의 수광면측에 배치되는 활상 디바이스.

**청구항 15**

제6항에 기재된 압전 소자가 제공된 압전 음향 부품을 포함하는 전자 기기.

**청구항 16**

제7항에 기재된 적층 압전 소자를 포함하는 진동 유닛이 제공된 액체 챔버; 및  
상기 액체 챔버와 연통하는 토출구를 포함하는 액체 토출 헤드.

**청구항 17**

기록 매체를 이송하기 위한 이송 유닛; 및  
제16항에 기재된 액체 토출 헤드를 포함하는 액체 토출 디바이스.

**청구항 18**

제7항에 기재된 적층 압전 소자가 제공된 진동체; 및  
상기 진동체와 접촉하는 이동체를 포함하는 초음파 모터.

**청구항 19**

제18항에 기재된 초음파 모터를 포함하는 구동 유닛을 포함하는 광학 기기.

**청구항 20**

제7항에 기재된 적층 압전 소자가 제공된 진동체를 포함하는 진동 디바이스.

**청구항 21**

제20항에 기재된 진동 디바이스를 포함하는 진동 유닛이 제공된 진동판을 포함하는 더스트-제거 디바이스.

## 청구항 22

제21항에 기재된 더스트-제거 디바이스; 및

활상 소자 유닛을 포함하며,

상기 더스트-제거 디바이스의 진동판 및 상기 활상 소자 유닛의 수광면이 동축상에 배치되며;

상기 더스트-제거 디바이스는 상기 활상 소자 유닛의 수광면측에 배치되는 활상 디바이스.

## 청구항 23

제7항에 기재된 적층 압전 소자가 제공된 압전 음향 부품을 포함하는 전자 기기.

## 명세서

### 기술분야

[0001] 본 발명은 압전 재료, 특히 납이 없는 압전 재료에 관한 것이다. 본 발명은 또한 압전 재료를 각각 포함하는 압전 소자, 적층 압전 소자, 액체 토출 헤드, 액체 토출 디바이스, 초음파 모터, 광학 기기, 진동 디바이스, 더스트-제거 디바이스, 활상 디바이스 및 전자 기기에 관한 것이다.

### 배경기술

[0002] 일반적으로, 압전 재료는  $ABO_3$  페로브스카이트형 금속 산화물, 예컨대 티탄산지르콘산납(이하, "PZT"로 지칭함)이다. 그러나, PZT는 A 사이트 원소로서 납을 함유하므로, 환경에 대한 그의 영향은 논란의 여지가 있다. 따라서, 납이 없는 페로브스카이트형 금속 산화물의 압전 재료에 대한 수요가 존재한다.

[0003] 티탄산바륨은 납이 없는 페로브스카이트형 금속 산화물의 압전 재료로서 공지되어 있다. 게다가, 압전 재료의 특징을 개선시키기 위하여, 베이스 조성이 티탄산바륨인 재료가 개발되어 왔다. 일본 특허 공개 공보 제2009-215111호에는 티탄산바륨의 A 사이트의 일부를 Ca로 치환하고 그리고 B 사이트의 일부를 Zr로 치환하여 압전 성질이 개선된 물질이 개시되어 있다. 그러나, 그러한 물질은 80℃ 이하와 같은 낮은 큐리 온도를 지니며, 그리하여 고온 환경하에서, 예를 들면 여름철 차량 내부에서의 탈분극을 야기하여 압전 성질이 감소된다. 게다가, 기계 품질 계수는 낮으므로, AC 전압의 인가시 탈분극이 발생하는 경향이 있다.

[0004] 일본 특허 공개 공보 제2011-032111호에는 티탄산바륨의 A 사이트의 일부를 Ca로 치환하고, 이에 추가로 Mn, Fe 또는 Cu를 첨가한 재료가 개시되어 있다. 그러한 재료가 티탄산바륨에 비하여 기계 품질 계수가 우수하더라도, 압전 성질이 낮아서 생성된 소자를 구동시키는데 높은 전압이 요구된다.

### 발명의 내용

[0005] 본 발명은 넓은 실용 온도 영역에서 만족스러우며 그리고 안정한 압전 상수 및 기계 품질 계수를 갖는 납이 없는 압전 재료를 제공한다.

[0006] 또한, 본 발명은 압전 재료를 각각 포함하는 압전 소자, 적층 압전 소자, 액체 토출 헤드, 액체 토출 디바이스, 초음파 모터, 광학 기기, 진동 디바이스, 더스트-제거 디바이스, 활상 디바이스 및 전자 기기를 제공한다.

[0007] 본 발명에 의한 압전 재료는 하기 화학식 1로 나타낸 페로브스카이트형 금속 산화물:

[0008] <화학식 1>

[0009]  $(Ba_{1-x}Ca_x)_a(Ti_{1-y}Zr_y)O_3$

[0010] (상기 화학식에서,  $1.00 \leq a \leq 1.01$ ,  $0.125 \leq x \leq 0.300$  및  $0.041 \leq y \leq 0.074$ 임)

[0011] Mn; 및

[0012] Mg를 포함하며,

[0013] Mn의 함유량은 페로브스카이트형 금속 산화물 100 중량부에 대하여 금속 환산으로 0.12 중량부 이상 0.40 중량

부 이하이고; Mg의 함유량은 페로브스카이트형 금속 산화물 100 중량부에 대하여 금속 환산으로 0.10 중량부 이하(0 중량부 제외)이다.

- [0014] 본 발명에 의한 압전 소자는 적어도 제1의 전극, 압전 재료 및 제2의 전극을 포함하며, 여기서 압전 재료는 상기 기재된 압전 재료이다.
- [0015] 본 발명에 의한 적층 압전 소자는 교호 적층된 압전 재료층 및, 내부 전극을 포함하는 전극층으로 이루어지며, 여기서 압전 재료층은 상기 기재된 압전 재료로 이루어진다.
- [0016] 본 발명에 의한 액체 토출 헤드는 상기 기재된 압전 소자 또는 적층 압전 소자를 포함하는 진동 유닛이 제공된 액체 챔버 및 액체 챔버와 연통하는 토출구를 포함한다.
- [0017] 본 발명에 의한 액체 토출 디바이스는 전사물을 이송하기 위한 이송 유닛 및 상기 기재된 액체 토출 헤드를 포함한다.
- [0018] 본 발명에 의한 초음파 모터는 적어도 상기 기재된 압전 소자 또는 적층 압전 소자를 포함하는 진동체 및, 진동체와 접촉하는 이동체를 포함한다.
- [0019] 본 발명에 의한 광학 기기는 상기 기재된 초음파 모터가 제공된 구동 유닛을 포함한다.
- [0020] 본 발명에 의한 진동 디바이스는 상기 기재된 압전 소자 또는 적층 압전 소자가 제공된 진동체를 포함한다.
- [0021] 본 발명에 의한 더스트-제거 디바이스는 진동판내에 상기 기재된 진동 디바이스가 제공된 진동 유닛을 포함한다.
- [0022] 본 발명에 의한 촬상 디바이스는 적어도 상기 기재된 더스트-제거 디바이스 및 촬상 소자 유닛을 포함하며, 여기서 더스트-제거 디바이스의 진동판 및 촬상 소자 유닛의 수광면은 동축상 배치되며, 더스트-제거 디바이스는 촬상 소자 유닛의 수광면측에 배치된다.
- [0023] 본 발명에 의한 전자 기기는 상기 기재된 압전 소자 또는 적층 압전 소자가 제공된 압전 음향 부품을 포함한다.
- [0024] 본 발명의 추가의 특징은 첨부된 도면을 참조하여 하기 예시의 실시양태의 기재로부터 명백할 것이다.

### 도면의 간단한 설명

- [0025] 도 1은 본 발명의 압전 소자 구성의 실시양태를 예시하는 개략도이다.
- 도 2의 (a) 및 (b)는 본 발명에 적층 압전 소자 구성의 실시양태를 예시하는 단면 개략도이다.
- 도 3의 (a) 및 (b)는 본 발명의 액체 토출 헤드의 구성의 실시양태를 예시하는 개략도이다.
- 도 4는 본 발명의 액체 토출 디바이스의 실시양태를 예시하는 개략도이다.
- 도 5는 본 발명의 액체 토출 디바이스의 실시양태를 예시하는 개략도이다.
- 도 6의 (a) 및 (b)는 본 발명의 초음파 모터 구성의 실시양태를 예시하는 개략도이다.
- 도 7의 (a) 및 (b)는 본 발명의 광학 기기의 실시양태를 예시하는 개략도이다.
- 도 8은 본 발명의 광학 기기의 실시양태를 예시하는 개략도이다.
- 도 9의 (a) 및 (b)는 본 발명의 진동 디바이스를 더스트-제거 디바이스로서 사용할 때의 실시양태를 예시하는 개략도이다.
- 도 10의 (a) 내지 (c)는 본 발명의 더스트-제거 디바이스에서의 압전 소자의 구성을 예시하는 개략도이다.
- 도 11의 (a) 및 (b)는 본 발명의 더스트-제거 디바이스의 진동 원리를 예시하는 개략도이다.
- 도 12는 본 발명의 촬상 디바이스의 실시양태를 예시하는 개략도이다.
- 도 13은 본 발명의 촬상 디바이스의 실시양태를 예시하는 개략도이다.
- 도 14는 본 발명의 전자 기기의 실시양태를 예시하는 개략도이다.
- 도 15는 본 발명의 실시예 및 비교예의 압전 재료에서 화학식 1의 x값 및 y값 사이의 관계를 나타내는 위상도이다.

## 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0026] 본 발명의 실시양태를 하기에 기재할 것이다.
- [0027] 본 발명에 의한 압전 재료는 하기 화학식 1로 나타낸 페로브스카이트형 금속 산화물:
- [0028] <화학식 1>
- [0029]  $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)_a(\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y)\text{O}_3$
- [0030] (상기 화학식에서,  $1.00 \leq a \leq 1.01$ ,  $0.125 \leq x \leq 0.300$  및  $0.041 \leq y \leq 0.074$ 임),
- [0031] Mn 및 Mg를 포함하며, 여기서 Mn의 함유량은 페로브스카이트형 금속 산화물 100 중량부에 대하여 금속 환산으로 0.12 중량부 이상 0.40 중량부 이하이며; Mg의 함유량은 페로브스카이트형 금속 산화물 100 중량부에 대하여 금속 환산으로 0.10 중량부 이하(0 중량부 제외)이다.
- [0032] 페로브스카이트형 금속 산화물
- [0033] 본 발명에서, 페로브스카이트형 금속 산화물은 문헌[Iwanami Dictionary of Physics and Chemistry, 5th Edition (Iwanami Shoten, Published on Feb. 20, 1998)]에 기재된 바와 같이 이상적으로는 입방 결정 구조인 페로브스카이트 구조를 갖는 금속 산화물을 지칭한다. 페로브스카이트 구조를 갖는 금속 산화물은 일반적으로 화학식  $\text{ABO}_3$ 로 나타낸다. 페로브스카이트형 금속 산화물에서, 원소 A 및 B는 각각 이온 형태로 A-사이트 및 B-사이트로 지칭되는 특정한 단위 격자 위치를 점유한다. 예를 들면, 입방 결정 단위 격자에서, 원소 A는 입방체의 정점에 위치하며, 원소 B는 입방체의 체심에 위치한다. 원소 O는 산소의 음이온으로서 면심 위치를 점유한다.
- [0034] 화학식 1로 나타낸 금속 산화물에서, 페로브스카이트 구조의 A 사이트에 위치하는 금속 원자는 Ba 및 Ca이고, B 사이트에 위치하는 금속 원소는 Ti 및 Zr이다. 그러나, Ba 및 Ca 원자의 일부는 B 사이트에 위치할 수 있다. 유사하게, Ti 및 Zr 원자의 일부는 A 사이트에 위치할 수 있다.
- [0035] 페로브스카이트 구조의 B 사이트에서의 원소 대 화학식 1에서 원소 O의 몰비는 기본적으로 1:3이지만, 페로브스카이트 구조가 금속 산화물의 주요 상이라면 몰비는 약간 변동될 수 있다(예, 1.00:2.94 내지 1.00:3.06 범위내). 그러한 경우도 본 발명의 범주에 포함된다.
- [0036] 금속 산화물의 페로브스카이트 구조는 X선 회절 또는 전자 비임 회절 등과 같은 구조 분석에 의하여 확인될 수 있다.
- [0037] 본 발명에 의한 압전 재료는 세라믹, 분말, 단결정, 막 또는 슬러리 등의 임의의 형태일 수 있으며, 특히 세라믹 형태일 수 있다. 본 명세서에서, 용어 "세라믹"이라는 것은 기본 성분이 금속 산화물이며, 열 처리에 의하여 경화되는 결정 그레인의 응집체(또한 벌크체로 지칭함), 즉 다결정을 지칭한다. 세라믹은 소결후 가공된 것도 포함한다.
- [0038] 화학식 1에서, "a"는 페로브스카이트 구조에서 B 사이트에서의 Ti 및 Zr의 몰량에 대한 A 사이트에서의 Ba 및 Ca의 몰량의 비를 나타내며,  $1.00 \leq a \leq 1.01$  범위내이다. "a"의 값이 1.00보다 작을 경우, 그레인은 비정상적으로 성장하여 재료의 기계적 강도를 감소시키는 경향이 있다. 반대로, "a"의 값이 1.01보다 클 경우, 그레인 성장에 필요한 온도가 너무 높아서 통상의 소성로에서의 소결이 불가능하게 된다. 여기서, "소성이 불가능하다"라는 것은 충분한 밀도를 얻을 수 없거나 또는 압전 재료내에 공극 또는 결함이 다수 형성된다는 것을 나타낸다. 부성분으로서 대부분의 Mn은 페로브스카이트 구조의 B 사이트에 위치하는 것으로 여겨진다. 따라서, Mn 함유량의 증가와 함께 "a"의 값은 증가되어야 한다.
- [0039] 화학식 1에서, "x"는 페로브스카이트 구조의 A 사이트에서의 Ca의 몰비를 나타내며,  $0.125 \leq x \leq 0.300$  범위내이다. 0.125보다 작은 "x" 값은 구동 온도 범위내에서 결정 구조의 상 전이를 야기하여 내구성에 불리한 영향을 미치는 반면, 0.300보다 큰 "x" 값은 불충분한 압전 성질을 제공한다. Ca의 몰비 "x"는  $0.130 \leq x \leq 0.200$  범위내일 수 있다.
- [0040] 화학식 1에서, "y"는 B 사이트에서 Zr의 몰비를 나타내며,  $0.041 \leq y \leq 0.074$  범위내이다. 0.041보다 작은 "y" 값은 불충분한 성질을 제공하는 한편, 0.074보다 큰 "y" 값은 큐리 온도( $T_c$ )가 100℃보다 낮게 되어 고온에서의 압전 성질을 잃는다. Zr의 몰비 "y"는  $0.051 \leq y \leq 0.069$  범위내일 수 있다.

- [0041] 본 명세서에서, 용어 "큐리 온도( $T_c$ )"는 재료의 강유전성을 잃는 온도를 나타낸다. 일반적으로, 압전 재료의 압전 성질은 또한  $T_c$  이상의 온도에서 상실된다.  $T_c$ 는 온도를 변경시켜 강유전성을 잃게 되는 온도를 직접 측정하여 결정될 수 있거나 또는, 미소 AC 전계를 사용하여 온도를 변경시켜 비유전율을 측정하여 비유전율이 최대가 되는 온도로부터 결정될 수 있다.
- [0042] 본 발명에 의한 압전 재료의 조성은 임의의 방법에 의하여 측정될 수 있다. 그러한 방법의 예로는 X선 형광 분석, ICP 발광 분광 분석 및 원자 흡광 분석을 들 수 있다. 임의의 이들 방법은 압전 재료내에 함유된 각각의 원소의 중량비 및 조성비를 계산할 수 있다.
- [0043] Mn 성분
- [0044] 본 발명의 압전 재료내에 함유된 Mn의 함유량은 페로브스카이트형 금속 산화물 100 중량부에 대하여 금속 환산으로 0.12 중량부 이상 0.40 중량부 이하이다. Mn을 전술한 범위내로 함유하는 압전 재료는 개선된 압전 상수, 절연 성질 및 기계 품질 계수를 가질 수 있다. 본원에서, 기계 품질 계수는 압전 재료를 진동자로서 평가할 때 진동에 의한 탄성 손실을 나타낸다. 기계 품질 계수의 값은 임피던스 측정에서의 공진 곡선의 예리함으로서 관찰된다. 즉, 기계 품질 계수는 진동자의 공진의 예리함을 나타낸다. 높은 절연 성질 및 높은 기계 품질 계수는 압전 재료를 포함하는 압전 소자에 전압을 인가하여 구동시킬 때의 장시간 신뢰성을 보장한다. 본원에서, Mn의 함유량을 나타내는 용어 "금속 환산으로"는 예를 들면 X선 형광 분석(XRF), ICP 발광 분광 분석 또는 원자 흡광 분석에 의하여 압전 재료의 금속, Ba, Ca, Ti, Zr, Mg 및 Mn인 금속의 함유량을 측정하고, 화학식 1로 나타낸 금속 산화물에 함유된 원소의 함유량을 원소의 산화물로 환산하고, 산화물의 총 중량을 100으로 하여 Mn 금속의 중량비를 계산하여 구한 값을 나타낸다. Mn의 함유량이 0.12 중량부 미만인 것은 기계 품질 계수를 400 미만으로 감소시킨다. 낮은 기계 품질 계수는 압전 재료를 비롯한 압전 소자를 사용한 공진 디바이스를 구동시키기 위한 소비 전력을 증가시킨다. 공진 디바이스에 사용하고자 하는 압전 재료의 기계 품질 계수는 800 이상, 예컨대 1,000 이상이어야 한다. 이러한 범위내에서, 실제의 구동에서의 소비 전력의 상당한 증가는 발생하지 않았다. 반대로, Mn의 함유량이 0.40 중량부보다 높을 경우, 예를 들면 압전 성질에 기여하지 않는 육방 결정 구조는 압전 성질을 크게 감소시키는 것으로 보인다. Mn의 함유량은 화학식 1로 나타낸 금속 산화물 100 중량부에 대하여 금속 환산으로 0.20 중량부 이상 0.40 중량부 이하일 수 있다.
- [0045] Mn은 B 사이트에만 존재할 수 있다. Mn의 원자가는 4+일 수 있다. 일반적으로, Mn의 원자가는 4+, 2+ 또는 3+일 수 있다. 결정이 도전 전자를 함유하는 경우(예, 결정이 산소 결함을 갖는 경우 또는 A 사이트를 공여체 원소가 점유하는 경우), 도전 전자는 Mn의 원자가를 4+로부터 3+으로 또는 2+로 감소시켜 도전 전자를 포획하여 절연 저항을 향상시킨다. 게다가, 이온 반경의 관점에서, 원자가가 4+인 Mn은 B 사이트의 주성분인 Ti를 쉽게 치환할 수 있다. 반대로, Mn의 원자가가 2+와 같이 4+보다 낮은 경우, Mn은 수용체로서 작용한다. Mn이 수용체로서 페로브스카이트 구조 결정에 존재하는 경우, 홀이 결정에 생성되거나 또는 산소 공석이 결정에 형성된다.
- [0046] 압전 재료에 함유된 대다수의 Mn 원자가 2+ 또는 3+의 원자가를 갖는 경우, 산소 공석으로의 도입만으로는 홀이 완전하게 보충되지 않아서 절연 저항이 감소하게 된다. 따라서, 대다수의 Mn 원자는 원자가가 4+이어야만 한다. 그러나, 원자가가 4+보다 낮은 상당히 소량의 Mn 원자는 페로브스카이트 구조의 B 사이트에서 수용체로서 존재할 수 있으며, 산소 공석을 형성할 수 있다. 원자가가 2+ 또는 3+인 Mn 및 산소 공석은 결함 쌍극자를 형성하여 압전 재료의 기계 품질 계수를 향상시킨다.
- [0047] Mg 성분
- [0048] 본 발명의 압전 재료 중에 함유된 Mg의 함유량은 페로브스카이트형 금속 산화물 100 중량부에 대하여 금속 환산으로 0.10 중량부 이하(0 중량부 제외)이다. Mg를 전술한 범위내로 함유하는 압전 재료는 개선된 기계 품질 계수 및 힘 계수를 가질 수 있다. 본원에서, 힘 계수는 압전 상수( $d_{31}$ ) 및 영률( $Y_{11}$ )의 곱( $|d_{31} \times Y_{11}|$ )으로 나타내며, 압전 왜곡을 생성하는 힘을 나타낸다.
- [0049] 본원에서, Mg의 함유량을 나타내는 용어 "금속 환산으로"는 예를 들면 X선 형광 분석(XRF), ICP 발광 분광 분석 또는 원자 흡광 분석에 의하여 압전 재료의 Ba, Ca, Ti, Zr, Mn 및 Mg인 금속의 함유량을 측정하고, 화학식 1로 나타낸 금속 산화물 중에 함유된 원소의 함유량을 원소의 산화물의 것으로 환산하고, 산화물의 총 중량을 100으로 하여 Mg 금속의 중량비를 계산하여 구한 값을 나타낸다.
- [0050] Mg의 함유량이 0.10 중량부를 초과하면 기계 품질 계수는 800 미만으로 감소되며, 또한 힘 계수를  $10(N/V \cdot m)$



미만으로 감소시킨다. 낮은 기계 품질 계수는 압전 재료를 포함한 압전 소자를 사용한 공진 디바이스를 구동시키기 위한 소비 전력을 증가시킨다. 기계 품질 계수는 800 이상, 예컨대 1,000 이상이어야 한다.

[0051] 압전 재료의 힘 계수는  $10(N/V \cdot m)$  이상이어야 한다. 힘 계수가 10 미만인 것은 압전 왜곡을 발생시키는 힘을 감소시키며, 압전 소자를 구동시키는데 필요한 전계를 증가시키며, 소비 전력을 증가시킨다. 기계 품질 계수 및 힘 계수의 전술한 범위내에서, 압전 소자를 실제로 구동시키는데 있어서 소비 전력의 상당한 증가는 발생하지 않았다.

[0052] 만족스러운 기계 품질 계수 및 힘 계수를 얻는 관점에서, Mg의 함유량은 0.05 중량부 이하, 예컨대 0.0005 중량부 이상 0.015 중량부 이하이어야 한다.

[0053] 압전 재료에 함유된 Mg의 형태는 Mg 성분이 압전 재료에 함유되는 한 금속 형태로 한정되지 않는다. 예를 들면 Mg는 페로브스카이트 구조의 A 사이트 또는 B 사이트에서 고체-용해될 수 있거나 또는 그레인 경계에 함유될 수 있다. Mg 성분은 금속, 이온, 산화물, 금속 염 또는 착체의 형태로 압전 재료 중에 함유될 수 있다.

[0054] 부성분

[0055] 본 발명에 의한 압전 재료는 화학식 1로 나타낸 페로브스카이트형 금속 산화물 및 Mn 및 Mg 이외에 부성분으로서 금속 원소를 재료의 성질을 변경시키지 않는 범위로 함유할 수 있다. 부성분으로서 금속 원소의 총량은 화학식 1로 나타낸 금속 산화물 100 중량부에 대하여 금속 환산으로 1.2 중량부 이하일 수 있다. 부성분의 함유량이 1.2 중량부를 초과하면 압전 재료의 압전 성질 및 절연 성질을 감소시킬 수 있다.

[0056] 게다가, 부성분으로서 Ba, Ca, Ti, Zr, Mn 및 Mg 이외에 금속 원소의 함유량은 산화물 환산으로 1.0 중량부 이하 또는 압전 재료에 대하여 금속 환산으로 0.9 중량부 이하일 수 있다.

[0057] 본 명세서에서, 용어 "부성분으로서 금속 원소"는 반금속 원소, 예컨대 Si, Ge 및 Sb를 포함한다. 부성분으로서 Ba, Ca, Ti, Zr, Mn 및 Mg 이외의 금속 원소의 함유량이 산화물 환산으로 1.0 중량부 또는 압전 재료에 대한 금속 환산으로 0.9 중량부를 초과할 경우, 압전 재료의 압전 성질 및 절연 성질은 크게 감소될 수 있다.

[0058] 부성분의 Li, Na, Al, Zn 및 K 원소의 총 함유량은 압전 재료에 대한 금속 환산으로 0.5 중량부 이하일 수 있다.

[0059] 압전 재료에 대한 금속 환산으로 0.5 중량부를 초과하는 부성분 중의 Li, Na, Al, Zn 및 K 원소의 총 함유량은 소결이 불충분하게 된다. 부성분의 Y 및 V 원소의 총 함유량은 압전 재료에 대한 금속 환산으로 0.2 중량부 이하이어야 한다. 압전 재료에 대한 금속 환산으로 0.2 중량부를 초과하는 Y 및 V 원소의 총 함유량은 분극 처리를 곤란하게 할 수 있다.

[0060] 부성분의 예로는 소결 조제, 예컨대 Si 및 Cu를 들 수 있다. 게다가, 본 발명의 압전 재료는 불가피한 성분으로서 Ba 및 Ca의 시판중인 원료에 함유된 것에 필적하는 양으로 Sr을 함유할 수 있다. 유사하게, 본 발명의 압전 재료는 불가피한 성분으로서 시판중인 Ti 원료 중에 함유된 것에 필적하는 양으로 Nb를 함유할 수 있거나 또는 불가피한 성분으로서 시판중인 Zr 원료 중에 함유된 것에 필적하는 양으로 Hf를 함유할 수 있다. 부성분의 양은 임의의 방법에 의하여 측정할 수 있다. 그러한 방법의 예로는 X선 형광 분석, ICP 발광 분광 분석 또는 원자 흡광 분석을 들 수 있다.

[0061] 구조 상 전이점

[0062] 본 발명의 압전 재료는  $-25^{\circ}\text{C}$  내지  $100^{\circ}\text{C}$  범위내의 구조 상 전이점을 갖지 않아야 한다. 티탄산바륨은 일반적으로 결정 구조가 사방정계 결정상으로부터 정방정계 결정상으로 변경되는 온도(이하,  $T_{0 \rightarrow 1}$ 로 지칭함)는 약  $17^{\circ}\text{C}$ 이고 그리고 결정 구조가 정방정계 결정상으로부터 사방정계 결정상으로 변경되는 온도( $T_{1 \rightarrow 0}$ )는 약  $5^{\circ}\text{C}$ 인 것은 공지되어 있다. 결정 구조의 이와 같은 전이 온도를 구조 상 전이점으로 지칭한다. 압전 재료의 온도가 환경 온도 변화로 인하여 이들 구조 상 전이점 사이에서 반복적으로 변경될 경우, 단위 격자의 부피 및 분극 축 방향은 반복적으로 변경된다. 이는 점진적으로 탈분극이 야기되어 압전 성질을 열화시킬 수 있다. 이러한 현상으로 인하여, 티탄산바륨을 넓은 온도 범위내에서 사용하는 것은 곤란하였다.

[0063] 그러나, 본 발명의 압전 재료는  $T_{0 \rightarrow 1}$ 가  $-25^{\circ}\text{C}$  미만이어서 상기 기재된 문제를 갖지 않는다. 게다가, 정방정계 결정상이 입방 결정상으로 변경되는 큐리 온도( $T_c$ )는  $100^{\circ}\text{C}$ 보다 높으므로, 압전 성질은 여름철 차량 내부인 것으로 상정되는  $80^{\circ}\text{C}$ 의 가혹한 상황하에서도 유지될 수 있다. 게다가, 압전 재료는  $-25^{\circ}\text{C}$  내지  $100^{\circ}\text{C}$ 의 온도 범위

내에서 그의 정방정계 결정 구조를 유지하므로, 높은 기계 품질 계수를 유지할 수 있다. 게다가, 기계적 품질이 상대적으로 낮은 사방정계 결정 구역을 사용하는 것은 피할 수 있다. 그 결과, 압전 재료는 넓은 실용 온도 영역에서 만족스러우며 그리고 안정한 압전 상수 및 기계 품질 계수를 가질 수 있다.

[0064] 그레인 직경

[0065] 본 발명에 의한 압전 재료에서, 압전 재료를 구성하는 결정 그레인은 평균 원 상당 직경이 1  $\mu\text{m}$  이상 10  $\mu\text{m}$  이하일 수 있다. 평균 원 상당 직경이 이러한 범위내일 경우, 본 발명의 압전 재료는 만족스러운 압전 성질 및 기계적 강도를 가질 수 있다. 1  $\mu\text{m}$  미만의 평균 원 상당 직경은 압전 성질을 불충분하게 할 수 있는 반면, 10  $\mu\text{m}$  초과인 평균 원 상당 직경은 압전 재료의 기계적 강도를 감소시킬 수 있다. 평균 원 상당 직경은 3  $\mu\text{m}$  이상 8  $\mu\text{m}$  이하 범위내일 수 있다.

[0066] 본 명세서에서, 용어 "원 상당 직경"은 일반적으로 현미경 관찰에 사용되는 "투영 면적 원 상당 직경"을 나타내며 그리고 결정 그레인의 투영 면적과 동일한 면적을 갖는 완전한 원형의 직경을 나타낸다. 본 발명에서, 원 상당 직경은 임의의 방법에 의하여 측정할 수 있다. 예를 들면 원 상당 직경은 편광 현미경 또는 주사 전자 현미경으로 촬영하여 얻은 압전 재료 표면의 화상을 화상 처리하여 구할 수 있다. 최적의 배율은 물체의 그레인 직경에 의존하여 변경되므로, 직경에 의존하여 광학 현미경 또는 전자 현미경을 적절하게 사용할 수 있다. 원 상당 직경은 재료의 표면 대신에 연마면 또는 단면의 화상으로부터 구할 수 있다.

[0067] 밀도

[0068] 본 발명의 압전 재료는 상대 밀도가 93% 이상 100% 이하일 수 있다. 93% 미만의 상대 밀도는 불충분한 압전 성질 및 기계 품질 계수를 제공할 수 있거나 또는 기계적 강도를 감소시킬 수 있다. 용어 "상대 밀도"는 압전 재료의 격자 상수 및 압전 재료의 구성 원소의 원자량으로부터 계산한 밀도 이론치에 대한 밀도 측정치의 비를 나타낸다. 격자 상수는 예를 들면 X선 회절 분석에 의하여 측정할 수 있다. 밀도는 예를 들면 아르키메데스의 방법에 의하여 측정할 수 있다.

[0069] 본 발명에 의한 압전 재료의 제조 방법을 기재할 것이다.

[0070] 원료

[0071] 본 발명에 의한 압전 재료는 임의의 방법에 의하여 생성할 수 있다. 압전 재료는 예를 들면 구성 원소를 함유하는 산화물, 탄산염, 질산염 또는 옥살산염의 고체 분말을 상압하에서 통상의 소결 방법에 의하여 생성할 수 있다. 원료는 금속 화합물, 예컨대 Ba 화합물, Ca 화합물, Ti 화합물, Zr 화합물, Mn 화합물 및 Mg 화합물로 이루어진다.

[0072] 사용 가능한 Ba 화합물의 예로는 산화바륨, 탄산바륨, 옥살산바륨, 아세트산바륨, 질산바륨, 티탄산바륨, 지르콘산바륨 및 지르콘산티탄산바륨을 들 수 있다. 이들 Ba 화합물은 시판중인 고순도 화합물(예, 순도 99.99% 이상)일 수 있다. 순도가 낮은 Ba 화합물은 다량의 Mg를 함유하며, 이는 본 발명의 압전 재료의 제조 불가를 야기할 수 있다.

[0073] Ca 화합물의 사용 가능한 예로는 산화칼슘, 탄산칼슘, 옥살산칼슘, 아세트산칼슘, 티탄산칼슘 및 지르콘산칼슘을 들 수 있다. 이들 Ca 화합물은 시판중인 고순도 화합물(예, 순도 99.99% 이상)일 수 있다. 순도가 낮은 Ca 화합물은 다량의 Mg를 함유하며, 이는 본 발명의 압전 재료의 제조 불가를 야기할 수 있다.

[0074] Ti 화합물의 사용 가능한 예로는 산화티탄, 티탄산바륨, 지르콘산티탄산바륨 및 티탄산칼슘을 들 수 있다.

[0075] Zr 화합물의 사용 가능한 예로는 산화지르코늄, 지르콘산바륨, 지르콘산티탄산바륨 및 지르콘산칼슘을 들 수 있다.

[0076] Mn 화합물의 사용 가능한 예로는 탄산망간, 산화망간, 이산화망간, 아세트산망간 및 사산화삼망간을 들 수 있다.

[0077] Mg 화합물의 사용 가능한 예로는 탄산마그네슘, 산화마그네슘, 수산화마그네슘, 과산화마그네슘 및 염화마그네슘을 들 수 있다.

[0078] 본 발명의 실시양태에 의한 압전 재료에서, B 사이트에서의 Ti 및 Zr의 몰량에 대한 A 사이트에서의 Ba 및 Ca의 몰량의 비를 나타내는 "a"는 임의의 원료를 사용하여 조절될 수 있다. 임의의 Ba 화합물, Ca 화합물, Ti 화합물 및 Zr 화합물을 사용하여 "a"를 조절하여 동일한 효과를 얻을 수 있다.

- [0079] 제립
- [0080] 압전 재료의 원료 분말은 임의의 방법에 의하여 제립화할 수 있다. 입경이 균일한 제립화된 분말을 산출하는 관점에서, 분무-건조를 사용할 수 있다. 제립에 사용되는 바인더의 사용 가능한 예로는 폴리비닐 알콜(PVA), 폴리비닐 부티랄(PVB) 및 아크릴 수지를 들 수 있다. 밀도가 더 높은 성형체를 제공하는 관점에서 바인더는 1 내지 10 중량부, 특히 2 내지 5 중량부의 양으로 사용한다.
- [0081] 소결
- [0082] 본 발명의 실시양태에 의한 압전 재료는 임의의 방법에 의하여 소결될 수 있다. 소결의 예로는 전기로 내에서 소결, 가스로 내에서의 소결, 전기 가열, 마이크로파 소결, 밀리미터파 소결 및 열간 등방압 프레스(HIP)를 들 수 있다. 전기로 및 가스로는 연속로 또는 배치로(batch furnaces)일 수 있다. 압전 재료의 소결은 임의의 온도에서 실시될 수 있으며, 각각의 화합물이 반응하게 되며 그리고 결정이 충분히 성장하게 되는 온도에서 실시될 수 있다. 그레인 직경이 1 내지 10  $\mu\text{m}$  범위내인 압전 재료의 그레인을 생성하는 관점에서, 소결 온도는 1,200 $^{\circ}\text{C}$  이상 1,550 $^{\circ}\text{C}$  이하, 예컨대 1,300 $^{\circ}\text{C}$  이상 1,480 $^{\circ}\text{C}$  이하일 수 있다.
- [0083] 그러한 온도 범위에서 소결된 압전 재료는 만족스러운 압전 성능을 나타낸다. 소결에 의하여 생성된 압전 재료의 성질을 안정하게 재현하기 위하여, 소결은 전술한 범위내의 일정한 온도에서 2 내지 48 시간 동안 실시된다. 소결, 예컨대 2단계 소결을 사용할 수 있기는 하나, 생산성면에서 온도의 급격한 변화는 피하여야만 한다. 연마 가공후 압전 재료는 1,000 $^{\circ}\text{C}$  이상의 온도에서 열-처리될 수 있다. 기계적 연마는 압전 재료의 내부에서 잔류 응력을 생성한다. 1,000 $^{\circ}\text{C}$  이상에서의 열 처리는 잔류 응력을 완화시켜 압전 재료의 압전 성질을 추가로 향상시킨다. 열 처리는 또한 그레인 경계에서 석출되는 원료 분말, 예컨대 탄산마를 배제시키는 효과를 갖는다. 열 처리는 임의의 시간, 예컨대 1 시간 이상 동안 실시할 수 있다.
- [0084] 압전 소자
- [0085] 본 발명의 압전 소자를 기재할 것이다.
- [0086] 도 1은 본 발명의 압전 소자 구성의 실시양태를 예시하는 개략도이다. 본 발명에 의한 압전 소자는 적어도 제1의 전극(1), 압전 재료 유닛(2) 및 제2의 전극(3)을 포함한다. 압전 재료 유닛(2)은 본 발명의 압전 재료이다.
- [0087] 본 발명에 의한 압전 재료의 압전 성질은 적어도 제1의 전극 및 제2의 전극을 갖는 압전 소자로 생성하여 평가할 수 있다. 제1의 및 제2의 전극은 각각 두께가 약 5 nm 내지 10  $\mu\text{m}$ 인 도전층이다. 전극은 압전 소자에 일반적으로 사용되는 임의의 물질로 이루어질 수 있다. 물질의 예로는 금속, 예컨대 Ti, Pt, Ta, Ir, Sr, In, Sn, Au, Al, Fe, Cr, Ni, Pd, Ag 및 Cu; 및 그의 화합물을 들 수 있다.
- [0088] 제1의 및 제2의 전극은 각각 임의의 이들 물질로 이루어질 수 있거나 또는 각각 이들 물질 중 2종 이상으로 이루어진 다중층일 수 있다. 제1의 및 제2의 전극은 상이한 물질로 이루어질 수 있다.
- [0089] 제1의 및 제2의 전극은 임의의 방법에 의하여 생성될 수 있으며, 예를 들면 금속 페이스트의 소성, 스퍼터링 또는 증착에 의하여 형성될 수 있다. 제1의 및 제2의 전극은 각각 소정의 형상으로 패턴 형성될 수 있다.
- [0090] 분극
- [0091] 압전 소자에서, 분극축은 단일방향으로 정렬될 수 있다. 단일방향으로 정렬된 분극축은 압전 소자의 압전 상수를 증가시킨다.
- [0092] 압전 소자는 임의의 방법에 의하여 분극화될 수 있다. 분극 처리는 대기중에서 또는 실리콘 오일 중에서 실시될 수 있다. 분극은 60 $^{\circ}\text{C}$  내지 150 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 실시될 수 있다. 분극에 최적의 조건은 소자를 구성하는 압전 재료의 조성에 의존하여 분극에 최적의 조건이 약간 변경된다. 분극 처리에 인가되는 전계는 800 V/mm 내지 2.0 kV/mm일 수 있다.
- [0093] 공진-반공진 방법
- [0094] 압전 소자의 압전 상수 및 기계 품질 계수는 시판중인 임피던스 분석기로 측정된 공진 주파수 및 반공진 주파수로부터 전자 정보 기술 산업 협회 규격(Electronic Materials Manufacturers Association Standard)(JEITA EM-4501)에 기초한 계산에 의하여 구할 수 있다. 이하에서, 이러한 방법을 공진-반공진 방법으로 지칭한다.
- [0095] 적층 압전 소자

- [0096] 본 발명의 적층 압전 소자를 기재할 것이다.
- [0097] 본 발명에 의한 적층 압전 소자는 적어도 교호 적층된 압전 재료층 및 내부 전극, 제1의 전극 및 제2의 전극으로 이루어진 적층체를 포함한다. 압전 재료층은 압전 재료로 이루어진다.
- [0098] 도 2의 (a) 및 (b)는 본 발명에 적층 압전 소자 구성의 실시양태를 예시하는 단면 개략도이다. 본 발명에 의한 적층 압전 소자는 재료층(54) 및 내부 전극(55)을 포함하는 전극층으로 이루어진다. 그래서, 이들은 교호 적층되며 그리고 압전 재료층(54)은 본 발명의 압전 재료로 이루어진다. 전극층은 내부 전극(55) 이외에 외부 전극, 예컨대 제1의 전극(51) 및 제2의 전극(53)을 포함할 수 있다.
- [0099] 도 2의 (a)는 본 발명에 적층 압전 소자의 구성을 도시하며, 여기서 2개의 압전 재료층(54) 및 1개의 내부 전극(55)이 교호 적층된 적층체는 제1의 전극(51) 및 제2의 전극(53)의 사이에 배치된다. 압전 재료층 및 내부 전극의 수는 제한되지는 않았다. 도 2의 (b)에 도시한 바와 같이, 본 발명에 적층 압전 소자는 압전 재료층 및 내부 전극의 수를 증가시킬 수 있다. 도 2의 (b)에 도시한 적층 압전 소자에서, 교호 적층된 9개의 압전 재료층(504) 및 8개의 내부 전극(505)(505a 또는 505b)으로 이루어진 적층체는 제1의 전극(501) 및 제2의 전극(503) 사이에 배치된다. 적층 압전 소자는 교호 배치된 내부 전극을 단락시키기 위한 외부 전극(506a) 및 외부 전극(506b)을 포함한다.
- [0100] 내부 전극(55, 505) 및 외부 전극(506a, 506b)의 크기 및 형상은 반드시 압전 재료층(54, 504)과 동일할 필요는 없으며, 2개 이상의 부분으로 분할될 수 있다.
- [0101] 내부 전극(55, 505), 외부 전극(506a, 506b), 제1의 전극(51, 501) 및 제2의 전극(53, 503)은 각각 두께가 약 5 nm 내지 10  $\mu$ m인 도전층이며, 압전 소자에 일반적으로 사용되는 임의의 재료로 이루어질 수 있다. 재료의 예로는 금속, 예컨대 Ti, Pt, Ta, Ir, Sr, In, Sn, Au, Al, Fe, Cr, Ni, Pd, Ag 및 Cu; 및 그의 화합물을 들 수 있다. 내부 전극(55, 505) 및 외부 전극(506a, 506b)은 각각 이들 물질 중 임의의 1개 또는 이들 물질 중 2개 이상의 혼합물 또는 합금일 수 있거나 또는, 각각 이들 물질 중 2개 이상으로 이루어진 다중층일 수 있다. 이들 전극의 2개 이상은 상이한 물질로 이루어질 수 있다. 내부 전극(55, 505)은 Ag 및 Pd를 함유하며 그리고 Pd의 함유량 M2에 대한 Ag의 함유량 M1의 중량비  $M1/M2$ 는  $0.25 \leq M1/M2 \leq 4.0$ , 바람직하게는  $0.3 \leq M1/M2 \leq 3.0$ 이어야 한다. 중량비  $M1/M2$ 가 0.25 미만인 것은 내부 전극의 소결 온도를 증가시키는 것이 어렵지 않은 반면, 중량비  $M1/M2$ 가 4.0보다 큰 것은 내부 전극이 섬과 같이 되어 면내 불균일을 야기하는 것이 불리하다. 저렴한 전극 재료의 관점에서, 내부 전극(55, 505)은 Ni 및 Cu 중 하나를 함유하여야만 한다. 내부 전극(55, 505)이 Ni 및 Cu 중 하나 이상을 함유하는 경우, 본 발명의 적층 압전 소자는 환원 대기중에서 소성시켜야만 한다.
- [0102] 도 2의 (b)에 도시한 바와 같이, 내부 전극(505)을 포함하는 복수의 전극은 구동 전압의 상을 조절하기 위하여 서로 단락될 수 있다. 예를 들면 내부 전극(505a) 및 제1의 전극(501)은 외부 전극(506a)과 단락될 수 있다. 내부 전극(505b) 및 제2의 전극(503)은 외부 전극(506b)과 단락될 수 있다. 내부 전극(505a) 및 내부 전극(505b)은 교호 배치될 수 있다. 전극 사이의 단락의 형태는 구체적으로 한정되지는 않는다. 단락을 위한 전극 또는 배선은 적층 압전 소자의 측면에 배치할 수 있다. 대안으로, 전극은 압전 재료층(504)을 관통하도록 형성된 관통공의 내부에 배치된 도전 물질로 단락될 수 있다.
- [0103] 본 발명에 의한 적층 압전 소자는 임의의 방법에 의하여 생성될 수 있다. 적층 압전 소자의 제조 방법의 예를 기재할 것이다. 방법은 적어도 Ba, Ca, Ti, Zr, Mn 및 Mg를 함유하는 금속 화합물 분체를 분산시켜 슬러리를 생성하는 단계 (A); 베이스 물질에 슬러리를 배치하여 압분체를 생성하는 단계 (B); 압분체에 전극을 형성하는 단계 (C); 및 전극이 제공된 압분체를 소결시켜 적층 압전 소자를 형성하는 단계 (D)를 포함한다.
- [0104] 본 명세서에서, 용어 "분체"는 고체 그레인의 집합체를 의미하고자 하며, Ba, Ca, Ti, Zr, Mn 및 Mg를 함유하는 그레인의 집합체일 수 있거나 또는 임의의 원소를 함유하는 상이한 유형의 그레인의 집합체일 수 있다.
- [0105] 단계 (A)
- [0106] 단계 (A)에서 금속 화합물 분체의 예로는 Ba 화합물, Ca 화합물, Ti 화합물, Zr 화합물, Mn 화합물 및 Mg 화합물을 들 수 있다.
- [0107] 단계 (A)에서 슬러리의 예시의 제조 방법을 기재할 것이다. 금속 화합물 분체를 분체 중량의 1.6 내지 1.7 배의 양으로 용매와 혼합한다. 용매는 예를 들면 톨루엔, 에탄올, 톨루엔과 에탄올의 용매 혼합물, n-부틸 아세테이트 또는 물일 수 있다. 혼합물은 볼밀을 사용하여 24 시간 동안 혼합한 후, 이에 바인더 및 가소제를 첨가한다. 바인더의 예로는 폴리비닐 알콜(PVA), 폴리비닐 부티랄(PVB) 및 아크릴 수지를 들 수 있다. 바인더로서



PVB를 사용하는 경우, 용매(S) 대 PVB의 중량비는 예를 들면 88:12(S:PVB)가 되도록 PVB를 계량한다. 가소제의 예로는 디옥틸 세바케이트(DOS), 디옥틸 프탈레이트(DOP) 및 디부틸 프탈레이트(DBP)를 들 수 있다. 디부틸 프탈레이트를 가소제로서 사용하는 경우, 가소제는 바인더와 동일한 양으로 계량한다. 다시, 혼합물을 볼밀내에서 밤새 혼합하고, 용매 및 바인더의 양은 슬러리의 점도가 300 내지 500 mPa·s가 되도록 조절한다.

[0108] 단계 (B)

[0109] 단계 (B)에서의 압분체는 시트형의 금속 화합물 분체, 바인더 및 가소제의 혼합물이다. 단계 (B)에서의 압분체는 예를 들면 시트 성형에 의하여 생성될 수 있다. 시트 성형은 예를 들면 닥터 블레이드 방법에 의하여 실시될 수 있다. 닥터 블레이드 방법에서, 시트 형태의 성형체는 닥터 블레이드를 사용하여 슬러리를 베이스 물질에 도포하고 그리고 슬러리를 건조시켜 형성한다.

[0110] 베이스 물질로서, 예를 들면 PET 막을 사용할 수 있다. 압분체는 PET 막의 슬러리가 도포된 면을 불소로 피복하여 PET 막으로부터 박리가 용이할 수 있다. 건조는 자연 건조 또는 열풍 건조일 수 있다. 성형체는 임의의 두께를 가질 수 있으며 그리고 적층 압전 소자의 두께에 의존하여 조절할 수 있다. 예를 들면 슬러리의 점도를 증가시켜 성형체의 두께를 증가시킬 수 있다.

[0111] 단계 (C)

[0112] 단계 (C)에서, 전극, 즉 내부 전극(505) 및 외부 전극(506a, 506b)은 임의의 방법에 의하여 생성될 수 있으며, 예를 들면 금속 페이스트의 소성 또는 스퍼터링, 증착 또는 인쇄에 의하여 형성될 수 있다. 구동 전압을 감소시키기 위하여, 압전 재료층(504)의 두께 및 피치 간격을 감소시킬 수 있다. 그러한 경우에서, 압전 재료층(504)의 전구체 및 내부 전극(505a, 505b)을 포함하는 적층체를 형성한 후, 압전 재료층 및 내부 전극을 동시에 소성시키기 위하여 적층체를 소성시킨다. 그러한 경우에서, 소결 압전 재료층(504)의 소결에 필수적인 온도에서 형상의 변화 또는 도전성의 저하를 야기하지 않도록 내부 전극을 위한 물질이 요구된다.

[0113] Pt 또는 그의 합금에 비하여 저렴하며 그리고 융점이 더 낮은 금속, 예컨대 Ag, Pd, Au, Cu 또는 Ni를 내부 전극(505a, 505b) 및 외부 전극(506a, 506b)에 사용할 수 있다. 외부 전극(506a, 506b)은 적층체의 소성후 제공될 수 있다. 그러한 경우에서, Ag, Pd, Cu 및 Ni 이외에, Al 또는 탄소계 전극 물질을 사용할 수 있다.

[0114] 전극은 스크린 인쇄에 의하여 형성될 수 있다. 스크린 인쇄에서, 스크린 인쇄판을 베이스 물질에 배치된 압분체에 배치되며, 금속 페이스트를 스파츨라(spatula)로 스크린 인쇄판을 통하여 압분체에 도포한다. 스크린 인쇄판은 스크린 메쉬가 적어도 부분적으로 제공된다. 그 결과, 스크린 메쉬 부분에서의 금속 페이스트를 압분체에 도포한다. 금속 페이스트를 사용하여 압분체에 패턴을 형성하여 패턴을 스크린 메쉬에 전사시켜 스크린 인쇄판의 스크린 메쉬에 패턴을 제공할 수 있다.

[0115] 단계 (C)에서 전극을 형성한 후, 성형체를 베이스 물질로부터 탈리시킨다. 성형체 또는 적층된 복수의 성형체를 압착시킨다. 압착의 예로는 1축 가압 성형, 냉간 정수압 가공 및 온간 정수압 가공을 들 수 있다. 온간 정수압 가공은 등방적으로 균일한 압력을 가할 수 있다. 압착 중에 바인더의 유리 전이 온도 부근에서 온도를 승온시키는 것은 양호한 압착을 달성할 수 있다. 복수의 압분체를 적층시키고, 이들을 압착시킴으로써 소정의 두께를 얻을 수 있다. 예를 들면 10 내지 100개의 압분체를 적층시키고, 적층 방향으로 50℃ 내지 80℃에서 10 초 내지 10 분 동안 10 내지 60 MPa의 압력을 가하여 열압착시켜 압분체를 적층시킬 수 있다. 정렬 마크를 전극에 배치하고 그리고 압분체의 정렬을 마크로 조절하여 복수의 압분체를 정확하게 적층시킬 수 있다. 압분체는 또한 위치 결정용 관통공을 성형체에 제공하여 정확하게 적층시킬 수 있다.

[0116] 단계 (D)

[0117] 단계 (D)에서, 성형체의 소결은 임의의 온도에서 실시할 수 있으며, 그리고 각각의 화합물이 반응하여 결정이 충분히 성장하도록 하는 온도에서 실시될 수 있다. 예를 들면 세라믹 그래인 직경을 1 내지 10  $\mu\text{m}$ 의 범위내에서 조절하는 측면에서 소결 온도는 1,200℃ 이상 1,550℃ 이하, 예컨대 1,300℃ 이상 1,480℃ 이하이다. 그러한 온도 범위내에서 소결된 적층 압전 소자는 만족스러운 압전 성능을 나타낸다.

[0118] Ni로 주로 이루어진 재료를 단계 (C)에서 전극으로서 사용할 경우, 단계 (D)는 대기중 소성을 가능케 하는 노 내에서 실시되어야 한다. 성형체는 200℃ 내지 600℃의 온도에서 공기 대기내에서 연소되어 바인더를 제거한 후, 1,200℃ 내지 1,550℃의 온도에서 환원 대기내에서 소결된다. 본원에서, 환원 대기는 주로 수소(H<sub>2</sub>) 및 질소(N<sub>2</sub>)로 이루어진 기체 혼합물의 대기이다. 수소 및 질소의 부피 비율(H<sub>2</sub>:N<sub>2</sub>)은 1:99 내지 10:90일 수 있다.

기체 혼합물은 산소를 함유할 수 있다. 산소 농도는  $10^{-12}$  Pa 이상  $10^{-4}$  Pa 이하, 예컨대  $10^{-8}$  Pa 이상  $10^{-5}$  Pa 이하이다. 산소 농도는 지르코니아형 산소 분석기를 사용하여 측정할 수 있다. Ni 전극의 사용은 본 발명에 적층 압전 소자를 저렴하게 생성되도록 한다. 환원 대기내에서의 소성후, 예를 들면 온도를 600℃로 감소시키고, 산화는 공기 대기(산소 대기)내에서 실시하여야만 한다. 그후, 소결된 성형체를 소성로로부터 꺼내고, 내부 전극의 단부가 노출된 소체의 측면에 도전성 페이스트를 도포한 후 건조시켜 외부 전극을 형성한다.

[0119] 액체 토출 헤드

[0120] 본 발명의 액체 토출 헤드를 기재하고자 한다.

[0121] 본 발명에 의한 액체 토출 헤드는 적어도 압전 소자 또는 적층 압전 소자를 포함하는 진동 유닛을 갖는 액체 챔버 및 액체 챔버와 연통하는 토출구를 포함한다.

[0122] 도 3의 (a) 및 (b)는 본 발명의 액체 토출 헤드 구성의 실시양태를 예시하는 개략도이다. 도 3의 (a) 및 (b)에 도시한 바와 같이, 본 발명의 액체 토출 헤드는 본 발명의 압전 소자(101)를 포함한다. 압전 소자(101)는 적어도 제1의 전극(1011), 압전 재료(1012) 및 제2의 전극(1013)을 포함한다. 압전 재료(1012)는 도 3의 (b)에 도시한 바와 같이 임의로 패턴을 형성한다.

[0123] 도 3의 (b)는 액체 토출 헤드의 개략도이다. 액체 토출 헤드는 토출구(105), 개별 액체 챔버(102), 개별 액체 챔버(102)를 해당 토출구(105)에 연결시키는 연통공(106), 액체 챔버 격벽(104), 공통 액체 챔버(107), 진동판(103) 및 압전 소자(101)를 포함한다. 도면에 도시된 압전 소자(101)는 각각 직사각형 형상을 갖지만, 임의의 형상, 예컨대 타원형, 원형 또는 평행사변형일 수 있다. 일반적으로, 압전 재료(1012)는 개별 액체 챔버(102)의 형상을 따르는 형상을 갖는다.

[0124] 본 발명의 액체 토출 헤드내에서 압전 소자(101)의 부근은 도 3의 (a)를 참조하여 상세하게 기재할 것이다. 도 3의 (a)는 폭 방향으로 도 3의 (b)에 도시된 압전 소자의 단면이다. 압전 소자(101)의 단면은 직사각형이지만, 사다리꼴 또는 역사다리꼴일 수 있다.

[0125] 도면에서, 제1의 전극(1011)은 하부 전극으로서 사용되며 그리고 제2의 전극(1013)은 상부 전극으로서 사용된다. 제1의 전극(1011) 및 제2의 전극(1013)의 정렬은 이에 한정되지 않는다. 예를 들면 제1의 전극(1011)은 하부 전극 또는 상부 전극으로서 사용될 수 있다. 마찬가지로, 제2의 전극(1013)은 상부 전극 또는 하부 전극으로서 사용될 수 있다. 게다가, 완충층(108)은 진동판(103) 및 하부 전극 사이에 배치될 수 있다. 이와 같은 명칭에서의 차이는 디바이스의 제조 방법에서의 차이로 인한 것이며, 이들 모두는 본 발명의 효과를 제공할 수 있다.

[0126] 액체 토출 헤드에서, 진동판(103)은 압전 재료(1012)의 팽창 및 수축에 의하여 위 그리고 아래로 진동하며, 개별 액체 챔버(102)내에서 액체에 압력을 가한다. 그 결과, 토출구(105)로부터 액체를 토출시킨다. 본 발명의 액체 토출 헤드는 프린터에 사용될 수 있거나 또는 전자 디바이스의 제조에 사용될 수 있다.

[0127] 진동판(103)은 두께가 1.0  $\mu\text{m}$  이상 15  $\mu\text{m}$  이하, 예컨대 1.5  $\mu\text{m}$  이상 8  $\mu\text{m}$  이하일 수 있다. 진동판은 임의의 소재로 이루어질 수 있다. 예를 들면 진동판은 Si로 이루어질 수 있으며, 진동판의 Si는 붕소 또는 인으로 도핑될 수 있다. 게다가, 진동판 위의 완충층 또는 전극층은 진동판의 일부가 될 수 있다. 완충층(108)은 두께가 5 nm 이상 300 nm 이하, 예컨대 10 nm 이상 200 nm 이하일 수 있다. 토출구(105)는 원 상당 직경으로서 5  $\mu\text{m}$  이상 40  $\mu\text{m}$  이하의 크기를 갖는다. 토출구(105)의 형상은 원형 또는 별모양, 사각형 또는 삼각형 형상일 수 있다.

[0128] 액체 토출 디바이스

[0129] 본 발명의 액체 토출 디바이스를 기재할 것이다. 본 발명의 액체 토출 디바이스는 전사물을 위한 지지 유닛 및 액체 토출 헤드를 포함한다.

[0130] 도 4 및 도 5에 도시된 잉크젯 기록 장치는 본 발명의 액체 토출 디바이스의 일례이다. 도 5는 외장(882로부터 885 및 887)이 제거된 상태로 도 4에 도시된 액체 토출 디바이스(잉크젯 기록 장치)(881)를 도시한다. 잉크젯 기록 장치(881)는 디바이스 본체(896)에 전사물로서 기록지를 자동 급송하기 위한 자동 급송부(897)를 포함한다. 게다가, 잉크젯 기록 장치(881)는 자동 급송부(897)로부터 공급된 기록지를 소정 기록 위치로 이송한 후, 기록 위치로부터 토출구(898)로 기록지를 이송하기 위한, 전사물용 지지 유닛인 이송 유닛(899); 기록 위치로 이송된 기록지에 기록을 실시하기 위한 기록부(891); 및 기록부(891)에 회복 처리를 실시하기 위한 회복

부(890)를 포함한다. 본 발명의 액체 토출 헤드를 수용하고 그리고 레일의 위에서 왕복 동작으로 이동하는 카트리지(892)가 기록부(891)에 제공된다.

[0131] 상기 잉크젯 기록 장치에서, 컴퓨터로부터 송출된 전기 신호에 따라 카트리지(892)가 레일 위에서 슬라이딩되며, 압전 재료를 배치한 전극에 구동 전압을 인가하여 압전 재료가 변위된다. 압전 재료의 변위에 의하여 도 3의 (b)에 도시한 진동판(103)을 경유하여 개별 액체 챔버(102)에 가압되고, 그리하여 잉크가 토출구(105)로부터 토출되어 프린팅이 실시된다.

[0132] 본 발명의 액체 토출 디바이스에서, 액체를 고속으로 균일하게 토출시키며 그리고 디바이스의 크기를 감소시킬 수 있다.

[0133] 액체 토출 디바이스의 상기 기재된 예는 프린터이지만, 본 발명의 액체 토출 디바이스는 잉크젯 기록 장치, 예컨대 팩스기, 복합기 또는 복사기뿐 아니라, 산업용 액체 토출 디바이스로서 사용될 수 있다. 게다가, 사용자는 목적에 따라 소정의 전사물을 선택할 수 있다. 부수적으로, 지지 유닛으로서 스테이지에 배치된 전사물에 대하여 액체 토출 헤드가 이동되는 구조를 사용할 수 있다.

#### [0134] 초음파 모터

[0135] 본 발명의 초음파 모터를 기재할 것이다. 본 발명의 초음파 모터는 적어도 압전 소자 또는 적층 압전 소자를 포함하는 진동체 및, 진동체와 접촉하는 이동체를 포함한다.

[0136] 도 6의 (a) 및 (b)는 본 발명의 초음파 모터의 구성의 실시양태를 예시하는 개략도이다. 도 6의 (a)는 본 발명의 압전 소자가 단일판인 초음파 모터를 도시한다. 초음파 모터는 진동자(201), 스프링(도시하지 않음)에 의한 가압력에 의하여 진동자(201)의 슬라이딩면과 접촉하는 회전자(202) 및, 회전자(202)와 일체형으로 배치된 출력축(203)을 포함한다. 진동자(201)는 금속 탄성 링(2011), 본 발명의 압전 소자(2012) 및, 압전 소자(2012)를 탄성 링(2011)에 접촉시키기 위한 유기 접착제(예, 에폭시 또는 시아노아크릴레이트 접착제)(2013)로 이루어진다. 본 발명의 압전 소자(2012)는 제1의 전극, 제2의 전극(둘다 도시하지 않음) 및 이들 사이에 배치된 압전 재료로 이루어진다.

[0137] 본 발명의 압전 소자에 위상이 홀수  $\times \pi/2$ 배 상이한 2상의 교류 전압을 인가할 때, 진동자(201)에는 굴곡 진행파가 생성되며, 진동자(201)의 슬라이딩면에서의 각 점은 타원 이동으로 운동한다. 진동자(201)의 슬라이딩면에 회전자(202)가 압접될 경우 진동자(201)로부터의 마찰력을 수용하여 굴곡 진행파에 역방향으로 회전한다. 피구동체(도시하지 않음)는 출력축(203)에 연결되며, 회전자(202)의 회전력에 의하여 구동된다.

[0138] 전압이 인가되는 압전 재료는 압전 횡 효과에 의하여 팽창 및 수축한다. 탄성 물질, 예컨대 금속이 압전 소자와 접촉시, 탄성 물질은 압전 재료의 팽창 및 수축에 의하여 굴곡된다. 본원에 기재된 초음파 모터는 이러한 원리를 이용한다.

[0139] 도 6의 (b)는 적층 구조를 갖는 압전 소자를 포함하는 초음파 모터의 일례를 도시한다. 진동자(204)는 원통형 금속 탄성체(2041) 및, 탄성체 사이에 배치된 적층 압전 소자(2042)로 이루어진다. 적층 압전 소자(2042)는 복수의 적층된 압전 재료(도시하지 않음)로 이루어지며, 적층된 압전 재료의 외부면 위의 제1의 및 제2의 전극 및, 적층된 압전 재료 사이의 내부 전극을 포함한다. 금속 탄성체(2041)는 볼트로 서로 연결되어 이들 사이의 적층 압전 소자(2042)를 고정시켜 진동자(204)를 형성한다.

[0140] 적층 압전 소자(2042)에 위상이 상이한 교류 전압을 인가시, 진동자(204)는 서로에 대하여 직교하는 2개의 진동을 생성한다. 2개의 진동은 합성되어 진동자(204)의 선단부를 구동시키기 위한 원형 진동을 생성한다. 진동자(204)의 상부에는 수축된 원주형 그루브가 제공되어 구동을 위한 진동을 확대시킨다.

[0141] 회전자(205)는 가압 스프링(206)에 의하여 진동자(204)와 가압 접촉되어 구동을 위한 마찰력을 생성한다. 회전자(205)는 베어링에 의하여 회전 가능하게 지지된다.

#### [0142] 광학 기기

[0143] 본 발명의 광학 기기를 기재할 것이다. 본 발명의 광학 기기는 구동 유닛에 초음파 모터를 포함한다.

[0144] 도 7의 (a) 및 (b)는 본 발명의 촬상 디바이스의 실시양태로서 일안 반사형 카메라의 교환 가능한 렌즈통의 주요 단면도이다. 도 8은 본 발명의 촬상 디바이스의 실시양태로서 일안 반사형 카메라의 교환 가능한 렌즈통의 확대도이다. 카메라의 착탈 가능한 마운트(711)에 고정통(712), 직진 안내통(713) 및 전방 렌즈통(714)이 고정된다. 이들 통은 교환 가능한 렌즈통의 고정 부재이다.

- [0145] 직진 안내통(713)은 포커스 렌즈(702)용 직진 안내 그루브(713a)가 광축 방향으로 제공된다. 직경 방향으로 외측으로 돌출되어 있는 캠 볼러(717a 및 717b)가 축 스크류(718)에 의하여 포커스 렌즈(702)를 지지하는 후방 렌즈통(716)에 고정된다. 캠 볼러(717a)는 직진 안내 그루브(713a)에 끼운다.
- [0146] 캠 링(715)은 직진 안내통(713)의 내부 원주에 회전 가능하게 끼운다. 직진 안내통(713) 및 캠 링(715) 사이의 상대적 이동은 직진 안내통(713)의 원주 그루브(713b)에서 캠 링(715)에 고정된 볼러(719)에 의하여 광학축 방향으로 제한된다. 캠 링(715)에는 포커스 렌즈(702)용 캠 그루브(715a)가 제공되며 그리고 캠 볼러(717b)는 또한 캠 그루브(715a)에 끼운다.
- [0147] 고정통(712)의 외부 원주측에는 볼 레이스(727)에 의하여 고정통(712)에 대하여 고정된 위치에서 회전 가능하게 지지되도록 회전 전달 링(720)이 배치된다. 회전 전달 링(720)은 회전 전달 링(720)으로부터 방사상 연장된 축(720f)을 가지며, 구동 볼러(722)는 축(720f)에 의하여 회전 가능하게 지지된다. 구동 볼러(722)의 대직경 부분(722a)은 수동 포커스 링(724)의 마운트측 단면(724b)과 접촉된다. 구동 볼러(722)의 소직경 부분(722b)은 접합 부재(729)와 접촉한다. 6개의 구동 볼러(722)는 등간격으로 회전 전달 링(720)의 외부 원주에 배치되며, 각각의 구동 볼러는 상기 기재된 바와 같이 배치된다.
- [0148] 저 마찰 시트(와셔 부재)(733)는 고정통(712)의 마운트측 단면(712a) 및 수동 포커스 링(724)의 전측 단면(724a) 사이에서 지지되도록 수동 포커스 링(724)의 내경 부분에 배치된다. 저 마찰 시트(733)의 외경 표면은 고리 형상이며, 수동 포커스 링(724)의 내경 부분(724c)에 끼우며, 수동 포커스 링(724)의 내경 부분(724c)은 고정통(712)의 외경 부분(712b)에 끼운다. 저 마찰 시트(733)는 광학축 주위에서 고정통(712)에 대하여 수동 포커스 링(724)을 상대적으로 회전시키기 위한 회전 링 메커니즘에서 마찰을 감소시킨다.
- [0149] 구동 볼러(722)의 대직경 부분(722a) 및 수동 포커스 링의 마운트측 단면(724b)은 렌즈의 전방을 향하여 초음파 모터(725)를 누르기 위한 파 와셔(wave washer; 726)의 힘에 의하여 인가된 압력에 의하여 서로 접촉된다. 유사하게, 구동 볼러(722)의 소직경 부분(722b) 및 접합 부재(729)는 렌즈의 전방을 향하여 초음파 모터(725)를 누르기 위한 파 와셔(726)의 힘에 의하여 적절한 압력에 의하여 서로 접촉된다. 파 와셔(726)는 고정통(712)에 베이어넷(bayonet) 연결된 와셔(732)에 의하여 마운트 방향을 향한 이동을 제한한다. 파 와셔(726)에 의하여 생성된 스프링 힘(부세력)은 초음파 모터(725) 및 추가로 구동 볼러(722)에 전달되어 또한 고정통(712)의 마운트측 단면(712a)에 대한 수동 포커스 링(724)의 누르는 힘으로서 작용한다. 즉, 수동 포커스 링(724)은 저 마찰 시트(733)를 경유하여 고정통(712)의 마운트측 단면(712a)에 누르도록 투입된다.
- [0150] 그 결과, 제어부(도시하지 않음)에 의하여 고정통(712)에 대하여 회전하도록 초음파 모터(725)를 구동시킬 때, 접합 부재(729)는 구동 볼러(722)의 소직경 부분(722b)과 마찰 접촉되므로, 구동 볼러(722)는 축(720f)의 돌레에서 회전한다. 축(720f)의 돌레에서 구동 볼러(722)의 회전은 광학축의 주위에서 회전 전달 링(720)을 회전시킨다(오토포커스 동작).
- [0151] 수동 조작 입력 유닛(도시하지 않음)으로부터 수동 포커스 링(724)에 광학축 주위에서의 회전력을 가할 때, 수동 포커스 링(724)의 마운트측 단면(724b)은 구동 볼러(722)의 대직경 부분(722a)과 가압 접촉된다. 그 결과, 구동 볼러(722)는 마찰력에 의하여 축(720f) 주위에서 회전한다. 축(720f) 주위에서 구동 볼러(722)의 대직경 부분(722a)의 회전은 광학축 주위에서의 회전 전달 링(720)을 회전시킨다. 이러한 경우에서, 회전자(725c) 및 고정자(725b)의 마찰 유지력은 초음파 모터(725)가 회전되는 것을 방지한다(수동 포커스 작동).
- [0152] 회전 전달 링(720)에는 서로 대향하는 위치에서 2개의 포커스 키(728)가 제공된다. 포커스 키(728)는 캠 링(715)의 선단에 형성된 새김눈(715b)에 끼운다. 그리하여, 오토포커스 동작 또는 수동 포커스 동작에 의하여 광학축 주위에서 회전 전달 링(720)의 회전은 포커스 키(728)를 경유하여 캠 링(715)에 전달되어 광학축 주위에서 캠 링(715)을 회전시킨다. 그 결과, 캠 볼러(717a) 및 직진 안내 그루브(713a)의 회전에 의하여 제한되는 후방 렌즈통(716)은 캠 볼러(717b)에 의하여 캠 링(715)의 캠 그루브(715a)를 따라 이동한다. 그래서, 포커스 렌즈(702)가 구동되어 포커스 동작을 수행한다.
- [0153] 여기서, 일안 반사형 카메라의 교환 가능한 렌즈통이 본 발명의 광학 기기의 일례로서 기재하였다. 본 발명은 카메라의 유형과 상관 없이 구동 유닛에 초음파 모터를 갖는 임의의 광학 기기, 예컨대 콤팩트 카메라 또는 전자 스틸 카메라에 적용 가능하다.
- [0154] 진동 디바이스 및 더스트-제거 디바이스
- [0155] 예를 들면 입자, 분체 또는 액체를 이송 또는 제거하기 위한 진동 디바이스는 전자 기기에 널리 사용된다.



- [0156] 본 발명의 압전 재료를 포함하는 더스트-제거 디바이스를 본 발명의 진동 디바이스의 일례로서 기재할 것이다. 본 발명에 의한 진동 디바이스는 압전 소자 또는 적층 압전 소자를 포함하는 진동판이 제공된 진동체를 포함한다. 본 발명에 의한 더스트-제거 디바이스는 적어도 진동 유닛내에 진동 디바이스를 포함한다.
- [0157] 도 9의 (a) 및 (b)는 본 발명의 진동 디바이스를 더스트-제거 디바이스로서 사용할 때의 실시양태를 예시하는 개략도이다. 더스트-제거 디바이스(310)는 또한 진동 디바이스로서 사용될 수 있으며, 판형 압전 소자(330) 및 진동판(320)로 이루어진다. 압전 소자(330)는 본 발명의 적층 압전 소자일 수 있다. 진동판(320)은 임의의 소재로 이루어질 수 있다. 더스트-제거 디바이스(310)를 광학 디바이스에 사용하는 경우, 투명 재료 또는 광 반사성 재료를 진동판(320)으로서 사용할 수 있다.
- [0158] 도 10의 (a) 내지 (c)는 도 9의 (a) 및 (b)에 도시한 압전 소자(330)의 구성을 예시하는 개략도이다. 도 10의 (a) 및 (c)는 압전 소자(330)의 전면 및 후면의 구조를 예시하며, 도 10의 (b)는 측면의 구조를 예시한다. 도 9의 (a) 및 (b) 및 도 10에 예시한 바와 같이, 압전 소자(330)는 압전 재료(331), 제1의 전극(332) 및 제2의 전극(333)로 이루어진다. 제1의 전극(332) 및 제2의 전극(333)은 서로 대향하도록 판형 압전 재료(331)의 표면에 각각 정렬된다. 도 9의 (a) 및 (b)에 도시된 압전 소자에서와 같이, 압전 소자(330)는 본 발명에 적층 압전 소자일 수 있다. 그러한 경우에서, 압전 재료(331)는 압전 재료층 및 내부 전극이 교호 정렬된 구조를 가지며, 내부 전극은 제1의 전극(332) 또는 제2의 전극(333)과 교호 단락되어 위상이 상이한 압전 재료의 각각의 층에 구동 파형을 생성한다. 도 10의 (c)에 도시된 압전 소자(330)의 제1의 전극(332)의 면은 제1의 전극면(336)이 되며, 도 10의 (a)에 도시한 압전 소자(330)의 제2의 전극(333)의 면은 제2의 전극면(337)이 된다.
- [0159] 여기서, 본 발명에서의 전극면은 전극이 배치된 압전 소자의 면을 나타낸다. 예를 들면 도 10의 (a) 내지 (c)에 도시한 바와 같이, 제1의 전극(332)은 제2의 전극면(337)에 돌아서 들어간다.
- [0160] 도 9의 (a) 및 (b)에 도시한 바와 같이, 압전 소자(330)의 제1의 전극면(336)은 진동판(320)의 판면에 고정된다. 압전 소자(330)를 구동시켜 압전 소자(330) 및 진동판(320) 사이에서 응력을 발생시키고, 진동판내에서 면외 진동을 생성한다. 본 발명의 더스트-제거 디바이스(310)는 이물질, 예컨대 진동판(320)의 표면에 부착된 더스트를 진동판(320)의 면외 진동에 의하여 제거하기 위한 디바이스이다. 용어 "면외 진동"은 광학축 방향으로, 즉 진동판의 두께 방향으로 진동판을 변위시키는 탄성 진동을 지칭한다.
- [0161] 도 11의 (a) 및 (b)는 본 발명의 더스트-제거 디바이스(310)의 진동 원리를 예시하는 개략도이다. 도 11의 (a)는 한쌍의 압전 소자(330)에 동일한 위상으로 교호 전압을 인가하여 진동판(320)에서 면외 진동을 생성하는 상태를 도시한다. 한쌍의 압전 소자(330)를 구성하는 압전 재료의 분극 방향은 압전 소자(330)의 두께 방향과 동일하다. 더스트-제거 디바이스(310)는 7차 진동 모드에 의하여 구동된다. 도 11의 (b)는 한쌍의 압전 소자(330)에 180° 반대인 위상차로 교류 전압을 인가하여 진동판(320)에서 면외 진동을 생성하는 상태를 도시한다. 더스트-제거 디바이스(310)는 6차 진동 모드에 의하여 구동된다. 본 발명의 더스트-제거 디바이스(310)는 2개 이상의 진동 모드를 적절하게 사용하여 진동판의 표면에 부착된 더스트를 효과적으로 제거할 수 있다.
- [0162] 활상 디바이스
- [0163] 본 발명의 활상 디바이스를 기재할 것이다. 본 발명의 활상 디바이스는 적어도 본 발명의 더스트-제거 디바이스 및 활상 소자 유닛을 포함한다. 더스트-제거 디바이스의 진동판 및 활상 소자 유닛의 수광면은 동축상에 배치되며, 더스트-제거 디바이스는 활상 소자 유닛의 수광면측에 배치된다. 도 12 및 도 13은 본 발명의 활상 디바이스의 실시양태로서 디지털 일안 반사형 카메라를 예시하는 개략도이다.
- [0164] 도 12는 카메라 본체(601)를 피사체측에 의하여 본 정면측 사시도이며, 활상 렌즈 유닛을 떼어낸 상태이다. 도 13은 본 발명의 더스트-제거 디바이스 및 촬영 유닛(400)의 주변 구조를 기재하기 위하여 카메라의 내부의 개략적 구조를 예시하는 분해 사시도이다.
- [0165] 카메라 본체(601)내에는 활상 렌즈를 통과한 활상 광 빔이 안내되는 미러 박스(605)가 배치된다. 미러 박스(605)내에는 메인 미러(퀵 리턴 미러)(606)가 배치되어 있다. 메인 미러(606)는 메인 미러(606)가 펜타 루프 미러(도시하지 않음)의 방향으로 활상 광 빔을 안내하기 위한 활상 광학축에 대하여 45°의 각도로 유지되는 상태 및, 메인 미러(606)가 활상 광 빔을 활상 소자(도시하지 않음)의 방향으로 안내하기 위한 활상 광 빔으로부터 회피된 위치에서 유지되는 상태를 취할 수 있다.
- [0166] 카메라 본체의 골격으로 기능하는 본체 샤시(300)의 피사체측에는 피사체측으로부터 이와 같은 순서로 미러 박스(605) 및 셔터 유닛(200)이 배치된다. 게다가, 활상 유닛(400)은 본체 샤시(300)의 촬영자측에 배치된다.

활상 소자의 활상면이 소정 거리를 두고 클램프 면에 평행하도록 활상 유닛(400)은 활상 렌즈 유닛을 설정하기 위한 기준으로 기능하는 마운트 부분(602)의 클램프면으로 설정된다.

[0167] 활상 유닛(400)은 더스트-제거 디바이스의 진동판 및 활상 소자 유닛으로 이루어진다. 더스트-제거 디바이스의 진동판 및 활상 소자 유닛의 수광면이 동축상에 배치된다.

[0168] 본원에서, 디지털 일안 반사형 카메라는 본 발명의 활상 디바이스의 일례로서 기재되어 있다. 활상 디바이스는 예를 들면 활상 렌즈 교환 가능한 카메라, 예컨대 미러 박스(605)가 없는 미러리스 디지털 일안 카메라일 수 있다. 본 발명은 또한 특히 다양한 활상 디바이스, 예컨대 활상 유닛 교환 가능한 비디오 카메라, 복사기, 팩스 기 및 스캐너 및, 활상 디바이스를 갖는 전자 전기 장치 장치의 특히 광학 부품의 표면에 부착된 더스트를 제거 하는데 필요한 장치에 적용될 수 있다.

[0169] 전자 기기

[0170] 본 발명의 전자 기기를 기재할 것이다. 본 발명의 전자 기기는 압전 소자 또는 적층 압전 소자를 갖는 압전 음향 부품을 포함한다.

[0171] 도 14는 본 발명의 전자 기기의 실시양태인 디지털 카메라 본체(931)의 전방에서 본 전체 사시도이다. 본체(931)의 전면에 광학 디바이스(901), 마이크로폰(914), 스트로보 발광 유닛(909) 및 보조 광 유닛(916)이 배치된다. 마이크로폰(914)은 본체의 내부에 투입되므로, 파선으로 나타낸다. 마이크로폰(914)의 전방에는 외부로부터의 사운드를 수집하기 위한 홀이 제공된다.

[0172] 본체(931)의 상부면에는 전원 버튼(933), 스피커(912), 줌 레버(932) 및 포커스 동작을 실시하기 위한 해제 버튼(908)이 정렬되어 있다. 스피커(912)는 본체(931)의 내부에 투입되므로, 파선으로 나타낸다. 스피커(912)의 전방에는 사운드를 외부로 전달하기 위한 홀이 본체에 제공된다.

[0173] 본 발명의 압전 소자 또는 적층 압전 소자를 포함하는 압전 음향 부품은 마이크로폰(914) 및 스피커(912) 중 하나 이상에 사용된다.

[0174] 본원에서, 디지털 카메라는 본 발명의 전자 기기로서 기재된다. 본 발명의 전자 기기는 또한 각종 압전 음향 부품, 예컨대 사운드 재생기, 녹음기, 휴대폰 및 정보 단말기에 적용될 수 있다.

[0175] 본 발명의 압전 재료는 넓은 실용 온도 영역에서 만족스러우며 그리고 안정한 압전 상수 및 기계 품질 계수를 갖는다. 본 발명의 압전 재료는 납을 함유하지 않으므로, 환경에 대한 영향이 적다. 따라서, 본 발명의 압전 재료는 다량의 압전 재료, 예컨대 액체 토출 헤드, 액체 토출 디바이스, 초음파 모터, 광학 기기, 진동 디바이스, 더스트-제거 디바이스, 활상 디바이스 및 전자 기기를 비롯한 각종 장치에 아무런 문제 없이 사용할 수 있다. 본 발명의 압전 재료는 또한 장치, 예컨대 초음파 진동자, 압전 액츄에이터, 압전 센서 및 강유전 메모리에 사용될 수 있다.

[0176] 실시예

[0177] 본 발명은 실시예에 의하여 보다 구체적으로 기재할 것이지만, 본 발명은 하기의 실시예로 한정되지 않는다.

[0178] 실시예 1의 압전 재료

[0179] 본 실시예의 압전 재료를 생성하였다. 평균 입경이 100 nm이고 그리고 순도가 99.999% 이상인 티탄산바륨 원료 분체, 평균 입경이 300 nm이고 그리고 순도가 99.999% 이상인 티탄산칼슘 원료 분체 및, 평균 입경이 300 nm이고 그리고 순도가 99.999% 이상인 지르콘산칼슘 원료 분체를 고체상 방법에 의하여 생성하였다. 원료 분체(티탄산바륨, 티탄산칼슘 및 지르콘산칼슘 원료 분체) 각각에 함유된 Mg의 양은 ICP 발광 분광분석에 의하여 측정하였으며, 원료 분체 100 중량부를 기준으로 하여 0.0001 중량부이었다. 티탄산바륨, 티탄산칼슘 및 지르콘산칼슘을 81.3:12.7:6.0의 몰비로 계량하였다. A 사이트에서의 Ba 및 Ca의 몰량 대 B 사이트에서의 Ti 및 Zr의 몰량의 비를 나타내는 "a"를 조절하기 위하여, 0.010 몰의 옥살산바륨을 혼합물에 첨가한 후, 불밀로 24 시간 동안 건식 혼합하였다.

[0180] 생성된 분체 혼합물에 함유된 Mg의 양을 ICP 발광 분광분석에 의하여 측정하였다. Mg의 양은 하기 화학식으로 환산하여 기타 물질 100 중량부에 대하여 0.0001 중량부이었다:

[0181]  $(\text{Ba}_{0.813}\text{Ca}_{0.187})_{1.002}(\text{Ti}_{0.940}\text{Zr}_{0.060})\text{O}_3$

[0182] 생성된 혼합 분체를 제립화하기 위하여, 티탄산바륨, 티탄산칼슘, 지르콘산칼슘 및 옥살산바륨의 계량된 양의

합(총량)을 기준으로 하여 금속 환산으로 0.12 중량부의 Mn 양의 아세트산망간(II) 및, 3 중량부의 양의 PVA 바인더를 각각 스프레이 건조기로 분무하여 혼합 분체 표면에 접착시켰다.

[0183] 비-마그네슘 이형제로 표면을 처리한 몰드에 생성된 제립화 분체를 채우고, 제립된 분체를 프레스 성형기를 사용하여 몰드에 200 MPa의 성형압을 가하여 디스크 형상의 성형체로 형성하였다. 성형체를 냉간 등방 가압 성형기로 추가로 가압시킬 수 있다. 또한, 그러한 경우에는 유사한 결과를 얻었다. 생성된 성형체를 전기로에 넣고, 1,350℃의 최대 온도에서 5 시간 동안 유지하고, 총 24 시간에 걸쳐 대기중에서 소결시켜 본 실시예의 세라믹 압전 재료를 생성하였다.

[0184] 본 실시예의 압전 재료를 구성하는 결정 그레인의 평균 원 상당 직경 및 상대 밀도를 평가하고, 각각 8.1  $\mu\text{m}$  및 99.0%이었다. 결정 그레인은 주로 편광 현미경으로 관찰하였으나, 그레인 직경이 작은 결정 그레인은 주사 전자 현미경(SEM)으로 관찰하였다. 평균 원 상당 직경은 관찰 결과로부터 계산하였다. 상대 밀도는 아르키메데스 방법에 의하여 평가하였다.

[0185] 본 발명의 압전 재료의 양면을 0.5 mm의 두께로 연마하고, 결정 구조를 X선 회절에 의하여 분석하였다. 페로브스카이트 구조에 해당하는 피크만을 관찰하였다. 조성은 X선 형광 분석에 의하여 평가하였다. 결과는 주성분이  $(\text{Ba}_{0.813}\text{Ca}_{0.187})_{1.002}(\text{Ti}_{0.940}\text{Zr}_{0.060})\text{O}_3$ 의 화학식으로 나타낸 금속 산화물이며, 100 중량부의 금속 산화물에 0.12 중량부의 Mn 및 0.0001 중량부의 Mg이 함유된 것으로 입증된다.

[0186] 소결후 기타 금속 성분의 조성은 계량한 조성과 일치하였다. Ba, Ca, Ti, Zr, Mn 및 Mg을 제외한 원소의 양은 각각 검출 한계치보다 낮았다. 소결후 및 연마후 평균 원 상당 직경에는 큰 차이가 없었다.

[0187] 실시예 2 내지 26의 압전 재료

[0188] 각각의 실시예의 압전 재료를 생성하였다. 실시예 1에 사용된 것에 해당하는 티탄산바륨, 티탄산칼슘 및 지르콘산칼슘 분체를 하기 표 1에 제시된 몰비로 계량하였다. A 사이트에서 Ba 및 Ca의 몰량 및 B 사이트에서 Ti 및 Zr의 몰량의 비를 나타내는 "a"를 조절하기 위하여, 옥살산바륨을 하기 표 1에 제시된 양으로 혼합물에 첨가하였다.

[0189] 실시예 21 내지 26에서, Mg 함유량을 조절하기 위하여, 화학식  $(\text{Ba}_{0.813}\text{Ca}_{0.187})_{1.002}(\text{Ti}_{0.940}\text{Zr}_{0.060})\text{O}_3$ 으로 환산하여 티탄산바륨, 티탄산칼슘, 지르콘산칼슘 및 옥살산바륨 분체의 계량된 양의 합(총량) 100 중량부를 기준으로 하여 산화마그네슘을 0.0004 중량부(실시예 21), 0.0009 중량부(실시예 22), 0.0049 중량부(실시예 23), 0.0149 중량부(실시예 24), 0.0499 중량부(실시예 25) 및 0.0999 중량부(실시예 26)의 양으로 첨가하였다. 이러한 분체의 혼합물을 각각 볼밀로 24 시간 동안 건식 혼합에 의하여 혼합하였다.

[0190] 생성된 혼합 분체는 티탄산바륨, 티탄산칼슘, 지르콘산칼슘 및 옥살산바륨의 계량된 양의 합(총량)을 기준으로 하여 금속 환산으로 Mn으로서 하기 표 1에 제시한 양으로 아세트산망간(II) 및 3 중량부의 양으로 PVA 바인더를 각각 스프레이 건조기로 분무에 의하여 제립시켜 혼합 분체 표면에 부착시켰다. 실시예 1에서와 같이, 제립된 분체를 몰드에 채우고, 제립된 분체를 프레스 성형기를 사용하여 200 MPa의 성형압을 인가하여 디스크형 성형체로 형성하였다.

[0191] 성형체를 냉간 등방 가압 성형기로 추가로 가압시킬 수 있다. 생성된 성형체를 전기로에 넣고, 1,350℃ 내지 1,480℃의 최대 온도에서 5 시간 동안 유지하고, 총 24 시간에 걸쳐 대기중에서 소결시켜 본 발명의 세라믹 압전 재료를 생성하였다. Ca의 양이 증가됨에 따라 최대 온도는 증가된다. 각각 압전 재료를 구성하는 생성된 결정 그레인의 평균 원 상당 직경 및 상대 밀도를 실시예 1에서와 같이 평가하였다. 결과를 하기 표 2에 제시한다.

[0192] 실시예 1에서와 같이, 본 발명의 압전 재료를 0.5 mm의 두께가 되도록 연마하고, 결정 구조를 X선 회절에 의하여 분석하였다. 페로브스카이트 구조에 해당하는 피크만이 각각의 샘플에서 관찰되었다. 실시예 1에서와 같이, 조성을 평가하였다. 결과를 하기 표 3에 제시한다. Ba, Ca, Ti, Zr, Mn 및 Mg를 제외한 원소의 양은 각각 검출 한계치보다 낮았다. 소결후 및 연마후의 사이에서 결정 그레인의 크기 및 외관에는 큰 차이가 없었다.

[0193] 비교예 1 내지 10의 압전 재료

[0194] 각각의 비교예의 압전 재료를 생성하였다. 실시예 1 내지 26에서와 같이, 티탄산바륨, 티탄산칼슘, 지르콘산칼슘 및 옥살산바륨을 하기 표 1에 제시된 몰비로 계량하고, 혼합물(비교예 8 제외)은 각각 볼밀로 24 시간 동안 건식 혼합하여 혼합하였다. 비교예 8에서, Mg 함유량을 조절하기 위하여, 산화마그네슘을 화학식

$(\text{Ba}_{0.813}\text{Ca}_{0.187})_{1.005}(\text{Ti}_{0.940}\text{Zr}_{0.060})\text{O}_3$ 으로 환산하여 티탄산바륨, 티탄산칼슘, 지르콘산칼슘 및 옥살산바륨의 계량된 양의 합(총량) 100 중량부를 기준으로 하여 0.1199 중량부의 양으로 혼합물에 첨가하였다. 혼합물을 볼밀로 24 시간 동안 건식 혼합에 의하여 혼합하였다.

[0195] 생성된 혼합 분체는 티탄산바륨, 티탄산칼슘, 지르콘산칼슘 및 옥살산바륨의 계량된 양의 합(총량)을 기준으로 하여 금속 환산으로 Mn으로서 하기 표 1에 제시한 양으로 아세트산망간(II) 및 3 중량부의 양으로 PVA 바인더를 각각 스프레이 건조기로 분무에 의하여 제립시켜 혼합 분체 표면에 부착시켰다. 실시예 1 내지 26에서와 같이 생성된 제립 분체로부터 비교용 압전 재료를 생성하였다.

[0196] 하기 표 2에는 압전 재료를 구성하는 결정 그래인의 평균 원 상당 직경 및 상대 밀도를 나타낸다. 결정 그래인 및 상대 밀도를 실시예 1 내지 26에서와 같이 평가하였다. 즉, 실시예 1 내지 26에서와 같이 비교용 압전 재료는 각각의 재료의 두께가 0.5 mm가 되도록 연마하고, 결정 구조를 X선 회절으로 평가하였다. 페로브스카이트 구조에 해당하는 피크만이 각각의 샘플에서 관찰되었다. 하기 표 3은 X선 형광 분석으로 측정한 조성을 나타낸다.

[0197] <표 1>

	BaTiO <sub>3</sub> [몰]	CaTiO <sub>3</sub> [몰]	CaZrO <sub>3</sub> [몰]	BaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> [몰]	Mn의 첨가량 [중량부]	Mg 함유량 [중량부]
실시예 1	81.3	12.7	6.0	0.010	0.12	0.0001
실시예 2	86.0	8.0	6.0	0.009	0.12	0.0001
실시예 3	84.0	10.0	6.0	0.009	0.12	0.0001
실시예 4	84.0	10.9	5.1	0.010	0.12	0.0001
실시예 5	83.0	10.5	6.5	0.009	0.12	0.0001
실시예 6	87.5	8.4	4.1	0.008	0.12	0.0001
실시예 7	87.5	7.4	5.1	0.008	0.12	0.0001
실시예 8	87.5	6.5	6.0	0.008	0.12	0.0001
실시예 9	87.5	5.6	6.9	0.008	0.12	0.0001
실시예 10	87.5	5.1	7.4	0.008	0.12	0.0001
실시예 11	81.7	14.2	4.1	0.010	0.12	0.0001
실시예 12	75.8	19.1	5.1	0.009	0.12	0.0001
실시예 13	75.8	17.3	6.9	0.009	0.12	0.0001
실시예 14	70.0	25.9	4.1	0.009	0.12	0.0001
실시예 15	70.0	23.1	6.9	0.009	0.12	0.0001
실시예 16	70.0	22.6	7.4	0.010	0.12	0.0001
실시예 17	84.0	10.0	6.0	0.011	0.16	0.0001
실시예 18	84.0	10.0	6.0	0.013	0.20	0.0001
실시예 19	84.0	10.0	6.0	0.016	0.24	0.0001
실시예 20	84.0	10.0	6.0	0.029	0.40	0.0001
실시예 21	81.3	12.7	6.0	0.017	0.24	0.0005
실시예 22	81.3	12.7	6.0	0.017	0.24	0.0010
실시예 23	81.3	12.7	6.0	0.017	0.24	0.0050
실시예 24	81.3	12.7	6.0	0.017	0.24	0.0150
실시예 25	81.3	12.7	6.0	0.014	0.24	0.0500
실시예 26	81.3	12.7	6.0	0.017	0.24	0.1000
비교예 1	100.0	0.0	0.0	0.009	0.12	0.0001
비교예 2	84.0	16.0	0.0	0.010	0.12	0.0001
비교예 3	68.0	26.0	6.0	0.010	0.12	0.0001
비교예 4	84.0	6.0	10.0	0.009	0.12	0.0001
비교예 5	84.0	10.0	6.0	0.005	0.00	0.0001
비교예 6	84.0	10.0	6.0	0.844	0.10	0.0001
비교예 7	84.0	10.0	6.0	0.031	0.45	0.0001
비교예 8	81.3	12.7	6.0	0.017	0.24	0.1200
비교예 9	84.0	10.0	6.0	0.006	0.12	0.0001
비교예 10	84.0	10.0	6.0	0.027	0.12	0.0001

[0198]

[0199] <표 2>

	평균 원 상당 직경 [μm]	상대 밀도 [%]
실시예 1	8.1	99
실시예 2	5.7	98
실시예 3	6.8	98.5
실시예 4	5.5	98
실시예 5	4.8	98.5
실시예 6	4.6	97.3
실시예 7	5.2	98.2
실시예 8	5.8	97.2
실시예 9	4.2	97.5
실시예 10	4.8	96.9
실시예 11	6.9	98.7
실시예 12	5.4	97.2
실시예 13	3.8	96.5
실시예 14	4.3	95.4
실시예 15	3.1	95.1
실시예 16	3.8	96.2
실시예 17	5.8	98.5
실시예 18	5.4	98.2
실시예 19	4.5	98.2
실시예 20	5.5	97.5
실시예 21	5.8	97.7
실시예 22	6.2	98.1
실시예 23	5.8	98.2
실시예 24	5.4	98.4
실시예 25	5.7	98.5
실시예 26	6.1	98.7
비교예 1	6.4	97.8
비교예 2	2.3	93.5
비교예 3	3.1	92.1
비교예 4	3.5	93.1
비교예 5	4.5	95.6
비교예 6	3.9	96.2
비교예 7	12.5	96.5
비교예 8	5.2	94.8
비교예 9	172	97.8
비교예 10	1.2	91.5

[0200]

[0201] <표 3>

	x	y	a	Mn 양 [중량부]	Mg 양 [중량부]
실시예 1	0.187	0.060	1.002	0.12	0.0001
실시예 2	0.140	0.060	1.002	0.12	0.0001
실시예 3	0.160	0.060	1.002	0.12	0.0001
실시예 4	0.160	0.051	1.002	0.12	0.0001
실시예 5	0.170	0.065	1.002	0.12	0.0001
실시예 6	0.125	0.041	1.001	0.12	0.0001
실시예 7	0.125	0.051	1.001	0.12	0.0001
실시예 8	0.125	0.060	1.001	0.12	0.0001
실시예 9	0.125	0.069	1.001	0.12	0.0001
실시예 10	0.125	0.074	1.001	0.12	0.0001
실시예 11	0.183	0.041	1.002	0.12	0.0001
실시예 12	0.242	0.051	1.001	0.12	0.0001
실시예 13	0.242	0.069	1.001	0.12	0.0001
실시예 14	0.300	0.041	1.001	0.12	0.0001
실시예 15	0.300	0.069	1.001	0.12	0.0001
실시예 16	0.300	0.074	1.002	0.12	0.0001
실시예 17	0.160	0.060	1.002	0.16	0.0001
실시예 18	0.160	0.060	1.002	0.20	0.0001
실시예 19	0.160	0.060	1.004	0.24	0.0001
실시예 20	0.160	0.060	1.010	0.40	0.0001
실시예 21	0.187	0.060	1.005	0.24	0.0005
실시예 22	0.187	0.060	1.005	0.24	0.0010
실시예 23	0.187	0.060	1.005	0.24	0.0050
실시예 24	0.187	0.060	1.005	0.24	0.0150
실시예 25	0.187	0.060	1.002	0.24	0.0500
실시예 26	0.187	0.060	1.005	0.24	0.1000
비교예 1	0.000	0.000	1.002	0.12	0.0001
비교예 2	0.160	0.000	1.002	0.12	0.0001
비교예 3	0.320	0.060	1.002	0.12	0.0001
비교예 4	0.160	0.100	1.002	0.12	0.0001
비교예 5	0.160	0.060	1.002	0.00	0.0001
비교예 6	0.160	0.060	1.002	0.10	0.0001
비교예 7	0.160	0.060	1.010	0.45	0.0001
비교예 8	0.187	0.060	1.005	0.24	0.1200
비교예 9	0.160	0.060	0.999	0.12	0.0001
비교예 10	0.160	0.060	1.020	0.12	0.0001

[0202]

[0203] 도 15는 실시예 1 내지 26에서의 본 발명의 압전 재료 및 비교예 1 내지 10에서의 비교용 압전 재료의 x-값 및 y-값 사이의 관계를 나타내며, 여기서 점선으로 둘러싸인 부분은 화학식 1로 나타낸 페로브스카이트형 금속 산화물의 x-값 및 y-값의 범위이다.

[0204]

실시예 1 내지 26의 압전 소자

[0205]

실시예 1 내지 26에서의 압전 재료를 사용하여 압전 소자를 생성하였다. 두께가 400 nm인 금 전극 각각은 DC 스퍼터링에 의하여 연마된 디스크 형상의 압전 재료의 양면에 형성되었다. 부수적으로, 두께가 30 nm인 티탄 접착제 층을 전극 및 압전 재료 사이에 형성하였다. 전극이 제공된 압전 재료를 본 발명의 10×2.5×0.5 mm의 스트립형 압전 소자로 절단하였다. 생성된 압전 소자를 60℃ 내지 100℃ 온도의 핫 플레이트에 설치하고, 1 kV/mm의 전계를 30 분 동안 인가하여 분극 처리하였다.

[0206]

분극 처리된 압전 소자의 정적 특성, 즉 큐리 온도, 유전 손실, 압전 상수  $d_{31}$ , 힘 계수  $d_{31} \times Y_{11}$  및 기계 품질 계수( $Q_m$ )을 평가하였다. 결과를 하기 표 4 내지 6에 제시한다.

[0207]

상 전이점

[0208]

표에서의 "상 전이점"은 구조 상 전이점이 -25℃ 내지 100℃ 범위내에 존재하는지의 결과를 나타낸다. -25℃ 내지 100℃의 온도 범위내의 구조 상 전이점을 갖는 압전 재료는 "예"로 나타내며, 구조 상 전이점이 범위내에 존재하지 않는 압전 재료는 "아니오"로 나타낸다.

[0209]

큐리 온도

[0210]

큐리 온도( $T_c$ )는 주파수가 1 kHz인 미소 AC 전계를 사용하여 온도를 변경시켜 유전율을 측정하여 구한 최대 유전율을 나타내는 온도로부터 구하였다.



- [0211] 유전 손실, 압전 상수  $d_{31}$ , 힘 계수  $d_{31} \times Y_{11}$  및 기계 품질 계수( $Q_m$ )
- [0212] 유전 손실, 압전 상수  $d_{31}$ , 영률  $Y_{11}$  및 기계 품질 계수( $Q_m$ )는 공진-반공진 방법에 의하여 구하고, 그의 절대값을 표에 제시한다.
- [0213] 실시예의 모든 샘플은 압전 상수  $d_{31}$ 이 60(pC/N) 이상이고, 유전 손실은 0.4% 이하이었다. 게다가, 벌린코트(Berlincourt) 방법 원리를 사용하여  $d_{33}$  측정기로 측정한 압전 상수  $d_{33}$ (도시하지 않음)은 모든 샘플에서 120(pC/N) 이상이었다. 모든 실시예에서, 은 페이스트를 소성시켜 생성된 압전 소자는 금 페이스트를 소성시켜 생성된 것에 해당하는 특징을 나타냈다.
- [0214] 비교예 1 내지 10의 압전 소자
- [0215] 비교용 압전 소자는 실시예 1 내지 26에서와 같이 비교예 1 내지 10에서의 압전 재료를 사용하여 생성하였다. 압전 소자는 실시예 1 내지 26에서와 같이 평가하였다. 결과를 하기 표 4 내지 6에 제시한다.
- [0216] 비교예 1의 압전 재료는 Ca 및 Zr을 함유하지 않으므로, -25℃ 내지 100℃의 온도 범위내에서 상 전이점을 가지며, 그리하여 압전 소자를 사용할 수 있는 좁은 온도 범위를 생성하였다.
- [0217] 비교예 2의 압전 재료는 Zr을 함유하지 않으므로, 압전 상수  $d_{31}$ 은 38(pC/N)로 낮았다.
- [0218] 비교예 3의 압전 재료는 과량의 Ca를 함유하므로, 불충분한 소결을 야기하여 불충분한 그레인 성장, 작은 압전 상수 및 높은 유전 손실을 생성하였다.
- [0219] 비교예 4의 압전 재료는 과량의 Zr을 함유하므로, 큐리 온도가 80℃로 낮고, 또한 -25℃ 내지 100℃의 온도 범위내의 상 전이점을 가져서 압전 소자를 사용할 수 있는 좁은 온도 범위를 생성하였다.
- [0220] 하기 표 5는 Mn의 첨가량의 비교를 위하여 실시예 3 및 17 내지 20 및 비교용 비교예 5 내지 7의 각각의 압전 재료의 압전 상수, 유전 손실 및 기계 품질 계수를 나타낸다. Mn 함유량이 0.12 중량부 미만인 비교예 5 및 6에서, 기계 품질 계수가 낮았으며, 즉 400 미만이고, 구동시 입력 전력에 대한 구동 효율이 상당히 낮았다. 비교예 7의 압전 재료는 과량의 Mn을 함유하므로 압전 상수가 작고 그리고 유전 손실이 0.6%로 컸다.
- [0221] 하기 표 6은 Mg의 첨가량의 비교를 위하여 실시예 21 내지 26 및 비교예 8의 압전 재료 각각의 압전 상수, 유전 손실, 힘 계수 및 기계 품질 계수를 나타낸다. 비교예 8의 압전 재료는 다량의 Mg를 함유하므로, 800 이하의 작은 기계 품질 계수를 가지며, 또한 힘 계수는 10 이하로 작다.
- [0222] 비교예 9에서, "a"의 값은 작으며, 즉 0.999이고, 그레인은 10  $\mu\text{m}$ 를 훨씬 초과하는 평균 원 상당 직경으로 비정상적으로 성장하여 기계적 강도가 크게 감소되었다.
- [0223] 비교예 10에서, "a"의 값은 컸으며, 즉 1.020이고, 소결은 충분히 진행되지 않아서 그레인 성장이 불충분하였다. 그 결과, 비교예 10의 압전 소자는 압전 상수  $d_{31}$ 이 35로 작고 그리고 유전 손실은 0.9%로 컸다.

[0224] <표 4>

	상 전이점	큐리 온도 [°C]	압전 상수 $ d_{31} $ [pC/N]	유전 손실 [%]	기계 품질 계수 $Q_m$
실시예 1	No	106	88	0.3	1100
실시예 2	No	107	105	0.2	920
실시예 3	No	106	92	0.3	950
실시예 4	No	112	85	0.3	1060
실시예 5	No	104	94	0.3	1020
실시예 6	No	116	83	0.2	980
실시예 7	No	112	95	0.3	950
실시예 8	No	107	110	0.2	890
실시예 9	No	104	115	0.2	920
실시예 10	Yes	100	117	0.2	930
실시예 11	No	116	75	0.3	940
실시예 12	No	112	70	0.2	980
실시예 13	No	104	75	0.2	970
실시예 14	No	116	65	0.2	920
실시예 15	No	104	68	0.2	950
실시예 16	No	102	70	0.2	970
실시예 17	No	106	87	0.3	1050
실시예 18	No	104	82	0.3	1150
실시예 19	No	104	79	0.4	1220
실시예 20	No	104	70	0.5	1270
실시예 21	No	106	85	0.2	1220
실시예 22	No	106	88	0.3	1320
실시예 23	No	106	90	0.3	1250
실시예 24	No	106	89	0.3	1150
실시예 25	No	106	85	0.3	1000
실시예 26	No	106	82	0.3	900
비교예 1	Yes	127	115	0.2	1320
비교예 2	No	127	38	0.3	780
비교예 3	No	104	25	0.5	750
비교예 4	Yes	80	125	0.2	770
비교예 5	No	106	102	0.2	220
비교예 6	No	106	95	0.2	390
비교예 7	No	106	62	0.6	1310
비교예 8	No	106	79	0.4	750
비교예 9	No	105	65	0.2	970
비교예 10	No	106	35	0.2	280

[0225]

[0226] <표 5>

	압전 상수 $ d_{31} $ [pC/N]	유전 손실 [%]	기계 품질 계수 $Q_m$
실시예 3	92	0.3	950
실시예 17	87	0.3	1050
실시예 18	82	0.3	1150
실시예 19	79	0.4	1220
실시예 20	70	0.5	1270
비교예 5	102	0.2	220
비교예 6	95	0.2	390
비교예 7	62	0.6	1310

[0227]

[0228] <표 6>

	압전 상수 $ d_{31} $ [pC/N]	유전 손실 [%]	힘 계수 $ d_{31} \times Y_{11} $ [N/Vm]	기계 품질 계수 $Q_m$
실시예 21	85	0.2	10.80	1220
실시예 22	88	0.3	11.09	1320
실시예 23	90	0.3	11.25	1250
실시예 24	89	0.3	10.95	1150
실시예 25	85	0.3	10.20	1000
실시예 26	82	0.3	9.84	900
비교예 8	79	0.4	8.52	750

[0229]

[0230] 압전 소자의 내구성 평가



[0231] 압전 소자의 내구성을 평가하기 위하여, 실시예 1 내지 9 및 11 내지 16에서 생성한 압전 소자 및 비교예 4에서 생성한 비교용 압전 소자를 향온 챔버에 넣고, 25℃ → -20℃ → 50℃ → 25℃로 이루어진 열 사이클을 100회 반복하는 열 사이클 테스트를 실시하였다.

[0232] 열 사이클 테스트 전 및 후의 압전 상수  $d_{31}$ 을 평가하였다. 압전 상수에서의 변화율을 하기 표 7에 제시한다. 압전 상수에서의 변화율은 [(테스트 후의 압전 상수  $d_{31}$ )-(테스트 전의 압전 상수  $d_{31}$ )]/(테스트 전의 압전 상수  $d_{31}$ )×100으로 구한다.

[0233] <표 7>

	상 전이점	사이클 테스트 전 압전 상수 $ d_{31} $ [pC/N]	사이클 테스트 후 압전 상수 $ d_{31} $ [pC/N]	변화율 [%]
실시예 1	No	88	84	-4.1
실시예 2	No	105	101	-3.8
실시예 3	No	92	88	-3.9
실시예 4	No	85	83	-2.8
실시예 5	No	94	91	-3.7
실시예 6	No	83	81	-2.3
실시예 7	No	95	93	-2.5
실시예 8	No	110	106	-3.6
실시예 9	No	115	110	-4.1
실시예 11	No	75	73	-2.2
실시예 12	No	70	68	-2.6
실시예 13	No	75	72	-3.7
실시예 14	No	65	63	-2.8
실시예 15	No	68	65	-3.7
실시예 16	No	70	67	-4.5
비교예 4	Yes	125	98	-21.5

[0234]

[0235] 각각의 실시예의 압전 소자는 압전 성질의 감소율이 5% 이하인 반면, 비교예 4에서의 감소율은 10%보다 상당히 높아서 내구성이 불충분하였다.

[0236] 적층 압전 소자의 제조 및 평가

[0237] 실시예 27

[0238] 실시예 1에서 사용한 것에 해당하는 티탄산바륨, 티탄산칼슘 및 지르콘산칼슘 분체를 81.3:12.7:6.0의 몰비로 계량하였다. A 사이트에서 Ba 및 Ca의 몰량 대 B 사이트에서 Ti 및 Zr의 몰량의 비를 나타내는 "a"를 조절하기 위하여, 0.017 몰의 옥살산바륨을 사용하였다. Mg 함유량을 조절하기 위하여, 산화마그네슘을 티탄산바륨, 티탄산칼슘, 지르콘산칼슘 및 옥살산바륨의 계량된 양의 합(총량)의 100 중량부를 기준으로 하여 0.0049 중량부의 양으로 첨가하였다. 혼합물을 볼밀로 24 시간 동안 건식 혼합하여 혼합하였다.

[0239] 게다가, 티탄산바륨, 티탄산칼슘, 지르콘산칼슘 및 옥살산바륨의 계량된 양의 합(총량)을 기준으로 하여 금속 환산으로 Mn으로서 0.24 중량부의 양의 아세트산망간(II) 및 3 중량부의 양의 PVA 바인더 각각을 첨가한 후, 혼합하였다. 생성된 혼합물은 실시예 23에서와 동일한 조성을 가졌다. 이러한 혼합된 분체는 닥터 블레이드 방법에 의하여 두께가 50  $\mu\text{m}$ 인 그린 시트로 형성하였다.

[0240] 내부 전극용 도전성 페이스트를 그린 시트에 인쇄하였다. Ni 페이스트를 도전성 페이스트로서 사용하였다. 도전성 페이스트가 각각 제공된 9개의 그린 시트를 적층시키고, 생성된 적층물을 열압착시켰다.

[0241] 열압착된 적층물을 튜브로 내에서 소성시켰다. 소성은 공기 중에서 300℃ 이하에서 실시한 후, 바인더를 제거하고, 소성을 환원 대기( $\text{H}_2:\text{N}_2=2:98$ , 산소 농도:  $2 \times 10^{-6}$  Pa) 중에서 1,380℃에서 5 시간 동안 추가로 지속하였다. 온도 강하 방법에서, 산소 농도는 1,000℃로부터 실온의 온도에서 30 Pa로 변경되었다.

[0242] 그리하여 생성된 소결 성형체를 10×2.5 mm의 크기로 절단하였다. 측면을 연마시키고, 내부 전극을 교호 단락시키기 위한 한쌍의 외부 전극(제1의 전극 및 제2의 전극)은 Au를 스퍼터링시켜 형성하여 도 2의 (b)에 도시한 바와 같은 적층 압전 소자를 생성하였다. 생성된 적층 압전 소자의 내부 전극을 관찰하고, 전극 소재로서 Ni의 층 및 압전 재료의 층이 교호 형성되었다는 것을 확인하였다. 생성된 적층 압전 소자를 60℃ 내지 100℃ 온도의 핫 플레이트에 설치하고, 1 kV/mm의 전계를 30 분 동안 인가하여 분극 처리하였다. 생성된 적층 압전 소자

는 절연 성질이 충분하며, 압전 상수  $d_{31}$ 이 실시예 23의 압전 소자의 약 6배 이상이어서 압전 성질이 만족스러웠다.

[0243] 비교예 11

[0244] 비교예 9의 조성인 것을 제외하고, 실시예 27에서와 같이 적층 압전 소자를 생성하였다. 생성된 적층 압전 소자의 압전 재료층을 관찰하였으며, 평균 원 상당 직경이 40 내지 50  $\mu\text{m}$ 인 수개의 결정 그래인을 관찰하였다. 그리하여 소자는 강도가 매우 낮아서 압전 성질의 평가가 불가하였다.

[0245] 비교예 12

[0246] 비교예 8의 조성인 것을 제외하고, 실시예 27에서와 같이 적층 압전 소자를 생성하였다. 생성된 적층 압전 소자의 압전 성질을 평가하였다. 힘 계수 및 기계 품질 계수는 비교예 8의 것에 해당하거나 또는 그보다 낮았다.

[0247] 디바이스의 제조 및 평가

[0248] 실시예 28

[0249] 실시예 9의 압전 소자를 사용하여 도 3의 (a) 및 (b)에 도시된 액체 토출 헤드를 생성하였다. 입력한 전기 신호에 따른 잉크의 토출을 확인하였다.

[0250] 실시예 29

[0251] 도 4에 도시한 액체 토출 디바이스는 실시예 9의 압전 소자를 갖는 도 3의 (a) 및 (b)에 도시된 액체 토출 헤드를 사용하여 생성하였다. 입력한 전기 신호에 따른 잉크의 토출을 확인하였다.

[0252] 실시예 30

[0253] 실시예 27의 적층 압전 소자를 사용하여 도 3의 (a) 및 (b)에 도시한 액체 토출 헤드를 생성하였다. 입력한 전기 신호에 따른 잉크의 토출을 확인하였다.

[0254] 실시예 31

[0255] 실시예 27의 적층 압전 소자를 갖는 도 3의 (a) 및 (b)에 도시한 액체 토출 헤드를 사용하여 도 4에 도시한 액체 토출 디바이스를 생성하였다. 입력한 전기 신호에 따른 잉크의 토출을 확인하였다.

[0256] 실시예 32

[0257] 실시예 22의 압전 소자를 사용하여 도 6의 (a)에 도시한 초음파 모터를 생성하였다. 교류 전압의 인가에 따른 모터의 회전 양상을 확인하였다.

[0258] 실시예 33

[0259] 실시예 22의 압전 소자를 갖는 초음파 모터를 사용하여 도 8에 도시된 광학 기기를 생성하였다. 교호 전압의 인가에 따른 오토포커스 동작을 확인하였다.

[0260] 실시예 34

[0261] 실시예 27의 적층 압전 소자를 사용하여 도 6의 (b)에 도시한 초음파 모터를 생성하였다. 교호 전압의 인가에 따른 모터의 회전 양상을 확인하였다.

[0262] 실시예 35

[0263] 실시예 23의 압전 소자를 사용하여 도 9의 (a) 및 (b)에 도시된 더스트-제거 디바이스를 생성하였다. 플라스틱 비드를 분산시키고 그리고 이에 교호 전압을 인가하여 만족스러운 더스트 제거 효율을 확인하였다.

[0264] 실시예 36

[0265] 실시예 27의 적층 압전 소자를 사용하여 도 9의 (a) 및 (b)에 도시된 더스트-제거 디바이스를 생성하였다. 플라스틱 비드를 분산시키고 그리고 이에 교호 전압을 인가하여 만족스러운 더스트 제거 효율을 확인하였다.

[0266] 실시예 37

[0267] 실시예 23의 압전 소자 및 활상 소자 유닛을 갖는 더스트-제거 디바이스를 사용하여 도 13에 도시된 활상 디바이스를 생성하였다. 디바이스의 동작에서, 활상 유닛의 표면위의 더스트는 만족스럽게 제거되어 더스트 결함이

없는 화상을 제공하였다.

[0268] 실시예 38

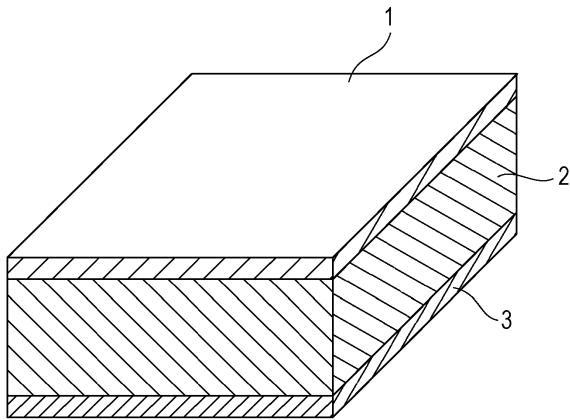
[0269] 실시예 9의 압전 소자를 갖는 압전 음향 부품을 사용하여 도 14에 도시된 전자 기기를 생성하였다. 교호 전압의 인가에 다른 스피커 작동을 확인하였다.

[0270] 본 발명의 압전 재료는 넓은 실용 온도 영역에서 만족스러우며 그리고 안정한 압전 상수 및 기계 품질 계수를 갖는다. 게다가, 압전 재료는 납을 함유하지 않으므로, 환경에 대한 영향이 적다. 따라서, 본 발명의 압전 재료는 다량의 압전 재료, 예컨대 액체 토출 헤드, 액체 토출 디바이스, 초음파 모터, 광학 기기, 진동 디바이스, 더스트-제거 디바이스, 촉상 디바이스 및 전자 기기를 비롯한 각종 장치에 아무런 문제 없이 사용할 수 있다.

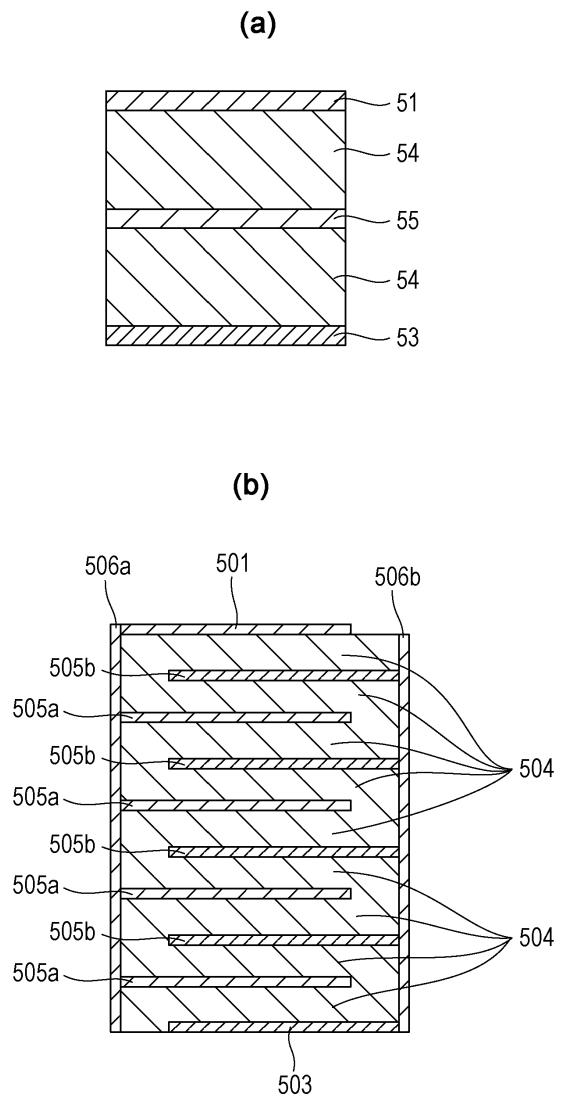
[0271] 본 발명을 예시의 실시양태를 참조하여 기재하였으나, 본 발명은 개시된 예시의 실시양태로 한정되지 않는 것으로 이해하여야 한다. 하기 특허청구범위의 범주는 모든 변형예 및 등가의 구조 및 기능을 포괄하도록 광의의 해석을 따라야 한다.

## 도면

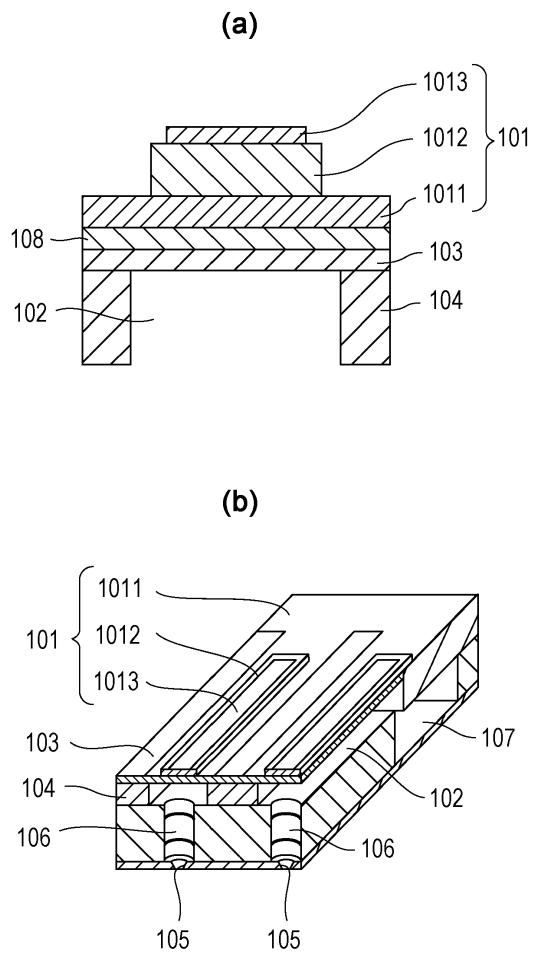
### 도면1



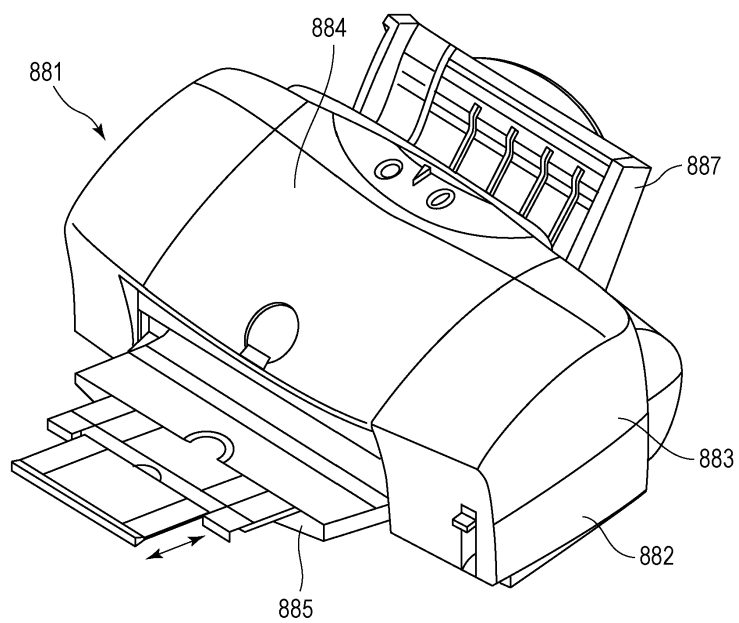
도면2



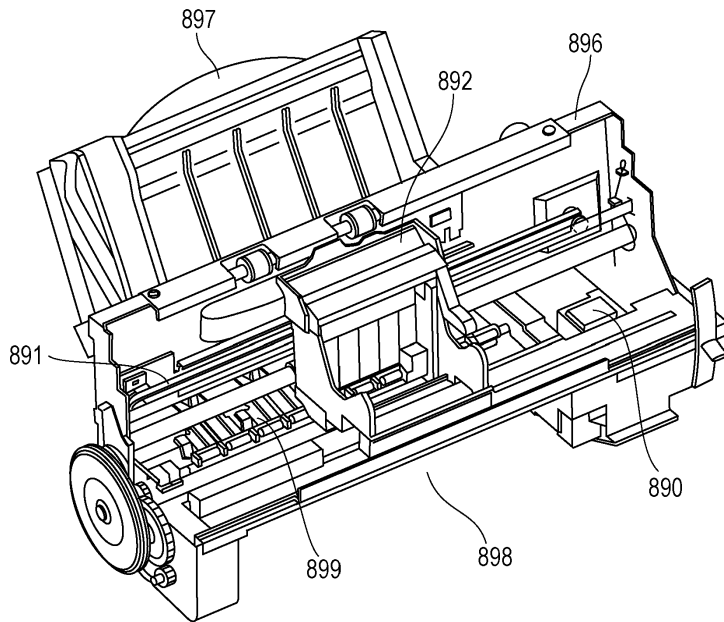
도면3



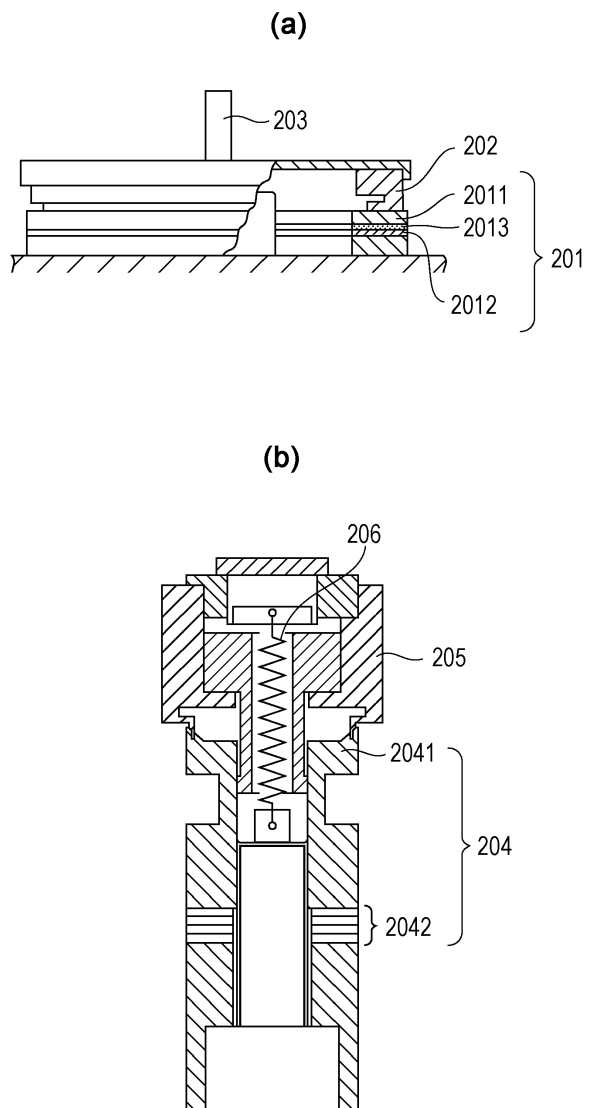
도면4



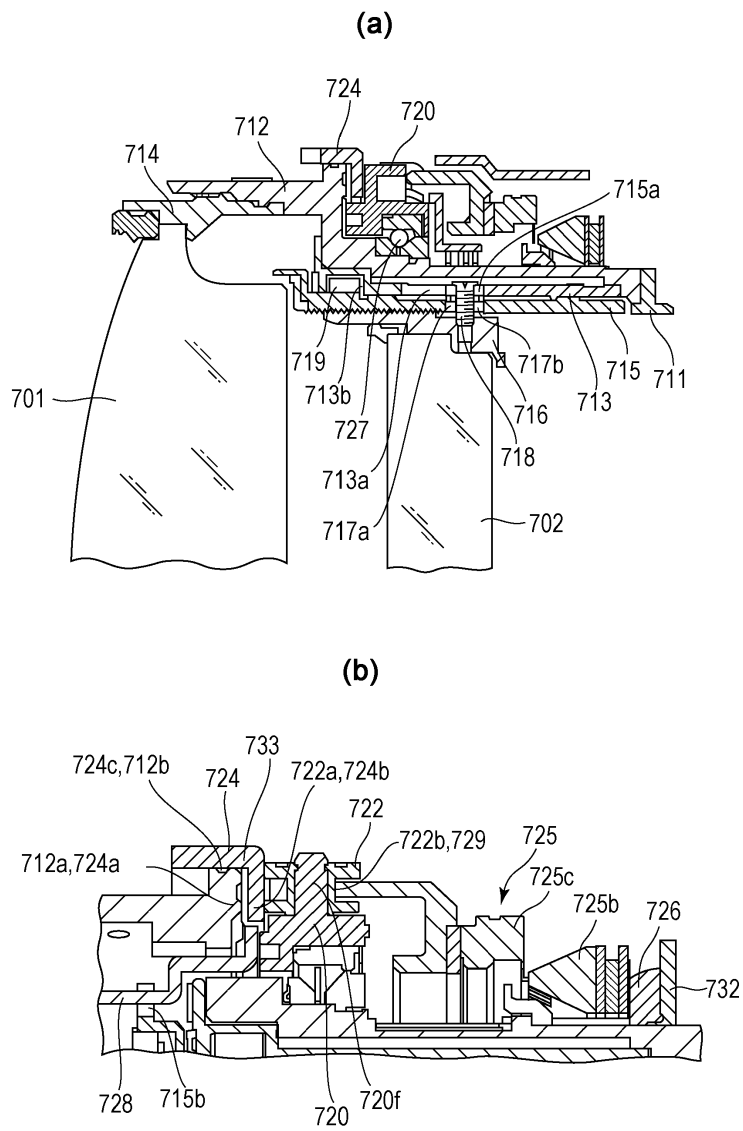
도면5



도면6

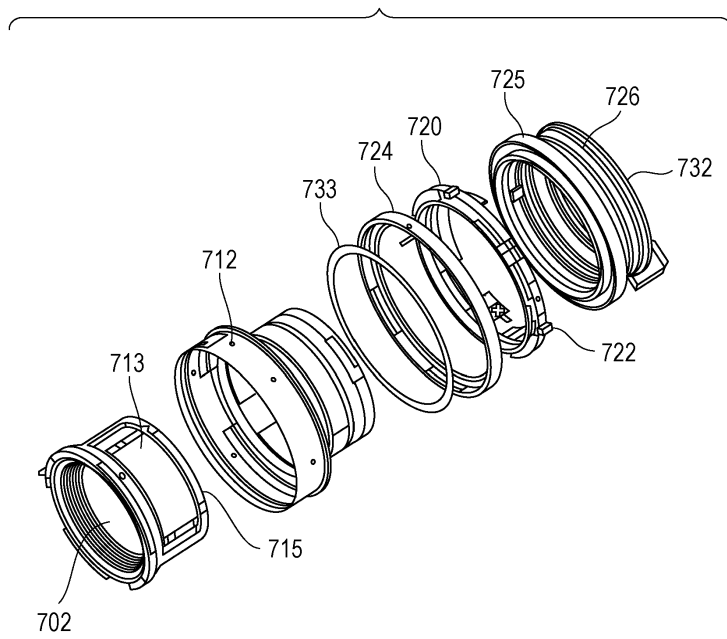


도면7

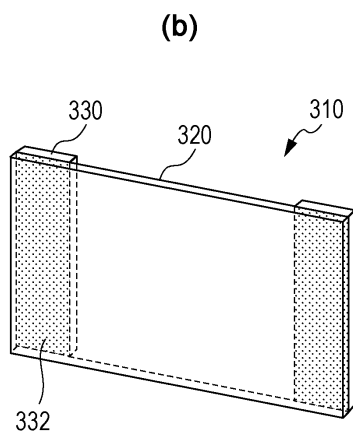
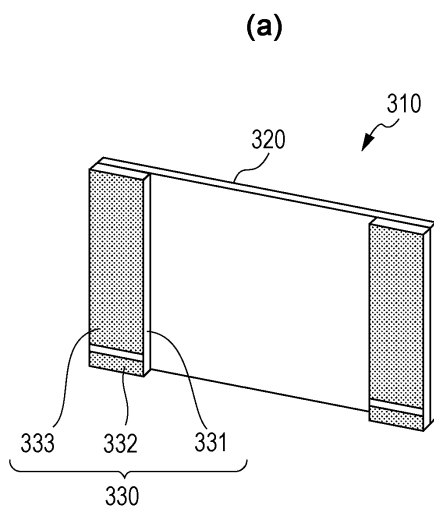




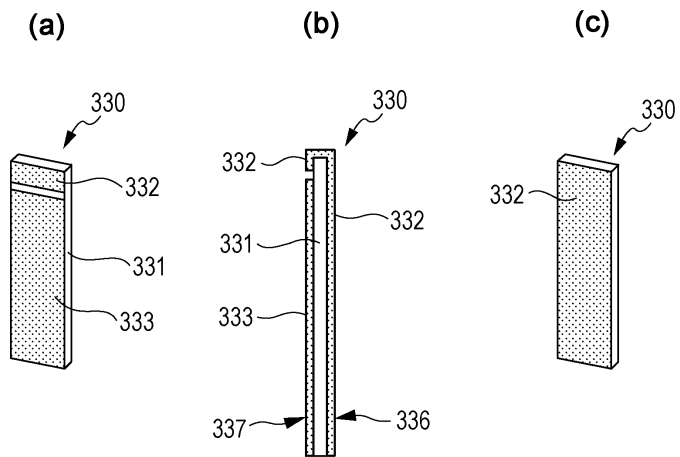
도면8



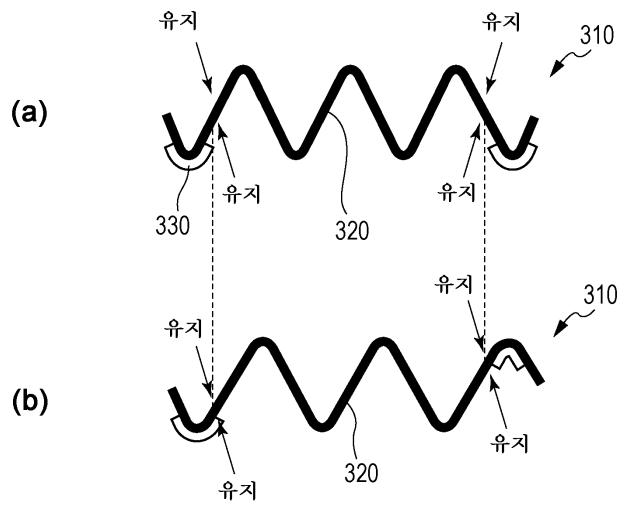
도면9



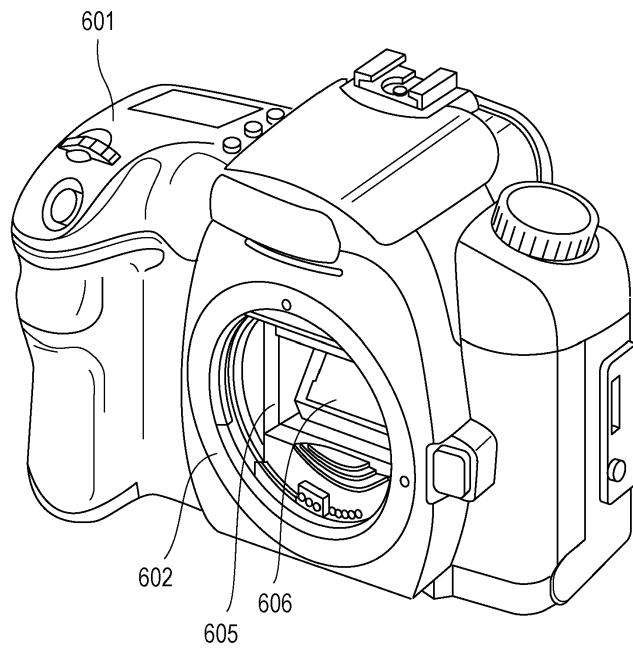
도면10



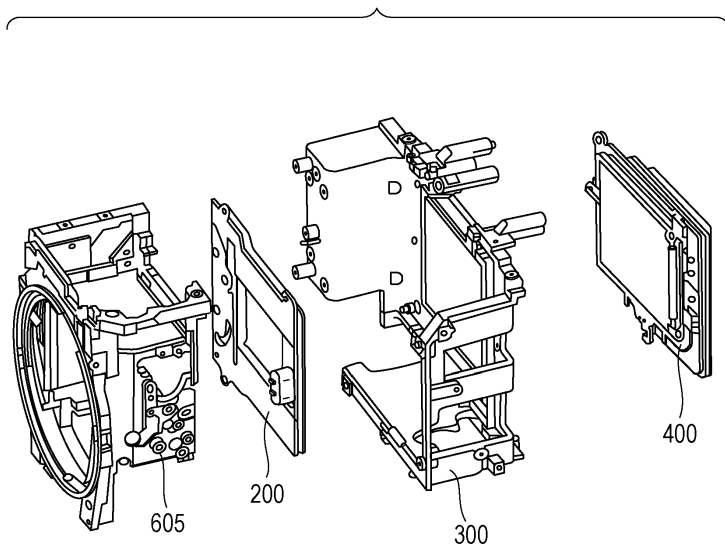
도면11



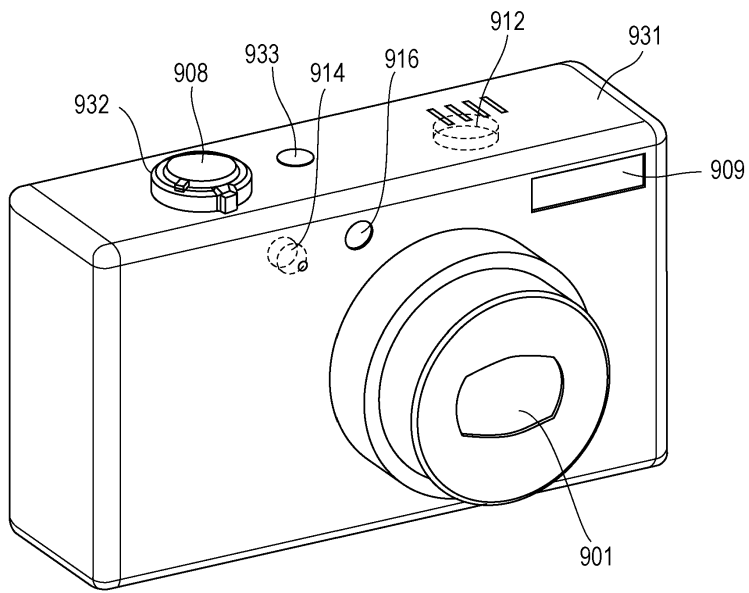
도면12



도면13



도면14



도면15

