



(19)대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.

H01L 41/187 (2006.01)  
H01L 41/16 (2006.01)  
H01L 41/16 (2006.01)

(11) 공개번호 10-2007-0088274  
(43) 공개일자 2007년08월29일

(21) 출원번호 10-2006-7018329

(22) 출원일자 2006년09월08일

심사청구일자 2006년09월11일

번역문 제출일자 2006년09월08일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2006/306353

(87) 국제공개번호 WO 2006/117952

국제출원일자 2006년03월28일

국제공개일자 2006년11월09일

(30) 우선권주장 JP-P-2005-00133255 2005년04월28일 일본(JP)

(71) 출원인 가부시킴가이샤 무라타 세이사쿠쇼  
일본국 교토후 나가오카쿄시 히가시코타리 1초메 10반 1고

(72) 발명자 카와다 신이치로  
일본국 교토후 나가오카쿄시 히가시코타리 1초메 10방 1고가부시킴가  
이샤 무라타 세이사쿠쇼  
카타야마 료코  
일본국 교토후 나가오카쿄시 히가시코타리 1초메 10방 1고가부시킴가  
이샤 무라타 세이사쿠쇼  
호리카와 카츠히로  
일본국 교토후 나가오카쿄시 히가시코타리 1초메 10방 1고가부시킴가  
이샤 무라타 세이사쿠쇼

(74) 대리인 윤동열

전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 압전체 자기 조성물, 및 압전 세라믹 전자부품

(57) 요약

주성분이 일반식  $\{(1-x)(K_{1-a-b}Na_aLi_b)_m(Nb_{1-c-d}Ta_cSb_d)O_3-x(M1_{0.5}Bi_{0.5})_nM2O_3\}$  (M1은 Ca, Sr 또는 Ba, M2는 Ti, Zr 또는 Sn)로 나타남과 아울러,  $0.005 \leq x \leq 0.5$ ,  $0 \leq a \leq 0.9$ ,  $0 \leq b \leq 0.3$ ,  $0 \leq a + b \leq 0.9$ ,  $0 \leq c \leq 0.5$ ,  $0 \leq d \leq 0.1$ ,  $0.9 \leq m \leq 1.1$ , 및  $0.9 \leq n \leq 1.1$ 의 범위에 있으며, 또한, In, Sc, Y, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, 및 Lu 중에서 선택된 적어도 1종의 특정 원소가, 상기 주성분 100몰에 대하여 총계로 0.1~10몰 함유되어 있다. 이것에 의해, 미소 전계시 및 고전계시의 쌍방에서 원하는 높은 압전 d 상수를 고효율로 안정적으로 얻을 수 있는 압전 자기 조성물 및 압전 세라믹 전자부품을 실현한다.

대표도

도 1

## 특허청구의 범위

### 청구항 1.

주성분이 일반식  $\{(1-x)(K_{1-a-b}Na_aLi_b)_m(Nb_{1-c-d}Ta_cSb_d)O_3-x(M1_{0.5}Bi_{0.5})_nM2O_3\}$ (단, M1은 K 및 Na 중에서 선택된 적어도 1종 이상의 금속 원소, M2는 Ti, Zr 및 Sn 중에서 선택된 적어도 1종 이상의 금속 원소를 나타낸다.)로 나타남과 아울러, 상기 x, a, b, c, d, m 및 n이 각각  $0.005 \leq x \leq 0.5$ ,  $0 \leq a \leq 0.9$ ,  $0 \leq b \leq 0.3$ ,  $0 \leq a + b \leq 0.9$ ,  $0 \leq c \leq 0.5$ ,  $0 \leq d \leq 0.1$ ,  $0.9 \leq m \leq 1.1$ , 및  $0.9 \leq n \leq 1.1$ 의 범위에 있으며,

또한, In, Sc, Y, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, 및 Lu 중에서 선택된 적어도 1종의 특정 원소가, 상기 주성분 100몰에 대하여 총계로 0.1~10몰 함유되어 있는 것을 특징으로 하는 압전체 자기 조성물.

### 청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 m은  $0.9 \leq m \leq 0.99$ 인 것을 특징으로 하는 압전체 자기 조성물.

### 청구항 3.

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 특정 원소는 상기 주성분 100몰에 대하여, 총계로 1.5~10몰 함유되어 있는 것을 특징으로 하는 압전체 자기 조성물.

### 청구항 4.

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 주성분 100몰에 대하여, Mn, Ni, Fe, Zn, Cu 및 Mg 중에서 선택된 적어도 1종 이상의 금속 원소가 총계로 0.1~10몰 함유되어 있는 것을 특징으로 하는 압전체 자기 조성물.

### 청구항 5.

압전 세라믹 소체의 표면에 외부전극이 형성된 압전 세라믹 전자부품에 있어서,

상기 압전 세라믹 소체가 제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 기재된 압전체 자기 조성물로 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 압전 세라믹 전자부품.

### 청구항 6.

제5항에 있어서, 상기 압전 세라믹 소체에 내부전극이 매설되어 있는 것을 특징으로 하는 압전 세라믹 전자부품.

명세서

기술분야

본 발명은 압전체 자기 조성물, 및 압전 세라믹 전자부품에 관한 것으로, 보다 상세하게는 Pb(납)를 함유하지 않는 비납계의 압전체 자기 조성물, 및 상기 압전체 자기 조성물을 사용해서 제조된 압전 액츄에이터나 압전 버저(piezoelectric buzzer) 등의 압전 세라믹 전자부품에 관한 것이다.

### 배경기술

최근, 환경면의 배려 등에서 Pb를 함유하지 않는 비납계의 압전체 자기 조성물이 주목받고 있으나, 비납계 압전체 자기 조성물은 PZT(PbTiO<sub>3</sub>-PbZrO<sub>3</sub>) 등의 Pb계 압전체 자기 조성물에 비해서, 일반적으로 압전 d 상수(piezoelectric d constant)가 낮은 것이 알려져 있다.

이러한 상황하에서, 비납계 압전체 자기 조성물 중에서 (K, Na)NbO<sub>3</sub>계 압전체 자기 조성물은 비교적 큰 압전 d 상수(압전 일그러짐 상수(piezoelectric distortion constant))가 얻어지기 때문에, (K, Na)NbO<sub>3</sub>계 압전체 자기 조성물의 연구·개발이 활발하게 행해지고 있다.

예를 들면, 특허문헌 1에는, 일반식:(1-n)(K<sub>1-x-y</sub>Na<sub>x</sub>Li<sub>y</sub>)<sub>m</sub>(Nb<sub>1-z</sub>Ta<sub>z</sub>)O<sub>3</sub>-nM1M2O<sub>3</sub>(단, M1은 2가의 금속 원소, M2는 4가의 금속 원소)를 주성분으로 하는 압전 자기 조성물이 개시되며, 특허문헌 2에는, 일반식:(1-n)(K<sub>1-x-y</sub>Na<sub>x</sub>Li<sub>y</sub>)<sub>m</sub>(Nb<sub>1-z</sub>Ta<sub>z</sub>)O<sub>3</sub>-nM1M2M3O<sub>3</sub>(단, M1은 3가의 금속 원소, M2는 1가의 금속 원소, M3는 4가의 금속 원소)를 주성분으로 하는 압전 자기 조성물이 개시되어 있다. 여기에서, x, y, z, m, n은 특허문헌 1 및 특허문헌 2의 어느 것에 있어서도, 0.1≤x, y≤0.3, x+y<0.75, 0≤z≤0.3, 0.98≤m≤1.0, 및 0<n<0.1의 범위가 되도록 배합되어 있다.

특허문헌 1 및 특허문헌 2에서는, (K, Na, Li)(Nb, Ta)O<sub>3</sub>에, 제3성분으로서 소정 물량의 페로브스카이트형 복합 산화물 M1M2O<sub>3</sub> 또는 M1M2M3O<sub>3</sub>(예를 들면, BaTiO<sub>3</sub>, CaTiO<sub>3</sub>, (Na<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>)TiO<sub>3</sub> 등)를 고용(固溶)시킴으로써, 비유전율  $\epsilon_r$  ( $=\epsilon^T/\epsilon_0$ ;  $\epsilon^T$ 는 절대 유전율,  $\epsilon_0$ 는 진공 유전율을 나타낸다.)이 1000 이상, 전기기계 결합계수  $k_p$ 가 25% 이상을 가지며, 또한 큐리점  $T_c$ 가 200℃를 넘는 압전 자기 조성물을 얻고 있다.

또한, 특허문헌 3에는, {Li<sub>x</sub>(K<sub>1-y</sub>Na<sub>y</sub>)<sub>1-x</sub>} (Nb<sub>1-z-w</sub>Ta<sub>z</sub>Sb<sub>w</sub>)O<sub>3</sub>(단, 0≤x≤0.2, 0≤y≤1, 0<z≤0.4, 0<w≤0.2)로 나타나는 주성분 1몰에 대하여, Ag, Al, Au, B, Ba, Bi, Ca, Ce, Co, Cs, Cu, Dy, Er, Eu, Fe, Ga, Gd, Ge, Hf, Ho, In, Ir, La, Lu, Mg, Mn, Nd, Ni, Pd, Pr, Pt, Rb, Re, Ru, Sc, Si, Sm, Sn, Sr, Tb, Ti, Tm, V, Y, Yb, Zn, Zr의 금속 원소 중에서 선택된 적어도 1종 이상의 금속 원소를 0.005~0.15몰 함유하며, 또한 개기공률(開氣孔率)을 0.4vol% 이하로 한 압전 자기 조성물이 개시되어 있다.

특허문헌 3은 상기 Ag~Zr의 금속 원소 첨가물에 의해 개기공률(압전 자기 조성물의 표면에 생긴 움푹패임량을 vol%로 나타낸 것)을 0.4vol% 이하로 억제함으로써, 기계적 강도를 향상할 수 있다고 되어 있다. 또한, 상기 일반식 {Li<sub>x</sub>(K<sub>1-y</sub>Na<sub>y</sub>)<sub>1-x</sub>} (Nb<sub>1-z-w</sub>Ta<sub>z</sub>Sb<sub>w</sub>)O<sub>3</sub>로 나타나는 조성을 주성분으로 하고 있기 때문에, 상기 일반식으로 나타나는 화합물이 갖는 우수한 압전 d 상수, 전기기계 결합계수  $k_p$ 를 이용해서, 이들의 특성이 우수한 것이 된다고 되어 있다.

특허문헌 4에는, {(K<sub>1-x</sub>Na<sub>x</sub>)<sub>1-y</sub>Ag<sub>y</sub>}NbO<sub>3</sub>-z [M<sup>a+</sup>] [O<sup>2-</sup>]<sub>w/2</sub>(단, 0≤x<1, 0≤y≤0.1, 0≤z≤0.05, 0<y+z, M은 Mn, Mg, In, Si, Ga, Sb 중의 적어도 1종 이상의 금속 원소, a는 금속 원소 M의 평균가수)로 나타나는 압전 자기 조성물이 개시되어 있다.

이 특허문헌 4에서는, (K, Na)NbO<sub>3</sub>에 Ag 및 Mn, Mg, In, Si, Ga, Sb 중의 적어도 1종 이상의 금속 원소를 소정량 첨가함으로써, 유전손실 tanδ가 저하하고, 신뢰성이 향상하는 것 외에, 압전 d 상수의 향상이 가능하다고 되어 있다.

특허문헌 1: 일본국 특허공개 평11-228227호 공보

특허문헌 2: 일본국 특허공개 평11-228228호 공보

특허문헌 3: 일본국 특허공개 2004-244300호 공보

특허문헌 4: 일본국 특허공개 2002-68835호 공보

### 발명의 상세한 설명

그러나, 특허문헌 1 및 2에서는, (K, Na, Li)(Nb, Ta)O<sub>3</sub>에, 제3성분으로서 M1M2O<sub>3</sub> 또는 M1M2M3O<sub>3</sub>를 첨가함으로써, 1000 이상의 높은 비유전율  $\epsilon_r$ 을 얻고 있으나, 상기 제3성분의 함유량을 증가시켜 가면, 전기기계 결합계수  $k_p$ 가 저하하기 때문에, 약간의 압전 d 상수의 상승은 보여지지만 아직 불충분하다. 즉, 압전 d 상수와 유전율  $\epsilon^T$  및 전기기계 결합계수  $k_p$  사이에는, 수식 (1)에 나타내는 관계가 있다.

$$d = k_p \sqrt{\frac{\epsilon^T}{Y}} \quad \dots (1)$$

여기에서, Y는 영률이다.

따라서, 높은 압전 d 상수를 얻기 위해서는, 비유전율  $\epsilon_r$  및 전기기계 결합계수  $k_p$ 의 쌍방을 증대시키는 것이 바람직하지만, 특허문헌 1 및 2와 같이, 단순히 (K, Na, Li)(Nb, Ta)O<sub>3</sub>에, 제3성분으로서 M1M2O<sub>3</sub> 또는 M3M4M2O<sub>3</sub>를 첨가한 것만으로는, 제3성분의 함유량을 증가시켜 가면 전기기계 결합계수  $k_p$ 가 저하해 버리기 때문에, 비유전율  $\epsilon_r$ 을 크게 할 수 있더라도, 충분히 높은 원하는 압전 d 상수를 얻을 수 없다고 하는 문제점이 있었다.

또한, 특허문헌 3은 {Li<sub>x</sub>(K<sub>1-y</sub>Na<sub>y</sub>)<sub>1-x</sub>} (Nb<sub>1-z-w</sub>Ta<sub>z</sub>Sb<sub>w</sub>)O<sub>3</sub>에 In 등의 금속 원소를 첨가함으로써 개기공률을 0.4vol% 이하로 억제할 수 있으나, 본 발명자들이 실험한 바, 압전 d 상수에는 현격한 상승이 보여지지 않아, 원하는 높은 압전 d 상수를 갖는 압전 자기 조성물을 얻을 수 없음이 판명되었다.

또한, 특허문헌 4는 (K, Na)NbO<sub>3</sub>에 Ag, 및 In 등을 첨가시킴으로써 d<sub>31</sub>이 향상한다고 있으나, 그 향상률은 작아, 충분히 높은 압전 d 상수를 갖는 압전 자기 조성물을 얻을 수 없음이 판명되었다.

또한, 최근, 세라믹의 박층화 기술의 진전에 따라, 고전계(高電界) 구동의 적층형 압전 세라믹 전자부품이 개발되어 실용화되어 오고 있다.

그리고, 고전계에서 구동하는 압전 세라믹 전자부품용의 압전재료로서는, 실사용 전계인 고전계에서, 압전 d 상수가 높을 것이 요망되고 있다.

그러나, 실사용 전계인 고전계에서의 압전 d 상수와 통상 측정되어 있는 미소 전계에서의 압전 d 상수는 일반적으로 다르며, 미소 전계의 압전 d 상수가 높다고 해서, 반드시 고전계의 압전 d 상수가 높다고는 할 수 없다.

즉, 압전재료는 도메인이라고 호칭되는 자발분극의 방향이 다른 많은 영역으로 나뉘어져 있다. 그리고, 미소 전계시에는, 자발분극의 방향이 전계의 인가방향과 평행방향을 향한 180°도메인만이 응답한다. 한편, 고전계시에는, 180°도메인의 응답에 더해져서, 자발분극의 방향이 전계의 인가방향과 수직방향을 향한 90°도메인이 전계의 인가방향으로 회전함으로써 큰 일그러짐이 발생하므로, 상기 미소 전계시보다도 큰 압전 d 상수를 얻는 것이 가능해진다. 그러나, 어느 일정한 전계를 넘어서 고전계가 되면, 대부분의 90°도메인이 180°도메인으로 다 회전해 버리기 때문에, 큰 변위량을 얻을 수 없게 된다. 또한, 도메인 구조는 재료 조성에 따라서도 다르기 때문에, 미소 전계시의 압전 d 상수가 높은 재료라도, 도메인 구조의 영향에 의해서는 고전계시의 압전 d 상수는 그다지 높아지지 않는 경우가 있다.

그리고, 본 발명자들의 연구 결과에 의해, 특허문헌 1~4에 기재되어 있는 바와 같은 종래의 비납계 압전체 자기 조성물에서는, 미소 전계에서의 압전 d 상수에 대해서는, 약간의 향상을 기대할 수 있으나, 충분히 높은 압전 d 상수를 얻을 수 없으며, 또한 고전계에서의 압전 d 상수에 대해서는, 원하는 압전 d 상수와 현저한 괴리가 발생하고 있음을 알 수 있었다.

본 발명은 이러한 사정을 감안하여 이루어진 것으로, 미소 전계 및 고전계의 쌍방에서 원하는 높은 압전 d 상수를 실현할 수 있는 비납계의 압전체 자기 조성물, 및 상기 압전체 자기 조성물을 사용해서 제조된 압전 세라믹 전자부품을 제공하는 것을 목적으로 한다.

본 발명자들은 상기 목적을 달성하기 위해서 예의연구한 결과, 소정의 몰비율이 되도록 배합된 페로브스카이트형 구조를 갖는  $(K, Na, Li)(Nb, Ta, Sb)O_3$ 계 화합물에, 제3성분으로서 다른 페로브스카이트형 구조를 갖는  $M1_{0.5}Bi_{0.5}M2O_3$  ( $M1$ 은 K 또는 Na,  $M2$ 는 Ti, Zr, 또는 Sn)를 고용시켜서 주성분을 구성하고, 또한, 주성분 100몰에 대하여, In, Sc, Y, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, 및 Lu 중에서 선택된 적어도 1종의 특정 원소를 총계로 0.1~10몰 함유시킨 형태로 함으로써, 비유전율  $\epsilon_r$  및 전기기계 결합계수  $k_p$  모두를 증대시킬 수 있으며, 또한 높은 퀴리점  $T_c$ 를 얻을 수 있고, 동시에 미소 전계시 및 고전계시의 쌍방에서 원하는 높은 압전  $d$  상수를 갖는 압전체 자기 조성물을 얻을 수 있다고 하는 지견(知見)을 얻었다.

본 발명은 이러한 지견에 기초해서 이루어진 것으로서, 본 발명에 따른 압전체 자기 조성물은, 주성분이 일반식  $\{(1-x)(K_{1-a-b}Na_aLi_b)_m(Nb_{1-c-d}Ta_cSb_d)O_3-x(M1_{0.5}Bi_{0.5})_nM2O_3\}$  (단,  $M1$ 은 K 및 Na 중에서 선택된 적어도 1종 이상의 금속 원소,  $M2$ 는 Ti, Zr 및 Sn 중에서 선택된 적어도 1종 이상의 금속 원소를 나타낸다.)로 나타남과 아울러, 상기  $x, a, b, c, d, m$  및  $n$ 이 각각  $0.005 \leq x \leq 0.5, 0 \leq a \leq 0.9, 0 \leq b \leq 0.3, 0 \leq a+b \leq 0.9, 0 \leq c \leq 0.5, 0 \leq d \leq 0.1, 0.9 \leq m \leq 1.1$ , 및  $0.9 \leq n \leq 1.1$ 의 범위에 있으며, 또한, In, Sc, Y, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, 및 Lu 중에서 선택된 적어도 1종의 특정 원소가, 상기 주성분 100몰에 대하여 총계로 0.1~10몰 함유되어 있는 것을 특징으로 하고 있다.

또한,  $(K_{1-a-b}Na_aLi_b)$ 와  $(Nb_{1-c-d}Ta_cSb_d)$ 와의 배합 몰비  $m$ 을  $0.9 \leq m \leq 0.99$ 의 범위가 되도록 조제한 함으로써, 고전계시의 압전  $d$  상수를 더욱 효과적으로 향상시킬 수 있음을 알 수 있었다.

즉, 본 발명의 압전체 자기 조성물은, 상기  $m$ 은  $0.9 \leq m \leq 0.99$ 인 것이 바람직하다.

또한, 종래부터,  $(K, Na)NbO_3$ 를 주성분으로서 함유하는 압전체 자기 조성물은 양호한 소결체가 얻어지는 소성온도의 온도폭이 매우 좁아, 실용상, 대량생산하는 데 있어서의 중대한 문제가 되고 있어, 양호한 소결체가 얻어지는 소성온도의 온도폭의 확대가 요구되고 있었다.

그래서, 본 발명자들은 예의연구를 거듭하여, 상기 특정 원소의 함유량을, 주성분 100몰에 대하여 총계로 1.5~10몰의 범위가 되도록 조제한 경우에, 안정되게 소성 처리를 행할 수 있는 소성온도의 온도폭  $\Delta T$ 를 넓힐 수 있음을 발견하였다. 이것에 의해 소결 처리시에 소성온도의 변동의 영향을 받기 어려워져서, 불량품의 발생이 억제되어 생산성의 향상을 도모하는 것이 가능해진다.

즉, 본 발명의 압전체 자기 조성물은, 상기 특정 원소는 상기 주성분 100몰에 대하여, 총계로 1.5~10몰 함유되어 있는 것이 바람직하다.

또한, 주성분 100몰에 대하여, Mn, Ni, Fe, Zn, Cu 및 Mg 중에서 선택된 적어도 1종 이상의 금속 원소를 총계로 0.1~10몰 함유시킴으로써, 소성온도의 온도폭  $\Delta T$ 를 보다 한층 넓힐 수 있음을 알 수 있었다.

즉, 본 발명의 압전체 자기 조성물은 상기 주성분 100몰에 대하여, Mn, Ni, Fe, Zn, Cu 및 Mg 중에서 선택된 적어도 1종 이상의 금속 원소가 총계로 0.1~10몰 함유되어 있는 것을 특징으로 하고 있다.

또한, 본 발명에 따른 압전 세라믹 전자부품은, 압전 세라믹 소체의 표면에 외부전극이 형성된 압전 세라믹 전자부품에 있어서, 상기 압전 세라믹 소체가, 상기 압전체 자기 조성물로 형성되어 있는 것을 특징으로 하고 있다.

또한, 본 발명의 압전 세라믹 전자부품은 상기 압전 세라믹 소체에 내부전극이 매설되어 있는 것을 특징으로 하고 있다.

#### <발명의 효과>

본 발명의 압전체 자기 조성물에 따르면, 주성분이 일반식  $\{(1-x)(K_{1-a-b}Na_aLi_b)_m(Nb_{1-c-d}Ta_cSb_d)O_3-x(M1_{0.5}Bi_{0.5})_nM2O_3\}$  (단,  $M1$ 은 K 및 Na 중에서 선택된 적어도 1종 이상의 금속 원소,  $M2$ 는 Ti, Zr 및 Sn 중에서 선택된 적어도 1종 이상의 금속 원소를 나타낸다.)로 나타남과 아울러, 상기  $x, a, b, c, d, m$  및  $n$ 이 각각  $0.005 \leq x \leq 0.5, 0 \leq a \leq 0.9, 0 \leq b \leq 0.3, 0 \leq a+b \leq 0.9, 0 \leq c \leq 0.5, 0 \leq d \leq 0.1, 0.9 \leq m \leq 1.1$ , 및  $0.9 \leq n \leq 1.1$ 의 범위에 있으며, 또한, In, Sc, Y, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, 및 Lu 중에서 선택된 적어도 1종의 특정 원소가, 상기 주성분 100몰에 대하여 총계로

0.1~10몰 함유되어 있으므로, 미소 전계시 및 고전계시의 쌍방에 있어서 압전 d 상수를 향상시킬 수 있다. 구체적으로는, 미소 전계시의 압전  $d_{33}$  상수가 105pC/N 이상, 고전계시의 압전 d 상수가 150pC/N 이상의 압전특성이 양호한 압전체 자기 조성을 얻을 수 있다.

또한, 본 발명의 압전체 자기 조성물은 상기 m을  $0.9 \leq m \leq 0.99$ 로 함으로써, 압전특성을 보다 한층 향상시킬 수 있으며, 구체적으로는, 미소 전계시의 압전  $d_{33}$  상수가 110pC/N 이상, 고전계시의 압전 d 상수가 180pC/N 이상의 압전체 자기 조성을 얻을 수 있다.

또한, 본 발명의 압전체 자기 조성물은, 상기 특정 원소를, 상기 주성분 100몰에 대하여, 총계로 1.5~10몰로 하는 것이 바람직하며, 이 경우, 안정되게 소성 처리를 행할 수 있는 소성온도의 온도폭  $\Delta T$ 를 확대할 수 있고, 소성온도에 온도변동이 발생하더라도 불량품이 발생하는 것을 억제할 수 있다. 구체적으로는, 상기 온도폭  $\Delta T$ 를 20°C 이상으로 할 수 있으며, 생산성의 향상을 도모할 수 있다.

또한, 본 발명의 압전체 자기 조성물은, 상기 주성분 100몰에 대하여, Mn, Ni, Fe, Zn, Cu 및 Mg 중에서 선택된 적어도 1종 이상의 금속 원소가 총계로 0.1~10몰 함유하는 것이 바람직하며, 이 경우, 소성온도의 온도폭  $\Delta T$ 를 보다 한층 넓힐 수 있다. 구체적으로는, 상술한 2가의 금속 원소를 첨가함으로써, 소성온도의 온도폭  $\Delta T$ 를 또한 10~25°C 정도, 즉 상기 온도폭  $\Delta T$ 를 45~60°C 정도 넓힐 수 있다.

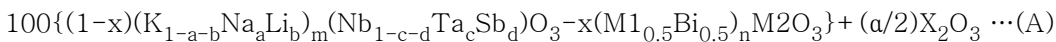
또한, 본 발명의 압전 세라믹 전자부품에 따르면, 압전 세라믹 소체의 표면에 외부전극이 형성된 압전 세라믹 전자부품에 있어서, 상기 압전 세라믹 소체가 상기 압전체 자기 조성물로 형성되어 있으므로, 미소 전계시뿐만 아니라 고전계가 인가되더라도 높은 압전상수를 갖는 압전 세라믹 전자부품을 안정적으로 얻을 수 있다.

또한, 본 발명의 압전 세라믹 전자부품은 상기 압전 세라믹 소체에 내부전극이 매설되어 있어도 좋으며, 압전 액츄에이터와 같이 고전계에서 구동하는 적층형 압전 세라믹 전자부품의 경우라도, 구동전계에서 높은 압전 d 상수를 얻을 수 있고, 압전특성이 우수한 압전 세라믹 전자부품을 안정적으로 고효율로 얻을 수 있다.

### 실시예

다음으로, 본 발명의 실시형태를 상세히 서술한다.

본 발명에 따른 한 실시형태(제1의 실시형태)로서의 압전체 자기 조성물은 하기 일반식 (A)로 나타난다.



여기에서, M1은 K 및 Na 중에서 선택된 적어도 1종 이상의 금속 원소를 나타내고, M2는 Ti, Zr 및 Sn 중에서 선택된 적어도 1종 이상의 금속 원소를 나타내며, X는 In, Sc, Y, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, 및 Lu 중에서 선택된 적어도 1종의 특정 원소를 나타내고 있다.

또한, 상기 a, x, a, b, c, d, m 및 n은 수식 (2)~(10)을 만족하고 있다.

$$0.1 \leq a \leq 10 \cdots(2)$$

$$0.005 \leq x \leq 0.5 \cdots(3)$$

$$0 \leq a \leq 0.9 \cdots(4)$$

$$0 \leq b \leq 0.3 \cdots(5)$$

$$0 \leq a + b \leq 0.9 \cdots(6)$$

$$0 \leq c \leq 0.5 \cdots(7)$$

$$0 \leq d \leq 0.1 \cdots(8)$$

$$0.9 \leq m \leq 1.1 \dots (9)$$

$$0.9 \leq n \leq 1.1 \dots (10)$$

이와 같이 본 압전체 자기 조성물은, 소정 배합 몰비가 되도록 조제된 페로브스카이트형 구조(일반식  $ABO_3$ )를 갖는  $\{(K_{1-a-b}Na_aLi_b)_m(Nb_{1-c-d}Ta_cSb_d)O_3-(M_{1-0.5}Bi_{0.5})_nM_2O_3\}$ 로 주성분이 구성됨과 아울러, 상기 주성분 100몰에 대하여 In, Sc 등의 특정 원소 X가 0.1~10몰의 범위로 함유되어 있으며, 이것에 의해 미소 전계시 및 고전계시의 쌍방에 있어서 압전 d 상수를 향상시킬 수 있어, 원하는 압전특성을 갖는 압전체 자기 조성물을 얻을 수 있다.

즉, [배경기술]의 항에서도 서술한 바와 같이, (K, Na, Li)(Nb, Ta) $O_3$ 에, 제3성분으로서 특정 조성성분의 페로브스카이트형 복합 산화물을 고용시킴으로써, 압전 d 상수를 높게 하는 것이 가능하지만, 단순히 (K, Na, Li)(Nb, Ta) $O_3$ 에, 특정 조성성분의 페로브스카이트형 복합 산화물을 고용시킨 것만으로는 충분히 높은 압전 d 상수(예를 들면, 100pC/N 이상)를 얻을 수 없고, 특히 고전계시에 있어서 Pb계 압전체 자기 조성물에 비해서 압전특성이 떨어진다고 하는 결점이 있었다.

페로브스카이트형 구조는, 도 1에 나타내는 바와 같이, B사이트 이온을 중심으로 한 산소 팔면체 구조가 뼈대가 되며, 상기 뼈대 내의 공간에 A사이트 이온이 배위한 구조를 갖고 있다. 도면 중, P가 산소 팔면체 구조의 뼈대, 흑구(black sphere)가 B사이트 이온, 사선구가 A사이트 이온, 백구(white sphere)가  $O^{2-}$  이온을 나타내고 있다.

따라서, 예를 들면, (K, Na)Nb $O_3$ 의 경우는, B사이트 이온인 Nb $^{5+}$ 를 중심으로 한 산소 팔면체 구조의 뼈대의 공간에 A사이트 이온인 K $^{+}$  및 Na $^{+}$ 가 배위하고, (Na $_{0.5}$ Bi $_{0.5}$ ) $_n$ Ti $O_3$ 의 경우는 B사이트 이온인 Ti $^{4+}$ 를 중심으로 한 산소 팔면체 구조의 뼈대의 공간에 A사이트 이온인 Na $^{+}$  및 Bi $^{3+}$ 가 배위하게 된다.

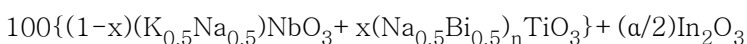
그리고, 조성이 다른 페로브스카이트 구조의 복합 산화물끼리를 균질하게 고용시키기 위해서는 B사이트 이온을 중심으로 한 산소 팔면체 구조를 서로 무리 없이 정합시킬 필요가 있다.

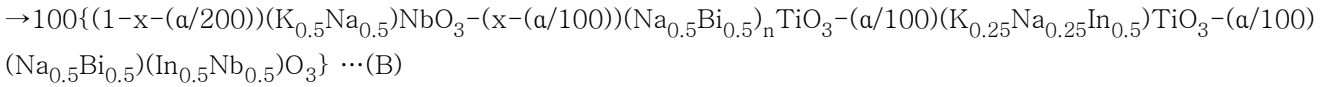
그런데, 예를 들면, (K, Na)Nb $O_3$ 와 LiSb $O_3$ 와 같이 B사이트 이온의 가수가 동일한 경우는, B사이트 이온인 Nb $^{5+}$ 와 Sb $^{5+}$ 는 서로 비교적 자유롭게 서로 섞이기 때문에, 양자를 고용시키더라도 전체로서 균일한 산소 팔면체 구조의 뼈대를 형성하여, 정합성을 확보할 수 있다고 생각된다.

그러나, B사이트 이온의 가수가 다른 페로브스카이트형 복합 산화물끼리를 고용시키는 경우, 예를 들면, (K, Na)Nb $O_3$ 와 (Na $_{0.5}$ Bi $_{0.5}$ ) $_n$ Ti $O_3$ 를 고용시키는 경우는, 국소적인 전하 밸런스를 유지하도록 행동하기 때문에, K $^{+}$  주위에는 Nb $^{5+}$ 만이 고용하고, Bi $^{3+}$  주위에는 Ti $^{4+}$ 만이 고용한다. 따라서, Nb $^{5+}$ 와 Ti $^{4+}$ 는 자유롭게 서로 섞일 수 없으며, 서로 크기가 다른 산소 팔면체 구조를 형성한다고 생각된다. 다시 말하면, 이 경우, 양자간의 산소 팔면체 구조의 정합성이 나빠져서, 그 결과, 양호한 압전체 자기 조성물이 얻어지기 어렵고, 압전성이 손상된다고 생각된다.

그래서, 본 실시형태에서는, 상기 주성분에 대하여 In, Sc 등의 특정 원소를 소정 몰량 첨가함으로써, 다른 페로브스카이트형 복합 산화물의 산소 팔면체 구조의 정합성을 확보하고, 이것에 의해 미소 전계시 및 고전계시의 쌍방에 있어서 높은 압전 d 상수를 얻도록 하고 있다.

즉, (K $_{0.5}$ Na $_{0.5}$ )Nb $O_3$ , 및 (Na $_{0.5}$ Bi $_{0.5}$ ) $_n$ Ti $O_3$ 에 더해져서, 특정 원소로서, 예를 들면 In을 산화물 형태로 첨가한 경우, 화학 반응식 (B)에 나타내는 바와 같이, In의 일부는 (K $_{0.5}$ Na $_{0.5}$ )Nb $O_3$ 의 K 및 Na의 일부와 (Na $_{0.5}$ Bi $_{0.5}$ ) $_n$ Ti $O_3$ 의 Ti의 일부에 치환 고용하지만, In은 전체의 전하 밸런스를 유지하도록 작용하여, Nb 및 Ti의 일부와도 서로 섞인다.





이와 같이  $In^{3+}$ 는 각각의 A사이트 이온 및 B사이트 이온과 서로 섞이기 때문에, 서로 섞인 층이, 다른 페로브스카이트형 복합 산화물끼리의 부정합을 완화하여 무리가 없는 정합성을 성립하며, 이것에 의해 정합층을 형성한다고 생각된다. 이와 같은  $\{(a/100)(K_{0.25}Na_{0.25}In_{0.5})TiO_3-(a/100)(Na_{0.5}Bi_{0.5})(In_{0.5}Nb_{0.5})O_3\}$ 의 정합층이 존재함으로써, 미소 전계에 있어서도 충분히 높은 압전 d 상수가 얻어진다고 생각된다. 또한, 이 정합층은 도메인 월(domain wall)을 형성한다고 생각되기 때문에, B사이트 이온의 가수가 동일한 페로브스카이트형 복합 산화물끼리를 고용시킨 경우에 비해서, 작은 도메인이 다수 형성된다고 예측된다. 그리고, 이 다수의 작은 도메인의 각각이 고전계 인가시에 신축, 회전하며, 이것에 의해 전체로서 큰 변형, 일그러짐을 발생시킨다. 이 결과, 고전계 구동시에서는, B사이트 이온의 가수가 동일한 페로브스카이트끼리를 고용시킨 경우에 비해서, 훨씬 높은 압전 d 상수를 얻을 수 있다. 그리고 이것에 의해, 미소 전계시뿐만 아니라, 고전계시에 있어서도 압전 d 상수가 높은 양호한 압전특성을 갖는 압전체 자기 조성을 얻을 수 있다고 생각된다.

상기 특정 원소 X는 상기 열거한 In, Sc, Y, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, 및 Lu 중에서 선택된 적어도 1종에 한정된다. 즉, 이들 특정 원소 X는 모두 3가의 금속 원소이지만, 3가의 금속 원소이면 한정되지 않는다는 것은 아니며, 예를 들면, Bi, La 등은 첨가 원소로서 부적당하고, 특정 원소 X는 상술의 열거한 금속 원소에 한정된다.

다음으로, a, x, a, b, c, d, m, 및 n을 상기 수식 (2)~(10)의 범위로 한정할 이유를 상세히 서술한다.

(1)a

상술한 바와 같이 In 등의 특정 원소를 첨가함으로써, 미소 전계시 및 고전계시의 쌍방에 있어서 압전 d 상수를 향상시킬 수 있으나, 그를 위해서는 주성분 100몰에 대한 특정 원소 X의 함유 몰량 a를, 적어도 0.1몰 이상으로 할 필요가 있다. 한편, 상기 함유 몰량 a가 주성분 100몰에 대하여 10몰을 넘으면 특정 원소 X의 함유량이 과잉이 되어 고용 한계를 넘기 때문에, 다 고용할 수 없게 된 특정 원소 X가 결정입계에 석출해서 도전층을 형성하여, 분극 불량이 발생할 우려가 있다.

그래서, 본 실시형태에서는, 주성분 100몰에 대한 특정 원소 X의 함유 몰량 a를,  $0.1 \leq a \leq 10$ 이 되도록 조제하고 있다.

또한, 상기 함유 몰량 a를  $1.5 \leq a \leq 10$ 의 범위로 한 경우는, 안정되게 소성 처리를 행할 수 있는 소성온도의 온도폭  $\Delta T$ 를 넓힐 수 있다.

즉, 종래의 압전체 자기 조성물에서는, 안정되게 소성 처리를 행할 수 있는 소성온도의 온도폭  $\Delta T$ 가 매우 좁아, 소성 처리시에 있어서의 소성온도에 변동이 발생하면, 불량품의 발생률이 증가하여, 생산성의 저하를 초래할 우려가 있었다.

그런데, 본 발명자들의 실험결과에 의해, 특정 원소 X의 함유 몰량 a를 주성분 100몰에 대하여  $1.5 \leq a \leq 10$ 으로 함으로써, 안정되게 소성 처리를 행할 수 있는 소성온도의 온도폭  $\Delta T$ 를 넓힐 수 있음이 판명되었다. 그리고, 이것에 의해 소성온도에 여유가 발생하기 때문에, 소성온도에 약간의 변동이 발생하더라도 소결성을 손상시키는 일이 없으며, 따라서 압전특성이 양호한 압전체 자기 조성물을 안정적으로 고효율로 얻는 것이 가능해진다. 구체적으로는, 소성온도의 온도폭  $\Delta T$ 를  $20^\circ C$  이상으로 할 수 있으며, 따라서, 특정 원소 X의 함유 몰량 a는 주성분 100몰에 대하여  $1.5 \leq a \leq 10$ 으로 하는 것이 바람직하다.

(2)x

x는 제3성분인  $(M1_{0.5}Bi_{0.5})_nM2O_3$ 의 주성분 중의 배합 몰비를 규정하지만, x가 0.005 미만이면  $(M1_{0.5}Bi_{0.5})_nM2O_3$ 의 함유량이 과소(過少)가 되어 비유전율  $\epsilon_r$  및 전기기계 결합계수  $kp$ 가 작아지며, 이 때문에 원하는 고압전 d 상수를 얻을 수 없어, 압전특성의 향상을 도모할 수 없다. 한편, x가 0.5를 넘으면 쿼리점  $T_c$ 의 저하가 현저해지고, 전기기계 결합계수  $kp$ 가 급격하게 저하해서 압전특성이 악화한다.

그래서, 본 실시형태에서는, x가  $0.005 \leq x \leq 0.5$ 가 되도록 조성성분을 조제하고 있다.

(3)a, b



Na 및 Li는 필요에 따라서 주성분 중에 함유되며, K의 일부와 치환 고용한 형태로 존재하지만, Na의 배합 몰비를 규정하는 a가 0.9를 넘으면 강유전체를 형성할 수 없게 되고, 또한, Li의 배합 몰비를 규정하는 b가 0.3을 넘으면 K와의 고용 한계를 넘어 버려서, 어떠한 경우도 압전성을 나타내지 않게 된다. 또한, a와 b의 총계가 0.9를 넘은 경우는, 비유전율  $\epsilon_r$ 이 현저하게 저하하여, 원하는 고압전 d 상수를 얻을 수 없게 된다.

그래서, 본 실시형태에서는, a, b가  $0 \leq a \leq 0.9$ ,  $0 \leq b \leq 0.3$ , 및  $0 \leq a + b \leq 0.9$ 가 되도록 조성성분을 조제하고 있다.

(4)c

Ta도 필요에 따라서 주성분 중에 함유되며, Nb의 일부와 치환 고용한 형태로 존재하지만, Ta의 배합 몰비를 규정하는 c가 0.5를 넘으면 전기기계 결합계수  $k_p$ 가 대폭으로 저하해서, 미소 전계시 및 고전계시의 쌍방에서 압전 d 상수의 열화가 현저하여, 원하는 압전특성을 얻을 수 없게 된다.

그래서, 본 실시형태에서는, c가  $0 \leq c \leq 0.5$ 가 되도록 조성성분을 조제하고 있다.

(5)d

Sb도 필요에 따라서 주성분 중에 함유되며, Nb의 일부와 치환 고용한 형태로 존재하지만, Sb의 배합 몰비를 규정하는 d가 0.1을 넘으면, 퀴리점  $T_c$ 의 저하가 현저하여, 압전성을 나타내지 않게 된다.

그래서, 본 실시형태에서는, d가  $0 \leq d \leq 0.1$ 이 되도록 조성성분을 조제하고 있다.

(6)m

m은  $(K_{1-a-b}Na_aLi_b)_m(Nb_{1-c-d}Ta_cSb_d)O_3$ 의 A사이트와 B사이트의 배합 몰비를 규정하지만, m이 0.9 미만이면 A사이트의 배합 몰비가 과소가 되어 전기기계 결합계수  $k_p$ 가 대폭으로 저하하고, 동시에, 미소 전계시 및 고전계시의 쌍방에서 압전 d 상수의 저하가 현저하여, 원하는 압전특성을 얻을 수 없게 된다. 한편, m이 1.1을 넘으면 A사이트의 배합 몰비가 과잉이 되어, 소결 불량이 된다.

그래서, 본 실시형태에서는, m이  $0.9 \leq m \leq 1.1$ 이 되도록 조성성분을 조제하고 있다. 또한, 보다 높은 압전 d 상수를 얻는 관점에서는, m은  $0.9 \leq m \leq 0.99$ 로 하는 것이 바람직하다.

(7)n

n은  $(M_{1.0.5}Bi_{0.5})_nM_2O_3$ 의 A사이트와 B사이트의 배합 몰비를 규정하지만, n이 0.9 미만인 경우나 1.1을 넘은 경우는, 모두 전기기계 결합계수  $k_p$ 가 대폭으로 저하해서 미소 전계시 및 고전계시의 쌍방에서 압전 d 상수의 저하가 현저하여, 원하는 압전특성을 얻을 수 없게 된다. 한편, n이 1.1을 넘으면 A사이트의 배합 몰비가 과잉이 되어, 소결 불량이 발생한다.

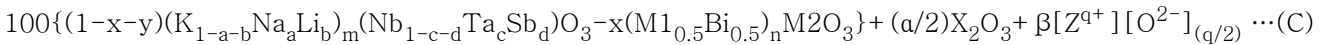
그래서, 본 실시형태에서는, n이  $0.9 \leq n \leq 1.1$ 이 되도록 조성성분을 조제하고 있다.

이와 같이 본 실시형태에서는, 일반식 (A)로 나타나는 압전체 자기 조성물이 수식 (2)~(10)을 만족하도록 조제되어 있으므로, 미소 전계시 및 고전계시의 쌍방에 있어서 높은 압전 d 상수를 갖는 압전특성이 우수한 압전체 자기 조성물을 얻을 수 있다.

또한, 특정 원소 X의 함유 몰량 a를 주성분 100몰에 대하여,  $1.5 \leq a \leq 10$ 이 되도록 조제함으로써, 안정되게 소성 처리할 수 있는 소성온도의 온도폭  $\Delta T$ 를 넓게 할 수 있으며, 이것에 의해 원하는 압전 d 상수를 갖는 압전특성이 양호한 압전체 자기 조성물을 안정적으로 고효율로 얻을 수 있고, 생산성의 향상을 도모할 수 있다.

또한, 본 발명은 상기 실시형태의 압전체 자기 조성물에 한정되는 것은 아니며, 일반식 (A)에 있어서, Mn, Ni, Fe, Zn, Cu 및 Mg의 적어도 1종을, 고용체로 이루어지는 주성분 100몰에 대하여 0.1~10몰 첨가하는 것도 바람직하고, 이것에 의해, 소성온도의 온도폭  $\Delta T$ 를 보다 한층 넓힐 수 있으며, 생산성의 향상을 더욱 도모하는 것이 가능해진다(제2의 실시형태).

이 경우, 압전체 자기 조성물은 하기 일반식 (C)로 나타낼 수 있다.



여기에서, Z는 Mn, Ni, Fe, Zn, Cu 및 Mg의 적어도 1종의 금속 원소를 나타내고 있다.

상기 열거한 Mn, Ni, Fe, Zn, Cu, Mg를 주성분으로 첨가함으로써 소성온도의 온도폭  $\Delta T$ 를 넓힐 수 있는 것은, 이들 원소가 결정립 내에 고용하면 전하 보상에 기여하여 정합층의 생성을 용이하게 하고, 이것에 의해 소결성이 향상하기 때문이라고 생각된다.

한편, 주성분 100몰에 대한 첨가 물량을 0.1~10몰로 한 것은, 소성온도의 온도폭  $\Delta T$ 의 보다 한층의 확대효과를 얻기 위해서는, 주성분 100몰에 대하여 적어도 0.1몰은 필요하며, 한편, 첨가 물량이 10몰을 넘으면, 반대로 소결 불량이 될 우려가 있기 때문이다.

따라서, Mn, Ni, Fe, Zn, Cu, Mg를 주성분으로 첨가하는 경우는, 그 함유량을 주성분 100몰에 대하여 0.1~10몰이 되도록 조절하는 것이 필요하다.

다음으로, 상기 압전체 자기 조성물을 사용해서 제조된 압전 세라믹 전자부품에 대해서 설명한다.

도 2는 본 발명에 따른 압전 세라믹 전자부품으로서의 적층 압전 액츄에이터의 한 실시형태를 나타내는 단면도로서, 상기 적층 압전 액츄에이터는 압전 세라믹 소체(1)와, 상기 압전 세라믹 소체(1)의 양단부에 형성된 Ag 등의 도전성 재료로 이루어지는 외부전극(2(2a, 2b))과, 압전 세라믹 소체(1)의 내부에 병렬 대향 형상으로 매설된 Ag나 Ag-Pd 등의 도전성 재료로 형성된 내부전극(3(3a~3g))으로 구성되어 있다.

상기 적층 압전 액츄에이터는 내부전극(3a, 3c, 3e, 3g)의 일단(一端)이 한쪽의 외부전극(2a)과 전기적으로 접속되고, 내부전극(3b, 3d, 3f)의 일단은 다른쪽의 외부전극(2b)과 전기적으로 접속되어 있다. 그리고, 상기 적층 압전 액츄에이터에서는, 외부전극(2a)과 외부전극(2b) 사이에 전압이 인가되면, 압전 종효과에 의해 화살표 X로 나타내는 적층방향으로 변위한다.

다음으로, 상기 적층 압전 액츄에이터의 제조방법을 상세히 서술한다.

우선, 세라믹 소원료로서  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$  및  $SnO_2$  중의 적어도 1종,  $In_2O_3$ ,  $Sc_2O_3$ ,  $Y_2O_3$ ,  $Nd_2O_3$ ,  $Sm_2O_3$ ,  $Eu_2O_3$ ,  $Gd_2O_3$ ,  $Tb_4O_7$ ,  $Dy_2O_3$ ,  $Ho_2O_3$ ,  $Er_2O_3$ ,  $Yb_2O_3$ , 및  $Lu_2O_3$  중의 적어도 1종, 및  $K_2CO_3$ ,  $Nb_2O_5$ ,  $Bi_2O_3$ , 필요에 따라서  $Na_2CO_3$ ,  $Li_2CO_3$ , 또한 필요에 따라서  $MnCO_3$ ,  $NiO$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $ZnO$ ,  $CuO$  및  $MgCO_3$  중의 적어도 1종을 소정량 칭량하고, 상기 칭량 물을 지르코니아 등의 분쇄 매체가 내유된 볼밀에 투입해서 충분히 습식으로 혼합하고, 건조시켜서 세라믹 원료분말을 얻는다.

그리고 이 후, 세라믹 원료분말을 소정 온도(예를 들면,  $600\sim 1000^\circ C$ )에서 하소하여, 하소물을 제작한 후, 다시 볼밀 내에서 습식 분쇄하여, 소성 전 원료분말을 제작한다.

다음으로, 이렇게 해서 제작된 소성 전 원료분말에 유기 바인더를 첨가하고, 습식으로 혼합 처리를 행하여 슬러리 형상으로 하며, 그 후, 닥터블레이드법을 사용해서, 세라믹 그린시트를 제작한다.

이어서, Ag나 Ag-Pd를 주성분으로 한 내부전극용 도전성 페이스트를 사용해서, 상기 세라믹 그린시트상에 스크린 인쇄를 실시하여 전극 패턴을 형성한다.

다음으로, 이들 전극 패턴이 스크린 인쇄된 세라믹 그린시트를 적층한 후, 전극 패턴이 스크린 인쇄되어 있지 않은 세라믹 그린시트로 협지(挾持)하고, 압착해서 적층체를 제작한다. 이어서, 이 적층체를 소정 치수로 절단하여 알루미늄제의 토깍(상자)에 수용하고, 소정 온도(예를 들면,  $250\sim 500^\circ C$ )에서 탈바인더 처리를 행한 후, 소정 온도(예를 들면,  $1050\sim 1200^\circ C$ )에서 소성 처리를 실시하여, 내부전극이 매설된 압전 세라믹 소체를 형성한다.

그리고 이 후, 압전 세라믹 소재의 양단부에 Ag 등으로 이루어지는 외부전극용 도전성 페이스트를 도포하고, 소정 온도(예를 들면, 750°C~850°C)에서 베이킹 처리를 행하여 외부전극(2a, 2b)을 형성하며, 또한 소정의 분극 처리를 행하여, 이것에 의해 적층 압전 액츄에이터가 제조된다. 한편, 외부전극(2a, 2b)은 밀착성이 양호하면 되고, 예를 들면 스퍼터링법이나 진공 증착법 등의 박막 형성방법으로 형성해도 된다.

이와 같이 본 실시형태에서는, 적층 압전 액츄에이터가 본 발명의 압전 자기 조성물을 사용해서 제조되어 있으므로, 예를 들면, 1kV/mm의 고전계를 인가한 경우라도, 압전 d 상수가 크며, 변위량이 큰 압전 액츄에이터를 얻을 수 있다.

한편, 본 발명은 상기 실시형태에 한정되는 것은 아니다. 상기 실시형태에서는, 압전 세라믹 전자부품으로서 적층 압전 액츄에이터에 대하여 설명하였으나, 단판형 압전 액츄에이터나 바이모르프형 압전 액츄에이터에도 적용할 수 있으며, 또한 압전 발진자, 압전 버저, 압전 센서 등의 각종 압전 세라믹 전자부품에도 상기 압전체 자기 조성물을 사용할 수 있는 것은 말할 것도 없다.

다음으로, 본 발명의 실시예를 구체적으로 설명한다.

#### 실시예 1

세라믹 소원료로서,  $K_2CO_3$ ,  $Na_2CO_3$ ,  $Nb_2O_5$ ,  $Bi_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $SnO_2$ ,  $In_2O_3$ ,  $Sc_2O_3$ ,  $Yb_2O_3$ ,  $Y_2O_3$ ,  $Nd_2O_3$ ,  $Eu_2O_3$ ,  $Gd_2O_3$ ,  $Dy_2O_3$ ,  $Sm_2O_3$ ,  $Ho_2O_3$ ,  $Er_2O_3$ ,  $Tb_4O_7$ , 및  $Lu_2O_3$ 를 준비하였다.

다음으로, 이들 세라믹 소원료를, 표 1에 나타내는 바와 같은 조성물이 얻어지도록 칭량하고, 상기 칭량물을 볼밀에 투입하며, 알코올 중에서 약 18시간 습식 혼합하고, 얻어진 혼합물을 건조한 후, 700°C~1000°C의 온도에서 하소하여, 하소물을 얻었다.

이어서, 이 하소물을 조분쇄(粗粉碎)한 후, 유기 바인더를 적량 첨가하고, 볼밀 내에서 약 16시간 습식 분쇄하며, 40메시의 체를 통과시켜서 입도 조정하였다.

다음으로, 입도 조정된 분체를  $9.8 \times 10^7 \sim 1.96 \times 10^8 Pa$ 의 압력으로 가압해서 성형 가공을 실시하여, 직경 10mm, 두께 1.2mm의 원판형상 성형체를 제작하고, 또한, 이 성형체를 대기중 1050°C~1200°C의 온도에서 2시간 유지해서 소성 처리를 실시하여, 세라믹 소재를 얻었다.

한편, 소성 처리는 각 시료에 대하여 1050~1200°C 사이에서 소성온도를 5°C마다 2시간 행하고, 각 소성온도에서의 압전  $d_{33}$  상수를  $d_{33}$  미터(meter)로 측정하며, 압전  $d_{33}$  상수가 최대가 되는 소성온도를 최적 소성온도로 하고, 최대 압전  $d_{33}$  상수의 80% 이상의 압전  $d_{33}$  상수가 얻어지는 소성 온도역(溫度域)을, 안정되게 소성 처리를 행할 수 있는 소성온도의 온도폭  $\Delta T$ 로 하였다.

이어서, 진공 증착법을 사용해서, 각 세라믹 소재의 양 주면에 Ag전극을 형성하고, 그 후, 배스 온도(bath temperature) 20°C~180°C의 절연 오일 중에서 2~10kV/mm의 직류전압을 10~30분 인가해서 분극 처리를 실시하여, 일반식:  $100\{(1-x)(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.98}NbO_3-x(M1_{0.5}Bi_{0.5})_nM2O_3\} + (a/2)X_2O_3$ 로 나타나는 시료번호 1~27의 조성물을 얻었다.

표 1은 시료번호 1~27의 조성성분을 나타내고 있다.

[표 1]

시료 번호	조성 : 100[(1-x)(K <sub>0.5</sub> Na <sub>0.5</sub> ) <sub>0.98</sub> NbO <sub>3</sub> -x(M1 <sub>0.5</sub> Bi <sub>0.5</sub> )M2O <sub>3</sub> ] + (α/2)X <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				
	x	M1	M2	X	α
1	0.05	Na	Ti	In	2
2	0.05	Na	Ti	Sc	2
3	0.05	Na	Ti	Yb	2
4	0.05	Na	Ti	Y	2
5	0.05	Na	Ti	Nd	2
6	0.05	Na	Ti	Eu	2
7	0.05	Na	Ti	Gd	2
8	0.05	Na	Ti	Dy	2
9	0.05	Na	Ti	Sm	2
10	0.05	Na	Ti	Ho	2
11	0.05	Na	Ti	Er	2
12	0.05	Na	Ti	Tb	2
13	0.05	Na	Ti	Lu	2
14	0.05	Na	Ti	Yb/In	1/1
15	0.05	Na	Ti	Y/In	1/1
16*	0.05	Na	Ti	Bi	2
17*	0.05	Na	Ti	La	2
18*	0.05	Na	Ti	—	—
19	0.05	Na	Ti	In	0.1
20	0.05	Na	Ti	In	1
21	0.05	Na	Ti	In	1.5
22	0.05	Na	Ti	In	10
23*	0.05	Na	Ti	In	15
24	0.05	Na	Zr	In	2
25	0.05	Na	Sn	In	2
26	0.05	K	Ti	In	2
27	—	—	—	In	2

\*는 본 발명 범위 외

다음으로, 각 시료번호 1~27에 대하여, 비유전율  $\epsilon_r$ , 전기기계 결합계수  $k_p$ , 미소 전계시의 압전  $d_{33}$  상수(이하, 간단히 "압전  $d_{33}$  상수"라고 말함.), 고전계시의 압전  $d_{33}$  상수(이하, "고전계시 압전  $d_{33}$  상수"라고 말함.), 및 퀴리점  $T_c$ 를 측정하였다.

여기에서, 비유전율  $\epsilon_r$ 은 임피던스 애널라이저로 측정한 용량 및 시료 치수로부터 구하고, 전기기계 결합계수  $k_p$ 는 임피던스 애널라이저를 사용해서, 공진-반공진법에 의해 구하였다.

또한, 압전  $d_{33}$  상수는  $d_{33}$  미터를 사용해서 약 1V/mm의 전계를 인가했을 때에 상당하는 진동을 주고, 그때의 발생 전하량으로부터 구하였다.

또한, 고전계시 압전  $d_{33}$  상수는 두께방향으로 1kV/mm의 전계를 인가했을 때의 두께의 방향의 변위량을 변위계로 측정하고, 이어서, 이 변위량을 두께로 나눴셈하여 일그러짐률을 산출하며, 상기 일그러짐률을 전계로 나눴셈하여 산출하였다.

퀴리점  $T_c$ 는 비유전율  $\epsilon_r$ 의 온도특성을 측정하고, 상기 비유전율  $\epsilon_r$ 의 극대 온도를 산출해서 얻었다.

표 2는 시료번호 1~27의 각 측정결과, 및 소성온도의 온도폭  $\Delta T$ 를 나타내고 있다.

[표 2]

시료 번호	비유전율 $\epsilon_r$	전기기계 결합계수 $k_p$ (%)	압전 $d_{33}$ 상수 (pC/N)	고전계시 압전 $d_{33}$ 상수 (pC/N)	큐리점 $T_c$ (°C)	소성온도의 온도폭 $\Delta T$ (°C)
1	790	50.1	242	393	310	35
2	765	47.3	221	364	310	35
3	810	37.2	165	274	290	35
4	910	31.6	157	261	280	35
5	890	27.0	130	218	290	25
6	896	29.4	143	239	290	25
7	810	29.2	133	223	300	25
8	863	32.2	146	244	290	35
9	846	35.4	165	274	290	35
10	736	33.6	142	237	300	35
11	856	35.2	165	274	290	35
12	860	27.2	121	210	290	35
13	765	47.2	225	370	310	35
14	854	49.5	237	385	300	40
15	843	48.7	233	383	300	40
16*	654	13.5	63	93	260	재현성 낮고 불량률 $\geq 95\%$
17*	573	11.8	52	74	270	
18*	623	15.4	64	90	310	
19	763	24.3	112	182	310	5
20	772	24.8	114	186	310	10
21	788	48.3	231	381	310	30
22	782	49.5	230	376	310	30
23*	압전성을 나타내지 않음					
24	675	46.3	201	332	310	40
25	576	44.2	182	301	310	40
26	593	44.3	183	303	310	35
27	380	30.1	93	124	400	20

\*는 본 발명 범위 외

시료번호 1~17은 조성식:  $\{0.95(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.98}NbO_3 - 0.05(Na_{0.5}Bi_{0.5})TiO_3\}$ 로 나타나는 주성분 100몰에 대하여, 3개의 각 금속 원소를 총계로 2몰 함유하고 있다.

이 중 시료번호 1~15는 본 발명의 특정 원소(In, Sc, Yb, Nd, Eu, Gd, Dy, Sm, Ho, Er, Tb 및 Lu)를 첨가하고 있으므로, 비유전율  $\epsilon_r$  및 전기기계 결합계수  $k_p$ 의 쌍방이 모두 높으며, 그 결과, 압전  $d_{33}$  상수는 105pC/N 이상, 고전계시 압전  $d_{33}$  상수는 150pC/N 이상이 되어, 양호한 압전특성을 얻고 있다.

또한, 각 금속 원소의 함유 몰량  $\alpha$ 도 주성분 100몰에 대하여 2몰이며, 1.5~10몰의 범위이므로, 안정되게 소성 가능한 소성온도의 온도폭  $\Delta T$ 도 25~40°C로 넓게 할 수 있음을 알 수 있었다.

이에 비해서 시료번호 16, 17은 특정 원소 이외의 3개의 금속 원소로서 Bi, La를 첨가하고 있기 때문에, 전기기계 결합계수  $k_p$ 가 극단적으로 저하하고, 이 때문에 압전  $d_{33}$  상수 및 고전계시 압전  $d_{33}$  상수 모두 낮아, 원하는 압전특성을 얻을 수 없었다. 또한, 소성온도에도 편차가 발생하여, 동일한 소성온도에서 소성 처리하더라도 재현성이 부족하며, 불량률이 95% 이상이 되었다. 이는 Bi나 La는  $BaTiO_3$ 의 B사이트에 고용할 수 없어,  $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ 와  $(Na_{0.5}Bi_{0.5})TiO_3$ 와의 정합층을 안정되게 형성할 수 없었기 때문이라고 생각된다.

또한, 시료번호 18은 주성분에 대하여 첨가 원소를 포함하고 있지 않으며, 이 때문에, 시료번호 16, 17과 거의 동일하게, 전기기계 결합계수  $k_p$ 가 극단적으로 저하하여, 그 결과, 압전  $d_{33}$  상수 및 고전계시 압전  $d_{33}$  상수 모두가 낮아, 원하는 압전특성을 얻을 수 없었다. 또한, 소성온도에도 편차가 발생하여, 동일한 소성온도에서 소성 처리하더라도 재현성이 부족하며, 불량률이 95% 이상이 되었다.

이상으로부터 압전특성의 향상을 도모하기 위해서는, 본 발명 범위 내로서 열거한 특정 원소를 주성분으로 첨가하는 것이 대단히 중요함이 확인되었다.

시료번호 19~23은, 조성식:  $\{0.95(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.98}NbO_3 - 0.05(Na_{0.5}Bi_{0.5})TiO_3\}$ 로 나타나는 주성분에 대하여, In의 함유 물량을 다르게 하고 있다.

시료번호 23은 분극 불량이 되어 압전성을 나타내지 않았다. 이는 In의 첨가 물량이 주성분 100몰에 대하여 15몰로 과잉이기 때문에, 주성분에 다 고용할 수 없게 된 In이 결정입계에 석출하여, 도전층을 형성했기 때문이라고 생각된다.

이에 비해서 시료번호 19~22는, 주성분 100몰에 대하여 0.1~10몰의 범위로 In을 첨가하고 있으므로, 압전  $d_{33}$  상수가 105pC/N 이상, 고전계시 압전  $d_{33}$  상수가 150pC/N 이상이 되어, 양호한 압전특성이 얻어짐을 알 수 있었다.

또한, 시료번호 21, 22는 주성분 100몰에 대한 In의 함유 물량  $\alpha$ 가 1.5~10몰이므로, 시료번호 19, 20에 비해서, 압전  $d_{33}$  상수 및 고전계시 압전  $d_{33}$  상수가 더욱 향상하며, 또한 소성온도의 온도폭  $\Delta T$ 도 넓어짐을 알 수 있었다. 이는 In의 첨가량이 1.5몰 미만이면,  $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ 와  $(Na_{0.5}Bi_{0.5})TiO_3$ 의 정합층이 충분히 형성되지 않기 때문에, 압전특성도 약간 낮아지고, 소성온도의 온도폭  $\Delta T$ 도 10℃ 이하로 좁아졌으나, In을 1.5몰 이상 첨가시킨 경우는 원하는 정합층이 형성되며, 그 결과 안정된 원하는 압전 자기 조성물이 얻어지기 때문이라고 생각된다.

시료번호 24~26은  $(M1_{0.5}Bi_{0.5})M2O_3$ 의 각 성분종을 본 발명 범위 내에서 다르게 한 것이지만, 압전  $d_{33}$  상수가 105pC/N 이상, 고전계시 압전  $d_{33}$  상수가 150pC/N 이상인 양호한 압전특성을 얻을 수 있으며, 또한 소성온도의 온도폭  $\Delta T$ 도 35~40℃로 넓게 할 수 있음을 알 수 있었다. 따라서, M1으로서 Na, K의 어느 적어도 1종, M2로서 Ti, Zr, Sn의 어느 적어도 1종을 사용할 수 있음이 확인되었다.

또한, 시료번호 27은 조성물 중에  $(M1_{0.5}Bi_{0.5})M2O_3$ 가 함유되어 있지 않기 때문에, 압전  $d_{33}$  상수가 105pC/N 미만, 고전계시 압전  $d_{33}$  상수가 150pC/N 미만이 되어 원하는 양호한 압전특성을 얻을 수 없음이 확인되었다.

## 실시예 2

세라믹 소원료로서,  $K_2CO_3$ ,  $Na_2CO_3$ ,  $Li_2CO_3$ ,  $Nb_2O_5$ ,  $Ta_2O_5$ ,  $Sb_2O_5$ ,  $Bi_2O_3$ ,  $TiO_2$ , 및  $In_2O_3$ 를 준비하고, 이들 세라믹 소원료를, 표 3에 나타내는 바와 같은 조성물이 얻어지도록 칭량하며, [실시예 1] 과 동일한 방법·순서를 사용해서 시료번호 31~55의 시험편을 제작하였다. 또한, 소성온도의 온도폭  $\Delta T$ 도 [실시예 1] 과 동일하게 해서 구하였다.

이어서, [실시예 1] 의 방법·순서를 사용해서 비유전율  $\epsilon_r$ , 전기기계 결합계수  $k_p$ , 압전  $d_{33}$  상수, 고전계시 압전  $d_{33}$  상수, 퀴리점  $T_c$ 를 측정하였다.

표 3은 시료번호 31~55의 성분 조성을 나타내고, 표 4는 그 측정결과 및 소성온도의 온도폭  $\Delta T$ 를 나타내고 있다.

[표 3]

시료 번호	조성: 100[(1-x)(K <sub>1-a-b</sub> Na <sub>a</sub> Li <sub>b</sub> ) <sub>m</sub> (Nb <sub>1-c-d</sub> Ta <sub>c</sub> Sb <sub>d</sub> )O <sub>3-x</sub> (Na <sub>0.5</sub> Bi <sub>0.5</sub> ) <sub>n</sub> TiO <sub>3</sub> ]+In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>									
	x	a	b	c	d	m	n			
31	0.005	0.5	0	0	0	0.98	1			
32	0.1	0.5	0	0	0	0.98	1			
33	0.3	0.5	0	0	0	0.98	1			
34	0.5	0.5	0	0	0	0.98	1			
35*	0.6	0.5	0	0	0	0.98	1			
36	0.05	0	0	0	0	0.98	1			
37	0.05	0.9	0	0	0	0.98	1			
38*	0.05	0.95	0	0	0	0.98	1			
39	0.05	0.35	0.3	0	0	0.98	1			
40*	0.05	0.3	0.4	0	0	0.98	1			
41	0.005	0.5	0	0.5	0	0.98	1			
42*	0.005	0.5	0	0.6	0	0.98	1			
43	0.005	0.5	0	0	0.1	0.98	1			
44*	0.005	0.5	0	0	0.2	0.98	1			
45*	0.05	0.5	0	0	0	0.80	1			
46	0.05	0.5	0	0	0	0.90	1			
47	0.05	0.5	0	0	0	0.95	1			
48	0.05	0.5	0	0	0	0.99	1			
49	0.05	0.5	0	0	0	1.00	1			
50	0.05	0.5	0	0	0	1.10	1			
51*	0.05	0.5	0	0	0	1.20	1			
52*	0.005	0.5	0	0	0	0.98	0.8			
53	0.005	0.5	0	0	0	0.98	0.9			
54	0.005	0.5	0	0	0	0.98	1.1			
55*	0.005	0.5	0	0	0	0.98	1.2			

\*는 발명 범위 외

[표 4]

시료 번호	비유전율 $\epsilon_r$	전기기계 결합계수 $k_p$ (%)	압전 $d_{33}$ 상수 (pC/N)	고전계시 압전 $d_{33}$ 상수 (pC/N)	퀴리점 $T_c$ (°C)	소성온도의 온도폭 $\Delta T$ (°C)
31	456	43.2	162	267	380	25
32	589	44.2	182	296	350	30
33	1021	42.3	232	380	260	35
34	1523	32.3	212	345	150	35
35*	압전성을 나타내지 않음					
36	976	31.2	171	284	340	20
37	1056	27.6	153	255	310	35
38*	압전성을 나타내지 않음					
39	778	41.2	192	314	310	35
40*	압전성을 나타내지 않음					
41	1643	33.4	225	368	130	35
42*	2120	5.9	53	70	50	35
43	1420	38.4	243	390	180	35
44*	압전성을 나타내지 않음					
45*	678	10.8	53	60	310	25
46	756	42.1	204	330	310	35
47	762	46.3	221	364	310	35
48	682	49.3	223	366	310	35
49	583	28.4	109	153	310	35
50	563	27.8	105	150	310	35
51*	—					소결 불량
52*	682	11.3	55	73	390	35
53	665	35.2	163	271	390	35
54	693	34.3	154	256	390	35
55*	685	11.0	50	68	390	35

\*는 본 발명 범위 외

시료번호 35는 x가 0.6으로서, 0.5를 넘고 있기 때문에, 제3성분인  $(Na_{0.5}Bi_{0.5})TiO_3$ 의 함유몰량이 과잉이 되어 분극 불량이 발생해서, 압전성을 나타내지 않았다.

이에 비해서 시료번호 31~34는 x가 0.005~0.5이므로, 105pC/N 이상의 압전  $d_{33}$  상수, 및 150pC/N 이상의 고전계 압전  $d_{33}$  상수를 갖는 압전특성이 양호한 압전 세라믹 전자부품이 얻어지는 것이 확인되었다.

또한, 시료번호 38은 a가 0.95로서, 0.9를 넘고 있기 때문에, Na의 배합 몰비가 과잉이 되어 K에 대한 고용 한계를 넘어 버려 압전성을 나타내지 않았다.

이에 비해서 시료번호 36, 37은 a가 0~0.9이므로, 105pC/N 이상의 압전  $d_{33}$  상수, 및 150pC/N 이상의 고전계 압전  $d_{33}$  상수를 갖는 압전특성이 양호한 압전 세라믹 전자부품이 얻어지는 것이 확인되었다.

또한, 시료번호 40은 b가 0.4로서, 0.3을 넘고 있기 때문에, Li의 배합 몰비가 과잉이 되어 강유전상(強誘電相)을 형성할 수 없으며, 압전성을 나타내지 않았다.

이에 비해서 시료번호 39는 b가 0.3이므로, 105pC/N 이상의 압전  $d_{33}$  상수, 및 150pC/N 이상의 고전계 압전  $d_{33}$  상수를 갖는 압전특성이 양호한 압전 세라믹 전자부품이 얻어지는 것이 확인되었다.

또한, 시료번호 42는 c가 0.6으로서, 0.5를 넘고 있기 때문에, 압전  $d_{33}$  상수는 53pC/N, 고전계 압전  $d_{33}$  상수가 70pC/N으로 낮아, 양호한 압전특성이 얻어지지 않음을 알 수 있었다.



이에 비해서 시료번호 41은  $c$ 가 0.5이므로, 105pC/N 이상의 압전  $d_{33}$  상수, 및 150pC/N 이상의 고전계 압전  $d_{33}$  상수를 갖는 압전특성이 양호한 압전 세라믹 전자부품이 얻어지는 것이 확인되었다.

또한, 시료번호 44는  $d$ 가 0.2로서, 0.1을 넘고 있기 때문에,  $S_b$ 가 과잉이 되어 퀴리점  $T_c$ 가 저하하며, 이 때문에 압전성을 나타내지 않았다.

이에 비해서 시료번호 43은  $d$ 가 0.1이므로, 105pC/N 이상의 압전  $d_{33}$  상수, 및 150pC/N 이상의 고전계 압전  $d_{33}$  상수를 갖는 압전특성이 양호한 압전 세라믹 전자부품이 얻어지는 것이 확인되었다.

또한, 시료번호 45는  $m$ 이 0.80으로서, 0.9 미만이므로, 압전  $d_{33}$  상수는 53pC/N, 고전계 압전  $d_{33}$  상수가 60pC/N으로 낮아, 양호한 압전특성이 얻어지지 않음을 알 수 있었다.

또한, 시료번호 51은  $m$ 이 1.20으로서, 1.1을 넘고 있기 때문에, 소결 불량이 되었다.

이에 비해서 시료번호 46~50은  $m$ 이 0.9~1.1의 범위에 있으므로, 100pC/N 이상의 압전  $d_{33}$  상수, 및 200pC/N 이상의 고전계 압전  $d_{33}$  상수를 갖는 압전특성이 양호한 압전 세라믹 전자부품을 얻을 수 있었다.

특히, 시료번호 46~48과 같이,  $m$ 을 0.9~0.99의 범위로 함으로써, 압전  $d_{33}$  상수는 200pC/N 이상, 고전계시 압전  $d_{33}$  상수는 330pC/N 이상이 되어, 시료번호 49, 50에 비해서, 보다 한층 압전특성을 향상시킬 수 있음을 알 수 있었다.

한편,  $m$ 이 0.99를 넘으면 약간 압전특성이 저하하는 것은, K 등의 A사이트를 구성해야 할 성분량이 많아져서, 이 때문에 고용체의 합성반응에 관여하지 않았던 원소가 Ti 등의 제3성분의 B사이트를 구성하는 4가의 원소와 우선적으로 반응하여, 부분적으로 압전성을 갖지 않는 2차상을 형성하기 때문이라고 생각된다.

시료번호 52는  $n$ 이 0.8로서, 0.9 미만이기 때문에, 압전  $d_{33}$  상수는 55pC/N, 고전계 압전  $d_{33}$  상수가 73pC/N으로 낮아, 양호한 압전특성이 얻어지지 않음을 알 수 있었다.

또한, 시료번호 55는  $n$ 이 1.2로서, 1.1을 넘고 있기 때문에, 압전  $d_{33}$  상수는 50pC/N, 고전계 압전  $d_{33}$  상수가 68pC/N으로 낮아, 양호한 압전특성이 얻어지지 않음을 알 수 있었다.

이에 비해서 시료번호 53, 54는  $n$ 이 0.9~1.1의 범위에 있으므로, 105pC/N 이상의 압전  $d_{33}$  상수, 및 150pC/N 이상의 고전계 압전  $d_{33}$  상수를 갖는 압전특성이 양호한 압전 세라믹 전자부품을 얻을 수 있었다.

이와 같이 주성분 중의 각 배합 몰비를 나타내는  $x, a, b, c, d, m$  및  $n$ 을, 각각  $0.005 \leq x \leq 0.5, 0 \leq a \leq 0.9, 0 \leq b \leq 0.3, 0 \leq a + b \leq 0.9, 0 \leq c \leq 0.5, 0 \leq d \leq 0.1, 0.9 \leq m \leq 1.1$ , 및  $0.9 \leq n \leq 1.1$ 로 함으로써, 압전  $d_{33}$  상수가 105pC/N 이상, 고전계시 압전  $d_{33}$  상수가 150pC/N 이상의 압전특성이 양호한 압전 세라믹 전자부품을 얻을 수 있음을 알 수 있었다.

### 실시예 3

시료번호 1의 조성에 소정량의 Mn, Ni, Fe, Zn, Cu, Mg를 첨가하고, 압전특성 및 소성온도의 온도폭  $\Delta T$ 를 평가하였다.

즉, 세라믹 소원료로서,  $K_2CO_3, Na_2CO_3, Nb_2O_5, Bi_2O_3, TiO_2, In_2O_3, MnCO_3, NiO, Fe_2O_3, ZnO, CuO$  및  $MgCO_3$ 를 준비하고, 이들 세라믹 소원료를, 표 7에 나타내는 바와 같은 조성물이 얻어지도록 칭량하며, [실시예 1] 과 동일한 방법·순서를 사용해서 시료번호 61~70의 시험편을 제작하였다. 또한, 소성온도의 온도폭  $\Delta T$ 도 [실시예 1] 과 동일하게 해서 구하였다.

이어서, 각 시료번호 61~70에 대하여, [실시예 1] 의 방법·순서를 사용해서 비유전율  $\epsilon_r$ , 전기기계 결합계수  $k_p$ , 압전  $d_{33}$  상수, 고전계시 압전  $d_{33}$  상수, 퀴리점  $T_c$ 를 측정하였다.

표 5는 시료번호 61~70의 성분 조성과 각종 측정결과 및 소성온도의 온도폭 ΔT를 시료번호 1의 측정결과 및 소성온도의 온도폭 ΔT와 함께 나타내고 있다.

[표 5]

시료 번호	100[0.95(K <sub>0.5</sub> Na <sub>0.5</sub> ) <sub>0.98</sub> NbO <sub>3</sub> - 0.05(Na <sub>0.5</sub> Bi <sub>0.5</sub> )TiO <sub>3</sub> ] + In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + β[Z <sup>n+</sup> ][O <sup>2-</sup> ] <sub>(g/2)</sub>									
	Z	β (몰)	비유전율 ε <sub>r</sub>	전기기계 결합계수 k <sub>p</sub> (%)	압전 d <sub>33</sub> 상수 (pC/N)	고전계시 압전 d <sub>33</sub> 상수 (pC/N)	큐리점 T <sub>c</sub> (°C)	소성온도의 온도폭 ΔT (°C)		
1	—	0	790	50.1	242	393	310	35		
61	Mn	1	612	38.2	166	265	310	55		
62	Ni	1	644	40.8	181	286	310	50		
63	Fe	1	880	39.6	206	329	310	55		
64	Zn	1	586	35.0	161	251	310	60		
65	Cu	1	589	36.3	163	248	310	60		
66	Mg	1	850	37.5	191	298	310	50		
67	Mn	0.1	751	41.7	213	337	310	45		
68	Mn	5	604	36.6	162	251	310	55		
69	Mn	10	505	32.3	126	190	310	50		
70*	Mn	15	—	—	—	—	—	소결 불량		

\*는 본 발명( 청구항 4)범위 외

이 표 5로부터 명백하듯이, 시료번호 61~69는 Mn, Ni, Fe, Zn, Cu 또는 Mg를 주성분 100몰에 대하여 1~10몰의 범위로 첨가하고 있으므로, 시료번호 1에 비해서, 압전 d<sub>33</sub> 상수 및 고전계 압전 d<sub>33</sub> 상수는 약간 저하하고 있으나, 105pC/N 이상의 압전 d<sub>33</sub> 상수, 및 150pC/N 이상의 고전계시 압전 d<sub>33</sub> 상수를 가지며, 또한, 안정되게 소결하는 소성온도의 온도폭 ΔT가 45~60°C로 넓어졌다. 즉, 시료번호 1에 비해서, 10~25°C정도 더 넓어지고 있으며, 보다 넓은 온도폭 ΔT에서의 소성 처리가 가능함을 알 수 있었다.

또한, 시료번호 70은 Mn의 첨가몰량이 주성분 100몰에 대해서 15몰로 많고, 10몰을 넘고 있기 때문에 소결 불량을 초래하였다.

이러한 점들로부터, Mn, Ni, Fe, Zn, Cu 또는 Mg를 주성분 100몰에 대해서 1~10몰의 범위로 첨가함으로써, 소성온도의 온도폭 ΔT를 보다 한층 넓게 할 수 있음이 확인되었다.

**도면의 간단한 설명**

도 1은 페로브스카이트의 산소 팔면체 구조를 모식적으로 나타낸 입체도이다.

도 2는 본 발명에 따른 압전 세라믹 전자부품으로서의 적층 압전 액츄에이터의 한 실시형태를 나타내는 단면도이다.

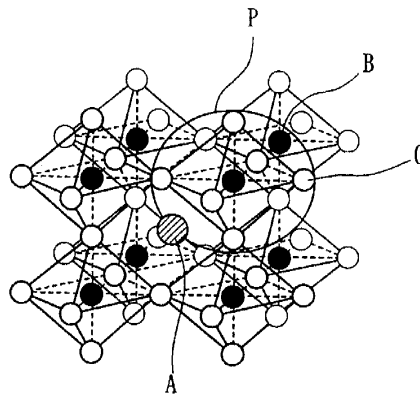
<부호의 설명>

1 : 압전 세라믹 소체 2a, 2b : 외부전극

3 : 내부전극

**도면**

**도면1**



**도면2**

