



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년01월21일

(11) 등록번호 10-1485284

(24) 등록일자 2015년01월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01L 41/18 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2013-7029240

(22) 출원일자(국제) 2012년06월26일

심사청구일자 2013년11월04일

(85) 번역문제출일자 2013년11월04일

(65) 공개번호 10-2014-0025438

(43) 공개일자 2014년03월04일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2012/066832

(87) 국제공개번호 WO 2014/002285

국제공개일자 2014년01월03일

(56) 선행기술조사문헌

JP2006151790 A

JP2010219157 A

WO2008032500 A1

전체 청구항 수 : 총 4 항

(73) 특허권자

혼다덴시 가부시키키가이샤

일본국 아이치-켄 441-3193 도요하시-시 오이와초 아자-오야마즈카 20

(72) 발명자

나가레다 겐지

일본국 아이치켄 도요하시시 오이와초 오야마즈카 20반치 혼다덴시 가부시키키가이샤 내

하야시 아즈히로

일본국 아이치켄 도요하시시 오이와초 오야마즈카 20반치 혼다덴시 가부시키키가이샤 내

(74) 대리인

강일우

심사관 : 노영철

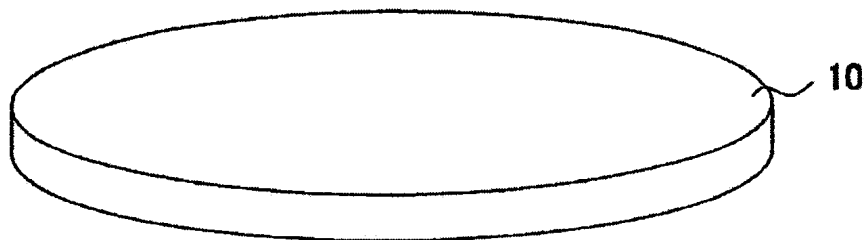
(54) 발명의 명칭 압전 자기 조성물

(57) 요약

[과제] 납을 포함하지 않고 조성할 수 있는 니오브산 알칼리계의 조성물로서, 양호한 압전 특성을 가지는 압전 자기 조성물을 제공하는 것.

[해결수단] 압전 자기 조성물(10)은, 조성식  $\{Li_x(K_{1-y}Na_y)_{1-x}\}(Nb_{1-z}Sb_z)O_3$ 로 표시되며, 첨가물인 금속 원소로서 Bi 및 Fe를 포함한다. Bi의 첨가량(mol비)을 v, Fe의 첨가량(mol비)을 w로 했을 때,  $0.03 \leq x \leq 0.045$ ,  $0.5 \leq y \leq 0.58$ ,  $0.03 \leq z \leq 0.045$ ,  $0.006 \leq v \leq w \leq 0.010$ 의 범위를 만족시키는 조성으로 압전 자기 조성물(10)이 제조된다.

대표도 - 도1



**특허청구의 범위**

**청구항 1**

조성식  $\{Li_x(K_{1-y}Na_y)\}_{1-x}(Nb_{1-z}Sb_z)O_3$ 로 표시되며, 첨가물인 금속 원소로서 Bi 및 Fe를 포함한 압전 자기 조성물로서, Bi의 첨가량(mol비)을 v, Fe의 첨가량(mol비)을 w로 했을 때, 하기의 관계식,

$0.03 \leq x \leq 0.045$ ,  $0.5 \leq y \leq 0.58$ ,  $0.03 \leq z \leq 0.045$ ,  $0.006 \leq v < w \leq 0.010$ 의 범위를 만족시키는 조성을 가지는 것과 함께,

압전 정수  $d_{33}$ 이 250pC/N 이상인 것을 특징으로 하는 압전 자기 조성물.

**청구항 2**

제 1 항에 있어서,

퀴리 온도가 330℃ 이상인 것을 특징으로 하는 압전 자기 조성물.

**청구항 3**

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 압전 자기 조성물은 표면 및 이면을 가지는 원판 형상이며, 지름방향의 전기기계 결합계수  $K_p$ 가 0.44 이상이고, 비유전율  $\epsilon_{33}^T / \epsilon_0$ 이 1390 이상인 것을 특징으로 하는 압전 자기 조성물.

**청구항 4**

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 압전 자기 조성물은 표면 및 이면을 가지는 원판 형상이며, 지름방향의 전기기계 결합계수  $K_p$ 가 0.44 이상이고, 비유전율  $\epsilon_{33}^T / \epsilon_0$ 이 1390 이상이며, 유전손실  $\tan \delta$ 가 0.03 이하인 것을 특징으로 하는 압전 자기 조성물.

**명세서**

**기술분야**

[0001] 본 발명은, 액추에이터, 초음파 센서, 초음파 진동자 등에 이용되는 니오브산 알칼리계의 압전 자기 조성물에 관한 것이다.

**배경기술**

[0002] 압전 자기 조성물은, 액추에이터, 초음파 센서, 초음파 진동자 등의 압전 소자로서 이용되어 있다. 현재, 압전 특성이 뛰어난 압전 자기 조성물로서는, 티탄산 지르콘산납(PZT) 등과 같이 납화합물을 포함한 것이 실용화되어 있지만, 납화합물을 포함한 압전 자기 조성물은 환경에의 악영향이 염려되고 있다. 이 때문에, 최근, 납화합물을 포함하지 않는 압전 자기 조성물이 주목받아, 연구 개발이 진행되고 있다. 이 납화합물을 포함하지 않는 압전 자기 조성물로서, 니오브산 알칼리계의 압전 자기 조성물이 특허문헌 1 등에서 제안되어 있다.

[0003] 특허문헌 1에 개시되어 있는 압전 자기 조성물은, 조성식  $\{Li_x(K_{1-y}Na_y)\}_{1-x}(Nb_{1-z}Sb_z)O_3$ 로 표시되는 조성식으로 나타나고, x, y, z가,  $0 < x \leq 0.2$ ,  $0 < y < 1$ ,  $0 < z \leq 0.2$ 의 조성 범위로 되어 있다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

[0004] (특허문헌 0001) 일본특허공보 제 4631246 호

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0005] 그러나, 본 발명자들은, 특허문헌 1에 개시되어 있는 제조 방법으로 상기 조성의 니오브산 알칼리계의 압전 자기 조성물의 제작을 시도했지만, 치밀한 세라믹스를 얻는 것이 곤란하고, 압전 특성도 양호한 것을 얻을 수 없었다.

[0006] 본 발명은 상기의 과제에 감안하여 이루어진 것으로, 그 목적은, 납을 포함하지 않고 조성할 수 있는 니오브산 알칼리계의 조성물로서, 양호한 압전 특성을 가지는 압전 자기 조성물을 제공하는 것에 있다.

**과제의 해결 수단**

[0007] 상기 과제를 해결하기 위해서, 청구항 1에 기재된 발명은, 조성식  $\{Li_x(K_{1-y}Na_y)_{1-x}\}(Nb_{1-z}Sb_z)O_3$ 로 표시되며, 첨가물인 금속 원소로서 Bi 및 Fe를 포함한 압전 자기 조성물로서, Bi의 첨가량(mol비)을 v, Fe의 첨가량(mol비)을 w로 했을 때, 하기의 관계식,  $0.03 \leq x \leq 0.045$ ,  $0.5 \leq y \leq 0.58$ ,  $0.03 \leq z \leq 0.045$ ,  $0.006 \leq v < w \leq 0.010$ 의 범위를 만족시키는 조성을 가지는 것과 함께, 압전 정수  $d_{33}$ 이 250pC/N 이상인 것을 특징으로 하는 압전 자기 조성물을 그 요지로 한다.

[0008] 청구항 1에 기재된 발명에 의하면, 조성식  $\{Li_x(K_{1-y}Na_y)_{1-x}\}(Nb_{1-z}Sb_z)O_3$ 로 표시되는 니오브산 알칼리계의 조성물에 대해서, Bi와 Fe와의 금속 원소가 적절한 비율로 첨가된다. 이와 같이 하면, 납을 포함하지 않고 조성된 압전 자기 조성물에서, 양호한 압전 특성을 얻을 수 있다. 또한, 압전 정수  $d_{33}$ 이 250pC/N 이상이므로, 본 발명의 압전 자기 조성물을 이용하는 것에 의해, 압전 성능이 양호한 전기기계 변환소자(압전 액추에이터나 초음파 센서 등)를 구성할 수 있다.

[0009] 청구항 2에 기재된 발명은, 청구항 1에 있어서, 큐리 온도(Curie temperature)가 330℃ 이상인 것을 그 요지로 한다.

[0010] 청구항 2에 기재된 발명에 의하면, 큐리 온도가 330℃ 이상이므로, 본 발명의 압전 자기 조성물을 이용하는 것에 의해, 내열성이 뛰어난 전기기계 변환소자(압전 액추에이터나 초음파 센서 등)를 구성할 수 있다.

[0011] 청구항 3에 기재된 발명은, 청구항 1 또는 2에 있어서, 상기 압전 자기 조성물은 표면 및 이면(裏面)을 가지는 원판 형상이며, 지름방향의 전기기계 결합계수  $K_p$ 가 0.44 이상이고, 비유전율  $\epsilon_{33}^T / \epsilon_0$ 이 1390 이상인 것을 그 요지로 한다.

[0012] 청구항 3에 기재된 발명에 의하면, 지름방향의 전기기계 결합계수  $K_p$ 가 0.44 이상이고, 비유전율  $\epsilon_{33}^T / \epsilon_0$ 이 1390 이상이므로, 본 발명의 압전 자기 조성물을 이용하는 것에 의해, 압전 성능이 양호한 전기기계 변환소자(압전 액추에이터나 초음파 센서 등)를 구성할 수 있다.

[0013] 청구항 4에 기재된 발명은, 청구항 1 또는 2에 있어서, 상기 압전 자기 조성물은 표면 및 이면을 가지는 원판 형상이며, 지름방향의 전기기계 결합계수  $K_p$ 가 0.44 이상이고, 비유전율  $\epsilon_{33}^T / \epsilon_0$ 이 1390 이상이며, 유전손실  $\tan \delta$ 가 0.03 이하인 것을 그 요지로 한다.

[0014] 청구항 4에 기재된 발명에 의하면, 지름방향의 전기기계 결합계수  $K_p$ 가 0.44 이상이고, 비유전율  $\epsilon_{33}^T / \epsilon_0$ 이 1390 이상이며, 유전손실  $\tan \delta$ 가 0.03 이하이므로, 본 발명의 압전 자기 조성물을 이용하는 것에 의해, 압전 성능이 양호한 전기기계 변환소자(압전 액추에이터나 초음파 센서 등)를 구성할 수 있다.

**발명의 효과**

[0015] 이상 상세히 서술한 것처럼, 청구항 1 내지 4에 기재된 발명에 의하면, 납을 포함하지 않고 조성할 수 있고, 양호한 압전 특성을 가지는 압전 자기 조성물을 제공할 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

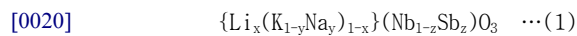
[0016] 도 1은 일 실시형태의 압전 자기 조성물을 나타내는 사시도.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0017] 이하, 본 발명을 압전 자기 조성물에 구체화한 일 실시형태를 도면에 기초하여 상세하게 설명한다.

[0018] 도 1은, 본 실시형태의 압전 자기 조성물(10)을 나타내는 사시도이다. 압전 자기 조성물(10)은, 표면 및 이면을 가지는 원판 형상이며, 직경 15mm, 두께 1mm의 사이즈를 가지고 있다. 압전 자기 조성물(10)은, 예를 들면 초음파 유량계를 구성하기 위한 초음파 센서로서 사용된다.

[0019] 본 실시형태의 압전 자기 조성물(10)은, 니오브산 칼륨 나트륨계(니오브산 알칼리계)의 압전 자기 조성물이며, 페로브스카이트(Perovskite) 구조의 결정상을 포함하여 구성되어 있다. 보다 상세하게는, 압전 자기 조성물(10)은, 이하의 조성식 (1)로 표시되고, 첨가물인 금속 원소로서 Bi(비스무트) 및 Fe(철)를 포함한 자기 조성물이다.



[0021] 다만, Bi의 첨가량(mol비)을 v, Fe의 첨가량(mol비)을 w로 했을 때,  $0.03 \leq x \leq 0.045$ ,  $0.5 \leq y \leq 0.58$ ,  $0.03 \leq z \leq 0.045$ ,  $0.006 \leq v \leq w \leq 0.010$ 의 범위를 만족시키는 조성을 가진다.

[0022] 이하, 압전 자기 조성물(10)의 제조 방법에 대해 상세히 서술한다.

[0023] 먼저,  $K_2CO_3$ ,  $Na_2CO_3$ ,  $Li_2CO_3$ ,  $Nb_2O_5$ ,  $Sb_2O_3$ ,  $Bi_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ 의 원료 분말(순도 99% 이상)을 준비한다. 그리고, 표 1에 나타내는 실시예 1~18 및 비교예 1~19의 각각의 조성을 만족시키도록, 각각의 금속 원소를 함유하는 원료 분말을 칭량하고, 불밀에 의해 알코올중에서 24시간 혼합하여 혼합 슬러리를 얻는다. 한편, 각각의 금속 원소를 함유하는 원료 분말(화합물)의 종류는 특별히 한정되지 않지만, 각 금속 원소의 산화물, 탄산염 등을 적합하게 이용할 수 있다.

[0024] 다음으로, 얻어진 혼합 슬러리를 건조하고, 900℃에서 3시간 가소한 후에, 불밀에 의해서 24시간 분쇄하였다. 또한, 바인더로서 폴리비닐알코올 수용액을 첨가하여, 조립(造粒)하였다. 그리고, 조립 후의 분체를 압력 200MPa로, 직경 18mm, 두께 2mm의 원판 형상으로 가압 성형하고, 이 성형체를 1000~1200℃에서 2.5시간 소성하여, 소성체를 제작하였다. 한편, 이 때의 소성 온도는, 1000~1200℃ 사이로 소성체가 최대 밀도가 되는 온도를 선정하였다.

[0025] 다음으로, 소성 후의 각 소성체의 양면을 평행하게 연마하고, 도 1에 나타내는 직경 약 15mm, 두께 1mm의 원판 형상으로 가공한 후, 이 원판 시료의 양면에 은페이스트를 도포하고 700℃에서 소부(baking)를 행하여 대향 전극을 형성하였다. 계속하여, 130℃의 실리콘 오일중에서 3kV/mm의 직류 전압을 20분간 전극 사이에 인가하고, 두께 방향으로 분극을 실시하여 압전 자기 조성물(10)로 하였다.

[0026]

[표 1]

	조성					전기적 특성				
	X Li	y Na	z Sb	v Bi	w Fe	압전정수 $d_{33}$ (pC/N)	지름방향 Kp	비유전율 $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$	유전손실 tanδ	퀴리온도 Tc(°C)
비교예1	0.040	0.54	0.040	0.000	0.000	148	0.345	868	0.179	365
비교예2	0.040	0.54	0.040	0.000	0.008	121	0.312	813	0.058	370
비교예3	0.040	0.54	0.040	0.002	0.002	209	0.459	958	0.026	355
비교예4	0.040	0.54	0.040	0.004	0.004	237	0.481	1105	0.023	345
비교예5	0.040	0.54	0.040	0.004	0.008	214	0.436	1156	0.025	360
비교예6	0.040	0.54	0.040	0.004	0.012	220	0.426	1154	0.027	370
비교예7	0.040	0.54	0.040	0.005	0.008	240	0.448	1283	0.026	350
실시예1	0.040	0.54	0.040	0.006	0.006	265	0.480	1392	0.023	345
실시예2	0.040	0.54	0.040	0.006	0.007	264	0.469	1430	0.025	345
실시예3	0.040	0.54	0.040	0.006	0.008	273	0.473	1479	0.025	345
실시예4	0.040	0.54	0.040	0.006	0.009	261	0.466	1430	0.026	345
실시예5	0.040	0.54	0.040	0.006	0.01	260	0.472	1408	0.025	345
실시예6	0.040	0.54	0.040	0.007	0.007	274	0.485	1459	0.023	345
실시예7	0.040	0.54	0.040	0.007	0.008	278	0.472	1484	0.025	345
비교예8	0.040	0.54	0.040	0.008	0.006	241	0.461	1281	0.034	345
실시예8	0.040	0.54	0.040	0.008	0.008	276	0.487	1501	0.024	345
실시예9	0.040	0.54	0.040	0.008	0.01	254	0.471	1470	0.025	345
비교예9	0.040	0.54	0.040	0.008	0.012	243	0.433	1370	0.027	345
실시예10	0.040	0.54	0.040	0.009	0.009	280	0.472	1472	0.024	345
실시예11	0.040	0.54	0.040	0.009	0.01	270	0.467	1457	0.025	345
비교예10	0.040	0.54	0.040	0.010	0	89	0.198	1510	0.559	390
비교예11	0.040	0.54	0.040	0.010	0.004	210	0.407	1175	0.089	335
비교예12	0.040	0.54	0.040	0.010	0.008	229	0.424	1392	0.051	345
실시예12	0.040	0.54	0.040	0.010	0.01	251	0.447	1433	0.025	335
비교예13	0.040	0.54	0.040	0.012	0.006	174	0.355	1164	0.179	340
비교예14	0.040	0.54	0.040	0.012	0.012	201	0.385	1282	0.027	350
비교예15	0.040	0.54	0.040	0.016	0.004	59	0.171	805	0.282	400
비교예16	0.040	0.54	0.040	0.016	0.008	132	0.229	1493	0.442	420
비교예17	0.040	0.54	0.040	0.016	0.016	141	0.279	1270	0.028	390
실시예13	0.040	0.50	0.040	0.008	0.008	274	0.486	1490	0.024	345
실시예14	0.040	0.58	0.040	0.008	0.008	270	0.483	1492	0.024	345
실시예15	0.030	0.54	0.030	0.008	0.008	256	0.478	1473	0.022	355
실시예16	0.045	0.54	0.045	0.008	0.008	263	0.486	1500	0.023	340
비교예18	0.050	0.54	0.050	0.008	0.008	240	0.426	1409	0.022	330
비교예19	0.060	0.54	0.060	0.008	0.008	218	0.392	1358	0.021	320
실시예17	0.030	0.54	0.045	0.008	0.008	262	0.480	1482	0.022	345
실시예18	0.045	0.54	0.030	0.008	0.008	264	0.475	1478	0.022	345

[0027]

[0028]

이와 같이 하여, 실시예 1~18 및 비교예 1~19에 관한 압전 자기 조성물(10)의 샘플을 각각 제조하였다. 또한, 본 발명자들은, 실시예 1~18 및 비교예 1~19의 압전 자기 조성물(10)에 대해서, 전기적 특성을 측정하였다. 그 측정 결과도 표 1에 나타나고 있다.

[0029]

본 실시형태에서는, 임피던스 애널라이저(애질런트(Agilent)사 제조 4294A)를 이용하여 지름방향의 전기기계 결합계수 Kp, 비유전율  $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ , 유전손실 tanδ의 전기적 특성을 25°C의 온도에서 각각 측정하였다. 또한,  $d_{33}/d_{31}$ 미터(Model ZJ-6B, Institute of Acoustics Chinese Academy of Sciences)를 이용하여, 압전 정수  $d_{33}$ 을 25°C의 온도에서 측정하였다. 또한, 퀴리 온도 Tc는 임피던스 애널라이저(애질런트사 제조 4294A)를 이용하여, 유전율의 온도 변화를 측정하여, 유전율이 극대가 되는 온도를 퀴리 온도 Tc로 하였다. 한편, 본 실시형태에서는, 온도를 내리면서 유전율을 측정하는 강온시의 측정에 의해서 퀴리 온도 Tc를 구하고 있다. 또한, X 선회절 장치(리가쿠사 제조 SmartLab, X선원: Cu Kα)를 이용하여 고온 XRD 분석을 행하여, 퀴리 온도 Tc부근에서 정방정으로부터 입방정으로의 상전이가 일어나고 있는 것을 확인하였다.

[0030] 표 1에 나타나는 바와 같이, 실시예 1~18의 압전 자기 조성물(10)은, 상기 조성식 (1)에 있어서,  $0.03 \leq x \leq 0.045$ ,  $0.5 \leq y \leq 0.58$ ,  $0.03 \leq z \leq 0.045$ ,  $0.006 \leq v \leq w \leq 0.010$ 의 조성 범위를 만족시키고 있다. 실시예 1~18의 압전 자기 조성물(10)은, 압전 정수  $d_{33}$ 이 250pC/N 이상, 퀴리 온도  $T_c$ 가 330℃ 이상이라고 하는 양호한 압전 특성을 가지고 있다. 실시예 1~18의 압전 자기 조성물(10)에서는, 적절한 첨가량의 Bi 및 Fe를 첨가하는 것에 의해, 이하와 같이 압전 특성이 양호하게 된다고 추측된다. 즉, Bi 및 Fe를 첨가하면, 격자 구조에 점 결함이 도입되어,  $ABO_3$ 로 나타나는 페로브스카이트 구조에 있어서의 A사이트 결함의 허용량이 늘어난다고 생각된다. 그리고, A사이트 결함이 최대가 되는 부분에서, 그 조성에 있어서의 최적 특성을 얻을 수 있다. 이것은, A사이트 결함의 발생에 의해 도메인 벽이 생성되기 쉬운 것에 기인한 것이라고 생각된다. 그리고, 도메인 사이즈가 작아지는 것에 의해, 압전 특성이 양호하게 되는 것이라고 추측된다.

[0031] 표 2에는, Bi의 첨가량  $v$ (mol비)와 Fe의 첨가량  $w$ (mol비)에 따른 압전 정수  $d_{33}$ (pC/N)을 나타내고 있다. 한편, 표 2에는, 각 조성비  $x$ ,  $y$ ,  $z$ 가,  $x=0.04$ ,  $y=0.54$ ,  $z=0.04$ 인 실시예 1~12, 비교예 1~17의 샘플에 있어서, Bi의 첨가량  $v$  및 Fe의 첨가량  $w$ 에 따른 압전 정수  $d_{33}$ 을 나타내고 있다. 표 2에 나타나는 바와 같이,  $0.006 \leq v \leq w \leq 0.010$ 의 조성 범위(실시예 1~12의 조성 범위)에 있어서, 압전 정수  $d_{33}$ 이 250pC/N 이상이 되어, 바람직한 압전 특성이 얻어지고 있다.

[0032] [표 2]

Bi 첨가량 $v$	Fe 첨가량 $w$									
	0	0.002	0.004	0.006	0.007	0.008	0.009	0.01	0.012	0.016
0	148					121				
0.002		209								
0.004			237			214			220	
0.005						240				
0.006				265	264	273	261	260		
0.007					274	278				
0.008				241		276		254	243	
0.009							280	270		
0.01	89		210			229		251		
0.012				174					201	
0.016			59			132				141

[0033]

[0034] 실시예 13에서는 Na의 조성비  $y$ 를 0.50으로 하고, 실시예 14에서는 Na의 조성비  $y$ 를 0.58로 하고, Li, Sb의 조성비  $x$ ,  $z$  및 Bi, Fe의 첨가량  $v$ ,  $w$ 에 대해서는 실시예 8과 같은 값으로 하고 있다. 실시예 13 및 실시예 14와 같이, Na의 조성비  $y$ 를 0.50~0.58로 변경한 경우에서도, 압전 정수  $d_{33}$ 이 250pC/N 이상이 되어, 양호한 압전 특성을 얻을 수 있는 것을 확인할 수 있었다.

[0035] 실시예 15에서는 조성비  $x$ ,  $z$ 를 0.03으로 하고, 실시예 16에서는 조성비  $x$ ,  $z$ 를 0.045로 하고, 조성비  $y$  및 Bi, Fe의 첨가량  $v$ ,  $w$ 에 대해서는 실시예 8과 같은 값으로 하고 있다. 한편, 실시예 8, 15, 16에서는, 조성비  $x$ 와 조성비  $z$ 를 같은 비율로 하고 있다. 또한, 실시예 17에서는 조성비  $x$ 를 0.03, 조성비  $z$ 를 0.045로 하고, 실시예 18에서는 조성비  $x$ 를 0.045, 조성비  $z$ 를 0.03으로 하고, 조성비  $y$  및 Bi, Fe의 첨가량  $v$ ,  $w$ 에 대해서는 실시예 8과 같은 값으로 하고 있다. 각 실시예 15~18과 같이, 조성비  $x$ ,  $z$ 를 0.03~0.045로 변경한 경우, 실시예 8과 비교하여 압전 정수  $d_{33}$ 이 약간 저하하지만, 250pC/N 이상의 압전 정수  $d_{33}$ 을 확보할 수 있어, 양호한 압전 특성을 얻을 수 있는 것을 확인할 수 있었다.

[0036] 비교예 1~7에서는, Bi의 첨가량  $v$ 가 0.005 이하이고, 비교예 8, 12에서는, Bi의 첨가량  $v$ 가 Fe의 첨가량  $w$ 보다 많아지고 있다. 또한, 비교예 13~17에서는 Bi의 첨가량  $v$ 가 0.012 이상이 되어 있고, 비교예 9, 14, 17에서는, Fe의 첨가량  $w$ 가 0.012 이상이 되어 있다. 또한, 비교예 10, 11에서는, Fe의 첨가량  $w$ 가 0.004 이하가 되어 있다. 또한, 비교예 18, 19에서는, Li의 조성비  $x$ 가 0.05 이상, Sb의 조성비  $z$ 가 0.05 이상이 되어 있다. 한편, Bi 및 Fe를 첨가하지 않은 비교예 1은, 특허문헌 1에 개시되어 종래 기술의 조성에 대응하는 압전 자기 조성물이다.

[0037] 표 1 및 표 2에 나타나는 바와 같이, Bi의 첨가량  $v$  및 Fe의 첨가량  $w$ 가,  $0.006 \leq v \leq w \leq 0.010$ 의 조성 범위(표 2



에서는 굵은 선으로 둘러싸는 범위)로부터 벗어난 비교예 1~17의 경우, 압전 정수  $d_{33}$ 이 240pC/N 이하가 되어 있다. 또한, 비교예 18, 19는,  $0.03 \leq x \leq 0.045$ ,  $0.03 \leq z \leq 0.045$ 의 조성 범위로부터 벗어가 있어, 압전 정수  $d_{33}$ 이 240pC/N 이하가 되어 있다.

[0038] 한편, 상술한 압전 자기 조성물(10)에서는,  $ABO_3$ 으로 나타나는 페로브스카이트 구조에 있어서의 A사이트 결합이 적당한 비율(2% 정도)로 존재하면, 압전 특성이 양호해진다. 이 때문에, A사이트의 원소(Li, K, Na)와 B사이트의 원소(Nb, Sb)와의 비율(A/B)이 0.95 이상 1.0 미만이 되도록 조성 조합(調合)을 행하여 압전 자기 조성물(10)을 제조해도 좋다. 이와 같이 B사이트의 원소가 과잉인 조성에 있어서도, Bi 및 Fe를 상술한  $0.006 \leq v \leq w \leq 0.010$ 의 조성 범위에서 첨가하는 것에 의해, 압전 특성을 향상시킬 수 있다.

[0039] 따라서, 본 실시형태에 의하면 이하의 효과를 얻을 수 있다.

[0040] (1) 본 실시형태에 있어서의 실시예 1~18의 압전 자기 조성물(10)은, 상기 조성식에 있어서,  $0.03 \leq x \leq 0.045$ ,  $0.5 \leq y \leq 0.58$ ,  $0.03 \leq z \leq 0.045$ ,  $0.006 \leq v \leq w \leq 0.010$ 의 조성 범위가 되도록 제조되어 있다. 이러한 조성 범위에서 압전 자기 조성물(10)을 제조하면, 압전 정수  $d_{33}$ 이 250pC/N 이상, 퀴리 온도  $T_c$ 가 330℃ 이상이라고 하는 양호한 압전 특성을 얻을 수 있다. 또한, 실시예 1~18의 압전 자기 조성물(10)은, 지름방향의 전기기계 결합계수  $K_p$ 가 0.44 이상, 비유전율  $\epsilon_{33}^T / \epsilon_0$ 이 1390 이상, 유전손실  $\tan \delta$ 가 0.03 이하이며, 뛰어난 전기적 특성을 가지고 있다. 따라서, 실시예 1~18의 압전 자기 조성물(10)을 이용하여, 예를 들면 초음파 유량계의 초음파 센서를 구성하는 경우, 초음파를 효율적으로 발생시킬 수 있다. 또한, 비교적 고온(예를 들면, 200℃)에서 그 초음파 유량계를 사용해도, 유량 측정을 정밀도 좋게 행할 수 있다.

[0041] (2) 본 실시형태에 있어서의 실시예 6~8, 10의 압전 자기 조성물(10)에서는,  $0.007 \leq v \leq w \leq 0.009$ 의 조성 범위가 되도록 제조되어 있다. 이러한 조성 범위에서 압전 자기 조성물(10)을 제조하면, 압전 정수  $d_{33}$ 이 270pC/N 이상, 퀴리 온도가 340℃ 이상, 지름방향의 전기기계 결합계수  $K_p$ 가 0.47 이상, 비유전율  $\epsilon_{33}^T / \epsilon_0$ 이 1450 이상, 유전손실  $\tan \delta$ 가 0.25 이하라고 하는 뛰어난 전기적 특성을 얻을 수 있다.

[0042] (3) 본 실시형태에 있어서의 실시예 1~18의 압전 자기 조성물(10)은, 납을 포함하지 않고 제조되어 있기 때문에, 압전 자기 조성물(10)을 폐기할 때에, 환경에의 악영향을 회피할 수 있다.

[0043] (4) 본 실시형태에 있어서의 실시예 1~18의 압전 자기 조성물(10)은,  $ABO_3$ 로 나타나는 페로브스카이트 구조에 있어서의 B사이트의 원소로서 Ta(탄탈)를 포함하지 않는다. 니오브산 칼륨 나트륨계의 압전 자기 조성물에서는, B사이트의 원소로서 Ta를 포함시킴으로써 압전 특성이 양호해지는 것이 알려져 있지만, Ta는 다른 원소(Nb나 Sb)와 비교하여 고가인 재료이다. 따라서, 본 실시형태에서는, Ta를 포함시키지 않아도 압전 특성이 양호한 압전 자기 조성물(10)을 제조할 수 있어, 제조비용을 낮게 억제하는 것이 가능해진다.

[0044] 한편, 본 발명의 실시형태는 이하와 같이 변경해도 좋다.

[0045] 상기 실시형태의 압전 자기 조성물(10)은, 초음파 유량계의 초음파 센서로서 이용하고 있었지만, 이것에 한정되는 것은 아니다. 구체적으로는, 예를 들면 액체 속을 전반(傳搬)하는 초음파의 감쇠율을 측정하고, 그 감쇠율에 기초하여 기포의 유무를 판정하는 기포 검지 센서나, 초음파의 감쇠율에 기초하여 액체의 농도를 검출하는 초음파 농도계 등에 압전 자기 조성물(10)을 이용해도 좋다. 또한, 압전 자기 조성물(10)은, 상기의 용도 이외에, 엔진의 노킹 센서, 압전 액추에이터, 초음파 세정기의 초음파 진동자 등에 이용해도 좋다. 한편, 본 실시형태의 압전 자기 조성물(10)은, 원판 형상이었지만, 용도에 따라서 소자의 형상이나 사이즈는 적당히 변경해도 좋다.

[0046] 다음에, 특허청구범위에 기재된 기술적 사상 외에, 상술한 실시형태에 의해서 파악되는 기술적 사상을 이하에 열거한다.

[0047] (1) 청구항 1 내지 4 중 어느 한 항에 있어서, 상기 Bi의 첨가량  $v$  및 상기 Fe의 첨가량  $w$ 가,  $0.007 \leq v \leq w \leq 0.009$ 의 관계를 만족시키는 것을 특징으로 하는 압전 자기 조성물.

[0048] (2) 기술적 사상 (1)에 있어서, 압전 정수  $d_{33}$ 이 270pC/N 이상, 퀴리 온도가 340℃ 이상인 것을 특징으로 하는 압전 자기 조성물.

[0049] (3) 기술적 사상 (2)에 있어서, 지름방향의 전기기계 결합계수  $K_p$ 가 0.47 이상이고, 비유전율  $\epsilon_{33}^T / \epsilon_0$ 이 1450

이상이며, 유전손실  $\tan \delta$ 가 0.025 이하인 것을 특징으로 하는 압전 자기 조성물.

- [0050] (4) 청구항 1 내지 4 중 어느 한 항에 있어서, 상기 Bi의 첨가량 v보다 상기 Fe의 첨가량 w가 많은 것을 특징으로 하는 압전 자기 조성물.
- [0051] (5) 청구항 1 내지 4 중 어느 한 항에 있어서, 상기 압전 자기 조성물은 납을 포함하지 않는 것을 특징으로 하는 압전 자기 조성물.
- [0052] (6) 청구항 1 내지 4 중 어느 한 항에 있어서, 상기 압전 자기 조성물은 초음파 센서용인 것을 특징으로 하는 압전 자기 조성물.
- [0053] (7) 청구항 1 내지 4 중 어느 한 항에 있어서, 상기 압전 자기 조성물은 액추에이터용인 것을 특징으로 하는 압전 자기 조성물.

**부호의 설명**

- [0054] 10... 압전 자기 조성물

**도면**

**도면1**

