



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2008년04월14일
 (11) 등록번호 10-0821542
 (24) 등록일자 2008년04월04일

(51) Int. Cl.
 C04B 35/495 (2006.01) C04B 35/48 (2006.01)
 H01L 41/09 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2006-7012354
 (22) 출원일자 2006년06월21일
 심사청구일자 2006년06월21일
 번역문제출일자 2006년06월21일
 (65) 공개번호 10-2006-0105788
 (43) 공개일자 2006년10월11일
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2004/019091
 국제출원일자 2004년12월21일
 (87) 국제공개번호 WO 2005/061413
 국제공개일자 2005년07월07일
 (30) 우선권주장
 JP-P-2003-00424866 2003년12월22일 일본(JP)
 (56) 선행기술조사문헌
 W02002102738 A1*
 JP2002160967A
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
 티디케이가부시기가이샤
 일본 도쿄도 추오구 니혼바시 1쵸메 13반 1코
 (72) 발명자
 후루카와 마사히토
 일본 도쿄도 슈오쿠 니혼바시 1쵸메 13방 1코 티
 디케이가부시기가이샤 나이
 나나오 마사루
 일본 도쿄도 슈오쿠 니혼바시 1쵸메 13방 1코 티
 디케이가부시기가이샤 나이
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
 특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 9 항

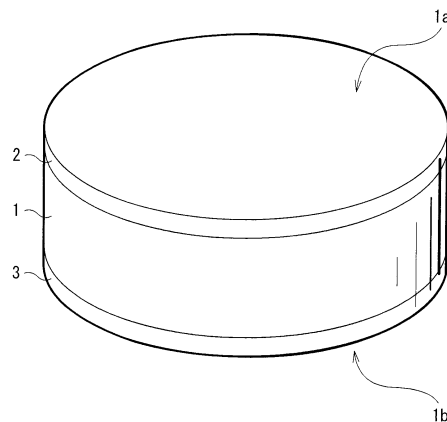
심사관 : 이동원

(54) 압전 자기 및 그 제조방법

(57) 요약

사용 온도 범위가 넓고, 큰 변위량을 얻을 수 있으며, 소성이 용이하고, 또한, 저공해화, 친환경성 및 생태학적 견지에서도 우수한 압전 자기 및 그 제조방법을 제공한다. 압전 기관 (1) 은, $(1-m-n) \{Na_{1-x-y}K_xLi_y\} (Nb_{1-z}Ta_z)O_3\} + m\{(M1)ZrO_3\} + n\{M2(Nb_{1-w}Ta_w)_2O_6\}$ 을 주성분으로서 함유한다. M1, M2 는 알칼리 토류 금속 원자이며, $0.1 \leq x \leq 0.9$, $0 \leq y \leq 0.1$, $0 < m \leq 0.1$, $0 < n \leq 0.01$ 의 범위 내가 바람직하다. 이에 의해 큐리 온도를 높게 할 수 있음과 함께, 발생 변위량을 크게 할 수 있으며, 소성도 용이하게 할 수 있다. 소성시에는, (M1)ZrO₃ 을 제작한 후 다른 원료와 혼합한다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

무로사와 쇼우고

일본 도쿄도 주오쿠 니혼바시 1쵸메 13방 1고 티디
케이가부시기가이샤 나이

사토우 나오요시

일본 도쿄도 주오쿠 니혼바시 1쵸메 13방 1고 티디
케이가부시기가이샤 나이

구로다 도모후미

일본 도쿄도 주오쿠 니혼바시 1쵸메 13방 1고티디
케이가부시기가이샤 나이

특허청구의 범위

청구항 1

제 1 페로브스카이트형 산화물과, 제 2 페로브스카이트형 산화물과, 텅스텐 브론즈형 산화물을 함유하는 조성물을 함유하고,

상기 제 1 페로브스카이트형 산화물은, 나트륨 (Na) 및 칼륨 (K) 을 함유하는 제 1 원소와, 니오브 (Nb) 및 탄탈 (Ta) 로 이루어지는 군 중의 적어도 니오브를 함유하는 제 2 원소와, 산소 (O) 로 이루어지고,

상기 제 2 페로브스카이트형 산화물은, 알칼리토금속 원소를 함유하는 제 3 원소와, 지르코늄 (Zr) 을 함유하는 제 4 원소와, 산소로 이루어지며,

상기 조성물에 있어서의 상기 제 2 페로브스카이트형 산화물의 함유량은 10mol% 미만인 것을 특징으로 하는 압전 자기.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 제 1 원소에 있어서의 칼륨의 함유량은 10mol% 이상 90mol% 이하의 범위 내인 것을 특징으로 하는 압전 자기.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 제 1 원소로서 추가로 리튬을 함유하고, 상기 제 1 원소에 있어서의 리튬의 함유량은 10mol% 이하인 것을 특징으로 하는 압전 자기.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 조성물에 있어서의 상기 텅스텐 브론즈형 산화물의 함유량은 1mol% 이하인 것을 특징으로 하는 압전 자기.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 텅스텐 브론즈형 산화물은,

알칼리토금속 원소를 함유하는 제 5 원소와,

니오브 및 탄탈로 이루어지는 군 중의 적어도 니오브를 함유하는 제 6 원소와, 산소로 이루어지는 것을 특징으로 하는 압전 자기.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 제 2 원소와 상기 제 6 원소의 합계에 있어서의 탄탈의 함유량은 0mol% 이상 10mol% 이하의 범위 내인 것을 특징으로 하는 압전 자기.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 조성물을 주성분으로 하고, 또한, 부성분으로서, 장주기형 주기표의 3 족 내지 14 족의 원소 중의 적어도 1 종을 함유하는 것을 특징으로 하는 압전 자기.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 부성분은, 제 1 부성분으로서 망간 (Mn) 을, 산화물 (MnO) 로 환산하고, 주성분의 0.1질량% 이상 1질량% 이하의 범위 내로 함유하는 것을 특징으로 하는 압전 자기.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

상기 부성분은, 제 1 부성분에 추가로, 제 2 부성분으로서 코발트 (Co), 철 (Fc), 니켈 (Ni), 아연 (Zn), 스칸듐 (Sc), 티탄 (Ti), 지르코늄 (Zr), 하프늄 (Hf), 알루미늄 (Al), 갈륨 (Ga), 인듐 (In), 규소 (Si), 게르마늄 (Ge) 및 주석 (Sn) 으로 이루어지는 군 중의 적어도 1 종을 산화물 (Co₃O₄, Fe₂O₃, NiO, ZnO, Sc₂O₃, TiO₂, ZrO₂, HfO₂, Al₂O₃, Ga₂O₃, In₂O₃, SiO₂, GeO₂, SnO₂) 로 환산하고, 제 2 부성분의 합계로, 주성분의 0.01질량% 이상 1 질량% 이하의 범위 내로 함유하는 것을 특징으로 하는 압전 자기.

청구항 10

삭제

명세서

기술분야

<1> 본 발명은, 페로브스카이트형 산화물과 텅스텐 브론즈형 산화물을 함유하는 조성물을 함유하고, 액츄에이터 등의 진동 소자, 발음체 또는 센서 등에 적합한 압전 자기 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

<2> 압전 자기를 이용한 액츄에이터는, 전계를 가하면 기계적인 변형 및 응력을 발생한다는 압전 현상을 이용한 것이다. 이 액츄에이터는, 미량의 변위를 고정밀도로 얻을 수 있음과 함께, 발생 응력이 큰 것 등의 특징을 갖고, 예를 들어, 정밀 공작 기계나 광학 장치의 위치 결정에 사용되고 있다. 액츄에이터에 사용하는 압전 자기로서는, 종래부터 우수한 압전성을 갖는 티탄산지르콘산납 (PZT) 이 가장 많이 이용되고 있다. 그러나, 티탄산지르콘산납은 납을 많이 함유하고 있기 때문에, 최근에는 산성비에 의한 납의 용출 등 지구 환경에 미치는 악영향이 문제가 되고 있다. 그래서, 티탄산지르콘산납을 대체하는, 납을 함유하지 않는 압전 자기의 개발이 요망되고 있다.

<3> 납을 함유하지 않는 압전 자기로서는, 예를 들어, 티탄산바륨 (BaTiO₃) 을 주성분으로 함유하는 것이 알려져 있다 (일본 공개특허공보 평2-159079호 참조). 이 압전 자기는, 비유전율 ϵ_r 및 전기 기계 결합 계수 k_r 이 우수해, 액츄에이터용의 압전 재료로서 유망하다. 또한, 납을 함유하지 않는 다른 압전 자기로서는, 예를 들어, 니오브산나트륨갈륨리튬을 주성분으로서 함유하는 것이 알려져 있다 (일본 공개특허공보 소49-125900호 또는 일본 특허공고공보 소57-6713호 참조). 이 압전 자기는, 쿨리 온도가 350℃ 이상으로 높고, 전기 기계 결합 계수 k_r 도 우수한 점에서, 압전 재료로서 기대되고 있다. 또한, 최근에는, 니오브산나트륨갈륨과 텅스텐 브론즈형 산화물을 복합화한 것 (일본 공개특허공보 평9-165262호 참조) 도 보고되고 있다.

<4> 그러나, 이들 납을 함유하지 않는 압전 자기는, 납계의 압전 자기에 비해 압전성이 낮아, 충분히 큰 발생 변위량을 얻을 수 없다는 문제가 있었다. 또한, 니오브산나트륨갈륨리튬을 주성분으로 하는 압전 자기에서는, 소성시에 나트륨, 갈륨 및 리튬이 휘발하기 쉬워, 소성이 어렵다는 문제도 있었다.

발명의 상세한 설명

<5> 발명의 개시

<6> 본 발명은 이러한 문제점을 감안하여 이루어진 것으로, 그 목적은, 큰 발생 변위량을 얻을 수 있어, 소성이 용이하고, 또한, 저공해화, 친환경성 및 생태학적 견지에서도 우수한 압전 자기 및 그 제조방법을 제공하는 것에 있다.

<7> 본 발명에 의한 압전 자기는, 제 1 페로브스카이트형 산화물과, 제 2 페로브스카이트형 산화물과, 텅스텐 브론즈형 산화물을 함유하는 조성물을 함유하고, 제 1 페로브스카이트형 산화물은, 나트륨 (Na) 및 갈륨 (K) 을 함

유하는 제 1 원소와, 니오브 (Nb) 및 탄탈 (Ta) 로 이루어지는 군 중의 적어도 니오브를 함유하는 제 2 원소와, 산소 (O) 로 이루어지고, 제 2 페로브스카이트형 산화물은, 알칼리토금속 원소를 함유하는 제 3 원소와, 지르코늄 (Zr) 을 함유하는 제 4 원소와, 산소로 이루어지며, 조성물에 있어서의 제 2 페로브스카이트형 산화물의 함유량은 10mol% 미만인 것이다.

- <8> 또한, 제 1 원소에 있어서의 칼륨의 함유량은, 10mol% 이상 90mol% 이하의 범위 내인 것이 바람직하다. 제 1 원소는 또한 리튬을 함유하는 것이 바람직하고, 제 1 원소에 있어서의 리튬의 함유량은 10mol% 이하인 것이 바람직하다.
- <9> 또한, 조성물에 있어서의 텅스텐 브론즈형 산화물의 함유량은 1mol% 이하인 것이 바람직하다. 텅스텐 브론즈형 산화물은, 알칼리토금속 원소를 함유하는 제 5 원소와, 니오브 및 탄탈로 이루어지는 군 중의 적어도 니오브를 함유하는 제 6 원소와, 산소로 이루어지는 것이 바람직하다.
- <10> 또한, 제 2 원소와 제 6 원소의 합계에 있어서의 탄탈의 함유량은 0mol% 이상 10mol% 이하의 범위 내인 것이 바람직하다.
- <11> 덧붙여, 이 조성물을 주성분으로 하고, 부성분으로서, 장주기형 주기표의 3 족 내지 14 족의 원소 중의 적어도 1 종, 특히 망간 (Mn) 을 함유하는 것이 바람직하고, 망간에 추가로, 코발트 (Co), 철 (Fe), 니켈 (Ni), 아연 (Zn), 스칸듐 (Sc), 티탄 (Ti), 지르코늄 (Zr), 하프늄 (Hf), 알루미늄 (Al), 갈륨 (Ga), 인듐 (In), 규소 (Si), 게르마늄 (Ge) 및 주석 (Sn) 으로 이루어지는 군 중의 적어도 1 종을 함유하면 보다 바람직하다.
- <12> 본 발명에 의한 압전 자기의 제조방법은, 나트륨 및 칼륨을 함유하는 제 1 원소, 니오브 및 탄탈로 이루어지는 군 중의 적어도 니오브를 함유하는 제 2 원소 및 산소로 이루어지는 제 1 페로브스카이트형 산화물과, 알칼리토금속 원소 중의 적어도 1 종을 함유하는 제 3 원소, 지르코늄을 함유하는 제 4 원소 및 산소로 이루어지는 제 2 페로브스카이트형 산화물과, 텅스텐 브론즈형 산화물을 함유하는 압전 자기를 제조하는 것으로서, 제 1 페로브스카이트형 산화물을 구성하는 원소와, 제 2 페로브스카이트형 산화물과, 텅스텐 브론즈형 산화물을 구성하는 원소를 함유하는 혼합물을 예비 소성하는 공정을 포함하는 것이다.
- <13> 본 발명에 의한 압전 자기에 의하면, 나트륨, 칼륨 및 니오브를 함유하는 제 1 페로브스카이트형 산화물과, 알칼리토금속 원소 및 지르코늄을 함유하는 제 2 페로브스카이트형 산화물과, 텅스텐 브론즈형 산화물을 함유하고, 주성분에 있어서의 제 2 페로브스카이트형 산화물의 함유량을 10mol% 미만으로 하도록 하였기 때문에, 발생 변위량을 크게 할 수 있다. 또한, 용이하게 소성할 수도 있다. 따라서, 납을 함유하지 않거나 또는 납의 함유량이 적은 압전 자기 및 압전 소자에 관해서도, 이용의 가능성을 높일 수 있다. 즉, 소성시에 있어서의 납의 휘발이 적고, 시장에 유통하여 폐기된 후에도 환경 중에 납이 방출될 위험성이 낮아, 저공해화, 친환경성 및 생태학적 견지로부터 매우 우수한 압전 자기 및 압전 소자의 활용을 꾀할 수 있다.
- <14> 특히, 제 1 원소에 있어서의 칼륨의 함유량을 10mol% 이상 90mol% 이하로 하도록 하면, 보다 우수한 압전 특성을 얻을 수 있음과 함께, 소성을 보다 용이하게 할 수 있다.
- <15> 또한, 제 1 원소가 10mol% 이하의 리튬을 함유하도록 하면, 발생 변위량을 보다 크게 할 수 있다.
- <16> 나아가, 조성물에 있어서의 텅스텐 브론즈형 산화물의 함유량을 1mol% 이하로 하도록 하면, 발생 변위량을 보다 크게 할 수 있다.
- <17> 덧붙여, 텅스텐 브론즈형 산화물이, 알칼리토금속 원소를 함유하는 제 3 원소와, 니오브 및 탄탈로 이루어지는 군 중의 적어도 니오브를 함유하는 제 4 원소와, 산소로 이루어지도록 하면, 보다 우수한 압전 특성을 얻을 수 있다.
- <18> 나아가 또한, 제 2 원소와 제 6 원소의 합계에 있어서의 탄탈의 함유량을 10mol% 이하로 하도록 하면, 발생 변위량을 보다 크게 할 수 있다.
- <19> 덧붙여 또한, 부성분으로서 장주기형 주기표의 3 족 내지 14 족의 원소 중의 적어도 1 종을 함유하도록 하면, 압전 특성을 보다 향상시킬 수 있다. 특히, 제 1 부성분으로서 망간을 산화물로 환산하고 주성분의 0.1질량% 이상 1질량% 이하의 범위 내로 함유하도록 하면, 소결성을 향상시키는 것에 의해 압전 특성을 향상시킬 수 있다. 또한 망간에 추가로, 제 2 부성분으로서 코발트, 철, 니켈, 아연, 스칸듐, 티탄, 지르코늄, 하프늄, 알루미늄, 갈륨, 인듐, 규소, 게르마늄 및 주석 중 적어도 1 종을 산화물로 환산하고 제 2 부성분의 합계로 주성분의 0.01질량% 이상 1질량% 이하의 범위 내로 함유하도록 하면, 압전 특성을 보다 향상시킬 수 있다.

<20> 나아가 또한, 본 발명에 의한 압전 자기의 제조방법에 의하면, 제 1 페로브스카이트형 산화물을 구성하는 원소와, 제 2 페로브스카이트형 산화물과, 텅스텐 브론즈형 산화물을 구성하는 원소를 함유하는 혼합물을 가소하도록 하였기 때문에, 본 발명의 압전 자기를 용이하게 얻을 수 있어, 본 발명의 압전 자기를 실현할 수 있다.

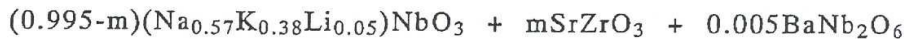
실시예

<71> 나아가, 본 발명의 구체적인 실시예에 관해서 설명한다.

<72> (실시예 1-1, 1-2)

<73> 화학식 5 에 나타난 제 1 페로브스카이트형 산화물과 제 2 페로브스카이트형 산화물과 텅스텐 브론즈형 산화물을 함유하는 조성물을 주성분으로서 함유하는 압전 자기를 사용하여, 도 1 에 나타난 바와 같은 압전 소자를 도 2 에 나타난 공정에서 제작하였다. 본 실시예에서는 도 1 및 도 2 를 참조하여, 도 1에 나타난 부호를 사용하여 설명한다.

<74> [화학식 5]



<75>

<76> 먼저, 주성분의 원료로서, 탄산나트륨 (Na₂CO₃) 분말, 탄산칼륨 (K₂CO₃) 분말, 탄산리튬 (Li₂CO₃) 분말, 산화니오브 (Nb₂O₅) 분말, 탄산스트론튬 (SrCO₃) 분말, 산화지르코늄 (ZrO₂) 분말 및 탄산바륨 (BaCO₃) 분말을 각각 준비하였다. 또한, 부성분의 원료로서, 탄산망간 (MnCO₃) 분말을 준비하였다. 이어서, 이들 주성분 및 부성분의 원료를 충분히 건조시킨 후, 주성분이 화학식 5 및 표 1 에 나타난 조성이 되어, 부성분인 망간의 함유량이 산화물 (MnO) 로 환산하여 주성분에 대하여 0.31질량% 가 되도록 칭량한다 (도 2; 스텝 S101 참조). 또한, 부성분의 함유량은, 주성분의 원료 중 탄산염을 CO₂ 가 해리한 산화물로 환산하여, 그 환산한 주성분의 원료의 합계 질량에 대하여 부성분의 원료인 탄산 망간 분말의 혼합량이 0.5질량% 가 되도록 한 것이다.

표 1

	주성분의 조성 m(mol)	부성분 Mn의 함유량* (질량 %)	비유전율 ε r	전기기계 결합계수 kr(%)	발생 변위량 (%)
실시예 1-1	0.005	0.31	737	38.2	0.086
실시예 1-2	0.01	0.31	889	40.4	0.100
비교예 1-1	0	0.31	535	43.1	0.083
비교예 1-2	0.1	0.31	—	—	—

<77>

<78> * 산화물 (MnO) 로 환산한 주성분에 대한 값이다.

<79> 계속해서, 탄산스트론튬 분말과 산화지르코늄 분말을 볼 밀에 의해 수중에서 혼합하여, 건조한 후, 1100℃ 에서 2시간 소성하여 제 2 페로브스카이트형 산화물인 지르코늄산스트론튬을 제작한다 (도 2; 단계 S102 참조).

<80> 지르코늄산스트론튬을 제작한 후, 이 지르코늄산스트론튬과, 다른 주성분의 원료와, 부성분의 원료를 볼 밀에 의해 수중에서 혼합하여 건조시키고, 프레스 성형하여, 850℃ ~ 1000℃ 에서 2시간 가소한다 (도 2; 단계 S103 참조). 가소한 후, 볼 밀을 사용하여 수중에서 분쇄하고, 다시 건조시켜, 폴리비닐알코올을 첨가하여 조립

하였다. 조립한 후, 이 조립 분말을 1축 프레스 성형기에 의해 약 40MPa의 압력으로 직경 17mm의 원판상 펠렛으로 성형하였다. (도 2; 단계 S104 참조).

<81> 성형한 후, 이 성형체를 650°C에서 4시간 가열하여 탈 바인더를 행하고, 추가로 950°C ~ 1350°C에서 4시간 소성하였다 (도 2; 단계 S105 참조). 그 후, 이 소성체를 두께 0.6mm의 원판상으로 가공하여 압전 기관 (1)을 제작하고, 양면에 은페이스트를 인쇄하여 650°C에서 베이킹하여, 전극 (2, 3)을 형성하였다. 전극 (2, 3)을 형성한 후, 30°C ~ 250°C의 실리콘 오일 중에서 3kV/mm ~ 10kV/mm의 전계를 1분 ~ 30분간 인가하여 분극 처리를 행했다 (도 2; 단계 S106 참조). 이에 의해, 실시예 1, 2의 압전 소자를 얻었다.

<82> 얻어진 실시예 1-1, 1-2의 압전 소자에 관해서, 24시간 방치한 후, 압전 특성으로서, 비유전율 ϵ_r , 전기 기계 결합 계수 k_g , 및 3 kV/mm의 전계를 인가하였을 때의 발생 변위량을 측정하였다. 비유전율 ϵ_r 및 전기 기계 결합 계수 k_r 의 측정에는 임피던스에널라이저 (휴렛·팩커드사 제조 HP4194A)를 사용하고, 비유전율 ϵ_r 을 측정할 때의 주파수는 1kHz로 하였다. 발생 변위량의 측정에는, 도 3에 나타난 바와 같은 와전류에 의한 변위 측정 장치를 사용하였다. 이 변위 측정 장치는, 한 쌍의 전극 (11, 12)의 사이에 시료 (13)를 끼워, 직류 전류를 인가한 경우의 시료 (13)의 변위를 변위 센서 (14)에 의해 검출하여, 변위 검출기 (15)에 의해 그 발생 변위량을 구하는 것이다. 그것들의 결과를 표 1에 나타낸다. 또한, 표 1에 나타난 발생 변위량은, 측정값을 시료의 두께로 나누어 100을 곱한 값 (측정값/시료의 두께 \times 100)이다.

<83> 본 실시예에 대한 비교예 1-1로서, 제 2 페로브스카이트형 산화물인 지르콘산스트론튬을 함유하지 않도록 한 것을 제외하고, 즉, 화학식 5에서의 m의 값을 0으로 한 것 이외에는 실시예 1-1, 1-2와 동일하게 하여 압전 소자를 제작하였다. 또한, 본 실시예에 대한 비교예 1-2에서, 주성분에 있어서의 지르콘산스트론튬의 함유량을 10mol%, 즉, 화학식 5에서의 m의 값을 0.1로 한 것 이외에는 실시예 1-1, 1-2와 동일하게 하여 압전 소자를 제작하였다. 또한, 부성분의 함유량은 실시예 1-1, 1-2와 동일하다.

<84> 비교예 1-1, 1-2에 관해서도, 실시예 1-1, 1-2와 동일하게 하여, 비유전율 ϵ_r , 전기 기계 결합 계수 k_r 및 3 kV/mm의 전계를 인가하였을 때의 발생 변위량을 측정하였다. 그것들의 결과에 관해서도 표 1에 합쳐서 나타낸다.

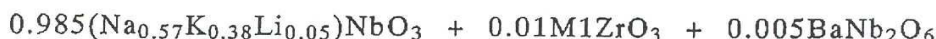
<85> 표 1에 나타난 바와 같이, 실시예 1-1, 1-2에 의하면, 지르콘산스트론튬을 함유하지 않은 비교예 1-1보다도 비유전율 ϵ_r 및 발생 변위량에 관해서 큰 값을 얻을 수 있었다. 또한, 화학식 5에서의 m이 커짐에 따라, 요컨대 지르콘산스트론튬의 함유량이 많아짐에 따라서, 비유전율 ϵ_r 및 발생 변위량은 커지는 경향이 보였다. 또한, 지르콘산스트론튬의 함유량이 10mol%인 비교예 1-2에서는, 소결할 수 없어, 특성을 측정할 수 없었다.

<86> 즉, 제 1 페로브스카이트형 산화물 및 텅스텐 브론즈형 산화물에 더하여, 제 2 페로브스카이트형 산화물을 주성분에 있어서 10mol% 미만의 범위 내로 함유하도록 하면, 발생 변위량을 보다 크게 할 수 있음을 알 수 있었다.

<87> (실시예 1-3 ~ 1-5)

<88> 화학식 6에 나타난 조성물을 주성분으로서 함유하도록 한 것 이외에는 실시예 1-2와 동일하게 하여 압전 소자를 제작하였다. 그때, 실시예 1-3 ~ 1-5에서, 제 3 원소 (화학식 6에 있어서의 M1)를, 표 2에 나타난 바와 같이 변화시켰다. 마그네슘, 칼슘 및 바륨의 원료에는, 염기성 탄산마그네슘 ($4MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 4H_2O$) 분말, 탄산칼슘 ($CaCO_3$) 분말 및, 탄산바륨 분말을 사용하였다. 또한, 부성분의 함유량은 실시예 1-2와 동일하다.

<89> [화학식 6]



<90>

표 2

	주성분의 조성 M1	부성분 Mn의 함유량* (질량 %)	비유전율 ϵ_r	전기기계 결합계수 kr(%)	발생 변위량 (%)
실시에 1-2	Sr	0.31	889	40.4	0.100
실시에 1-3	Mg	0.31	791	37.2	0.087
실시에 1-4	Ca	0.31	852	38.0	0.092
실시에 1-5	Ba	0.31	820	37.9	0.090
비교예 1-1	—	0.31	535	43.1	0.083

<91>

<92>

* 산화물 (MnO) 로 환산한 주성분에 대한 값이다.

<93>

실시에 1-3 ~ 1-5 에 관해서도, 실시에 1-2 와 동일하게 하여, 비유전율 ϵ_r , 전기 기계 결합 계수 kr 및 3kV/mm 의 전계를 인가하였을 때의 발생 변위량을 측정하였다. 그것들의 결과를 실시에 1-2 및 비교예 1-1 의 결과와 함께 표 2 에 나타낸다.

<94>

표 2 에 나타낸 바와 같이, 실시에 1-3 ~ 1-5 에 의하면, 실시에 1-2 와 마찬가지로, 비교예 1-1 보다도 비유전율 ϵ_r 및 발생 변위량에 관해서 큰 값을 얻을 수 있었다. 즉, 제 3 원소를 변화시키더라도, 압전 특성을 향상시킬 수 있어, 발생 변위량을 크게 할 수 있음을 알 수 있었다.

<95>

(실시에 2-1 ~ 2-7)

<96>

화학식 7 에 나타낸 조성물을 주성분으로서 함유하도록 한 것 이외에는 실시에 1-1, 1-2 와 동일하게 하여 압전 소자를 제작하였다. 그때, 실시에 2-1 ~ 2-7 에서, 제 1 원소의 조성 (화학식 7 에 있어서의 x 및 y 의 값) 과, 제 2 페로브스카이트형 산화물인 지르콘산스트론튬의 함유량 (화학식 7 에 있어서의 m 의 값) 을, 표 3 에 나타낸 바와 같이 변화시켰다. 또한, 부성분의 함유량은 실시에 1-1, 1-2 와 동일하다.

<97>

[화학식 7]

<98>

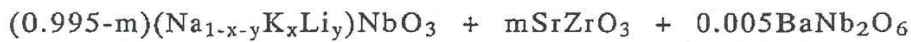


표 3

	주성분의 조성			부성분 Mn의 함유량※ (질량 %)	비유전율 ϵ_r	전기기계 결합계수 kr(%)	발생 변위량 (%)
	x (mol)	y (mol)	m (mol)				
실시예 2-1	0.19	0.05	0.08	0.31	583	26.7	0.054
실시예 2-2	0.285	0.05	0.01	0.31	536	34.1	0.066
실시예 2-3	0.285	0.05	0.02	0.31	766	34.5	0.079
실시예 2-4	0.36	0.1	0.01	0.31	1211	33.3	0.096
실시예 2-5	0.75	0.05	0.03	0.31	620	30.4	0.063
실시예 2-6	0.6	0	0.01	0.31	429	40.6	0.070
실시예 2-7	0.8	0	0.08	0.31	507	25.5	0.048
비교예 2-1	0.19	0.05	0	0.31	348	30.5	0.048
비교예 2-2	0.285	0.05	0	0.31	344	34.8	0.052
비교예 2-3	0.36	0.1	0	0.31	763	34.3	0.080
비교예 2-4	0.75	0.05	0	0.31	374	32.2	0.053
비교예 2-5	0.6	0	0	0.31	270	42.8	0.058
비교예 2-6	0.8	0	0	0.31	239	29.2	0.040

※ 산화물 (MnO) 로 환산한 주성분에 대한 값이다.

본 실시예에 대한 비교예 2-1 ~ 2-6 에서, 제 2 페로브스카이트형 산화물인 지르콘산스트론튬을 함유하지 않도록 한 것 이외에는 실시예 2-1 ~ 2-7 과 동일하게 하여 압전 소자를 제작하였다. 이 중 비교예 2-1 은 실시예 2-1 에 대응하고, 비교예 2-2 는 실시예 2-2, 2-3 에 대응하고, 비교예 2-3 은 실시예 2-4 에 대응하고, 비교예 2-4 는 실시예 2-5 에 대응하고, 비교예 2-5 는 실시예 2-6 에 대응하며, 비교예 2-6 은 실시예 2-7 에 대응하고 있다.

실시예 2-1 ~ 2-7 및 비교예 2-1 ~ 2-6 에 관해서도, 실시예 1-1, 1-2 와 동일하게 하여, 비유전율 ϵ_r , 전기기계 결합 계수 kr 및 3 kV/mm의 전계를 인가하였을 때의 발생 변위량을 측정하였다. 그것들의 결과를 표 3 에 나타낸다.

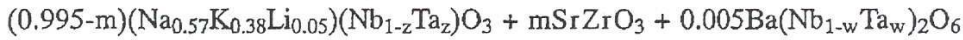
표 3 에 나타낸 바와 같이, 실시예 2-1 ~ 2-7 에 의하면, 실시예 1-1, 1-2 와 같이, 비교예 보다도 비유전율 ϵ_r 및 발생 변위량에 관해서 큰 값을 얻을 수 있었다. 또한, 화학식 7 에 있어서의 x 의 값이 커짐에 따라서, 요컨대 칼륨의 함유량이 많아짐에 따라서, 비유전율 ϵ_r , 전기 기계 결합 계수 kr 및 발생 변위량은 커져, 극대값을 나타낸 후, 작아지는 경향이 보였다. 즉, 제 1 원소에 있어서의 칼륨의 함유량을 10mol% 이상 90mol% 이하로 하면, 압전 특성을 향상시킬 수 있어, 발생 변위량을 크게 할 수 있게 됨을 알 수 있었다.

또한, 제 1 원소로서 리튬을 함유하는 쪽이, 비유전율 ϵ_r , 전기 기계 결합 계수 kr 및 발생 변위량은 보다 커지는 경향이 보였다. 즉, 제 1 원소에 있어서 10mol% 이하의 리튬을 함유하도록 하면, 압전 특성을 향상시킬 수 있어, 발생 변위량을 크게 할 수 있음을 알 수 있었다.

(실시예 3-1, 3-2)

<106> 화학식 8 에 나타낸 조성물을 주성분으로서 함유하도록 한 것 이외에는 실시예 1-1, 1-2 와 동일하게 하여 압전 소자를 제작하였다. 그때, 실시예 3-1, 3-2 에서, 탄탈의 함유량 (화학식 8 에 있어서의 z 및 w 의 값) 과, 제 2 페로브스카이트형 산화물인 지르콘산스트론튬의 함유량 (화학식 8 에 있어서의 m 의 값) 을 표 4 에 나타낸 바와 같이 변화시켰다. 또한, 부성분의 함유량은 실시예 1-1, 1-2 와 마찬가지로, 탄탈의 원료에는 산화탄탈 (Ta₂O₅) 분말을 사용하였다.

<107> [화학식 8]



<108>

표 4

	주성분의 조성		부성분 Mn의 함유량* (질량 %)	비유전율 ϵ_r	전기기계 결합계수 kr(%)	발생 변위량 (%)
	z, w (mol)	m (mol)				
실시예 1-1	0	0.005	0.31	737	38.2	0.086
실시예 1-2	0	0.01	0.31	889	40.4	0.100
실시예 3-1	0.05	0.005	0.31	912	41.4	0.104
실시예 3-2	0.05	0.01	0.31	1108	43.6	0.120
비교예 1-1	0	0	0.31	535	43.1	0.083
비교예 3-1	0.05	0	0.31	883	42.0	0.101

<109>

<110> * 산화물 (MnO) 로 환산한 주성분에 대한 값이다.

<111> 본 실시예에 대한 비교예 3-1 로서, 제 2 페로브스카이트형 산화물인 지르콘산스트론튬을 함유하지 않도록 한 것 이외에는 실시예 3-1, 3-2 와 동일하게 하여 압전 소자를 제작하였다. 실시예 3-1, 3-2 및 비교예 3-1 에 관해서도, 실시예 1-1, 1-2 와 동일하게 하여, 비유전율 ϵ_r , 전기 기계 결합 계수 kg 및 3kV/mm 의 전계를 인가하였을 때의 발생 변위량을 측정하였다. 그것들의 결과를 실시예 1-1, 1-2 및 비교예 1-1 의 결과와 함께 표 4 에 나타낸다.

<112> 표 4 에 나타낸 바와 같이, 실시예 3-1, 3-2 에 의하면, 실시예 1-1, 1-2 와 마찬가지로, 비교예 3-1 보다도 비유전율 ϵ_r 및 발생 변위량에 관해서 큰 값을 얻을 수 있었다.

<113> 또한, 제 2 원소 및 제 6 원소에 탄탈을 함유하는 실시예 3-1, 3-2 쪽이, 탄탈을 함유하지 않은 실시예 1-1, 1-2 에 비하여, 큰 발생 변위량을 얻을 수 있었다.

<114> 즉, 제 2 원소 또는 제 6 원소에 탄탈을 함유하도록 하면, 발생 변위량을 보다 크게 할 수 있음을 알 수 있었다.

<115> 또한, 본 실시예에서는, 제 2 원소 및 제 6 원소에 있어서의 탄탈의 함유량, 즉, 화학식 8 에 있어서의 z 및 w 의 값이 동일한 경우에 관해서 나타냈지만, z 와 w 의 값이 다른 경우에 관해서도, 같은 결과를 얻을 수 있다.

<116> (실시예 4-1 ~ 4-3, 5-1 ~ 5-13)

<117> 화학식 9 에 나타낸 조성물을 주성분으로서 추가로 표 5 또는 표 6 에 나타내는 부성분을 첨가한 것 이외에는 실시예 3-1 과 동일하게 하여 압전 소자를 제작하였다. 또한, 제 2 부성분의 원료에는, 산화코발트 (Co₃O₄) 분말, 산화철 (Fe₂O₃) 분말, 산화니켈 (NiO) 분말, 산화아연 (ZnO) 분말, 산화스칸듐 (Sc₂O₃) 분말, 산화티탄

(TiO₂) 분말, 산화지르코늄 (ZrO₂) 분말, 산화하프늄 (HfO₂) 분말, 산화알루미늄 (Al₂O₃) 분말, 산화갈륨 (Ga₂O₃) 분말, 산화인듐 (In₂O₃) 분말, 산화규소 (SiO₂) 분말, 산화게르마늄 (GeO₂) 분말 또는 산화주석 (SnO₂) 분말을 사용하였다. 표 5, 6 에 나타낸 부성분의 함유량은, 산화물 (MnO, Co₃O₄, Fe₂O₃, NiO, ZnO, Sc₂O₃, TiO₂, ZrO₂, HfO₂, Al₂O₃, Ga₂O₃, In₂O₃, SiO₂, GeO₂, SnO₂) 로 환산한 주성분에 대한 값이다.

[화학식9]

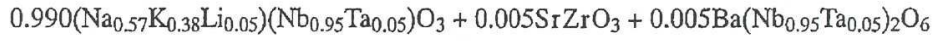


표 5

	제1부성분 Mn의 함유량※ (질량%)	제2부성분		비유전율 ε _r	전기기계 결합계수 kr(%)	발생 변위량 (%)
		원소	함유량※ (질량%)			
실시예 3-1	0.31	-	0	912	41.4	0.104
실시예 4-1	0.31	Co	0.01	922	43.2	0.109
실시예 4-2	0.31	Co	0.2	944	47.2	0.120
실시예 4-3	0.31	Co	1	905	44.1	0.110

※ 산화물로 환산한 주성분에 대한 값이다.

표 6

	제1 부성분 Mn의 함유량※ (질량%)	제2부성분		비유전율 ϵ_r	전기기계 결합계수 kr(%)	발생 변위량 (%)
		원소	함유량※ (질량%)			
실시예 3-1	0.31	-	0	912	41.4	0.104
실시예 4-2	0.31	Co	0.2	944	47.2	0.120
실시예 5-1	0.31	Fe	0.2	943	44.5	0.113
실시예 5-2	0.31	Ni	0.2	929	44.8	0.113
실시예 5-3	0.31	Zn	0.2	948	46.1	0.118
실시예 5-4	0.31	Sc	0.2	979	45.1	0.117
실시예 5-5	0.31	Ti	0.2	1117	42.3	0.117
실시예 5-6	0.31	Zr	0.2	1200	40.8	0.117
실시예 5-7	0.31	Hf	0.2	1060	43.2	0.117
실시예 5-8	0.31	Al	0.2	1038	41.2	0.110
실시예 5-9	0.31	Ga	0.2	1116	41.5	0.115
실시예 5-10	0.31	In	0.2	1055	41.1	0.111
실시예 5-11	0.31	Si	0.2	1028	40.3	0.107
실시예 5-12	0.31	Ge	0.2	1100	43.4	0.119
실시예 5-13	0.31	Sn	0.2	1050	42.0	0.113

<122> ※ 산화물로 환산한 주성분에 대한 값이다.

<123> 실시예 4-1 ~ 4-3, 5-1 ~ 5-13 에 관해서도, 실시예 1-1, 1-2 와 동일하게 하여, 비유전율 ϵ_r , 전기 기계 결합 계수 kr, 3kV/mm 의 전계를 인가하였을 때의 발생 변위량을 측정하였다. 그것들의 결과를 실시예 3-1 의 결과와 함께 표 5, 6 에 나타낸다.

<124> 표 5 에 나타낸 바와 같이, 제 2 부성분으로서 코발트를 첨가한 실시예 4-1 ~ 4-3 에 의하면, 제 2 부성분을 포함하지 않은 실시예 3-1 보다도 큰 발생 변위량을 얻을 수 있었다. 또한, 실시예 4-1 ~ 4-3 을 비교하면 알 수 있는 바와 같이, 제 2 부성분인 코발트의 함유량을 증가시키면, 발생 변위량은 커져, 극대값을 나타낸 뒤 작아지는 경향을 볼 수 있었다.

<125> 또한, 표 6 에 나타낸 바와 같이, 제 2 부성분으로서 철, 니켈, 아연, 스칸듐, 티탄, 지르코늄, 하프늄, 알루미늄, 갈륨, 인듐, 규소, 게르마늄 또는 주석을 함유하는 경우에 관해서도, 코발트와 마찬가지로, 발생 변위량의 향상을 볼 수 있었다.

<126> 즉, 제 2 부성분으로서, 코발트, 철, 니켈, 아연, 스칸듐, 티탄, 지르코늄, 하프늄, 알루미늄, 갈륨, 인듐, 규소, 게르마늄 및 주석으로 이루어지는 군 중의 적어도 1 종을 함유하도록 하면, 압전 특성을 보다 향상시킬 수 있음을 알 수 있었다. 또한, 제 2 부성분의 함유량은, 산화물로 환산하여, 합계로, 주성분에 대하여 0.01질량% 이상 1질량% 이하의 범위 내가 바람직함을 알 수 있었다.

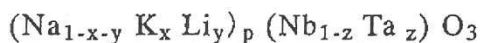
- <128> 또한, 상기 실시예에서는, 제 1 페로브스카이트형 산화물, 제 2 페로브스카이트형 산화물 및 텅스텐 브론즈형 산화물을 함유하는 조성물의 조성에 관해서 몇 개의 예를 들어 구체적으로 설명하였으나, 상기 실시형태에 있어서 설명한 조성의 범위 내이면, 다른 조성이어도 동일한 결과를 얻을 수 있다.
- <129> 이상, 실시형태 및 실시예를 들어 본 발명을 설명하였으나, 본 발명은, 상기 실시형태 및 실시예에 한정되는 것이 아니고, 여러 가지 변형할 수 있다. 예를 들어, 상기 실시형태 및 실시예에서는, 제 1 페로브스카이트형 산화물과, 제 2 페로브스카이트형 산화물과, 텅스텐 브론즈형 산화물과의 조성물을 함유하는 경우에 관해서 설명하였으나, 이 조성물에 제 1 페로브스카이트형 산화물, 제 2 페로브스카이트형 산화물 및 텅스텐 브론즈형 산화물 이외의 다른 성분을 추가로 함유하고 있어도 된다.
- <130> 또한, 상기 실시형태 및 실시예에서는, 주성분의 조성물이 제 1 원소로서 나트륨, 칼륨 및 리튬으로 이루어지는 군 중의 적어도 나트륨과 칼륨을 함유하고, 제 2 원소로서 니오브 및 탄탈로 이루어지는 군 중의 적어도 니오브를 함유하고, 제 3 원소로서 알칼리토금속 원소 중의 적어도 1 종을 함유하고, 제 4 원소로서 적어도 티탄을 함유하고, 제 5 원소로서 알칼리토금속 원소 중의 적어도 1 종을 함유하며, 제 6 원소로서 니오브 및 탄탈로 이루어지는 군 중의 적어도 니오브를 함유하는 경우에 관해서 설명하였으나, 이들 제 1 원소, 제 2 원소, 제 3 원소, 제 4 원소, 제 5 원소 및 제 6 원소는, 이들 이외의 다른 원소를 추가로 함유하고 있어도 된다.
- <131> 또한, 상기 실시형태 및 실시예에서는, 주성분의 조성물에 추가로 부성분을 포함하는 경우에 관해서 설명하였으나, 본 발명은, 주성분의 조성물을 함유하고 있으면 부성분을 포함하지 않은 경우에 관해서도 널리 적용할 수 있다. 또한, 다른 부성분을 포함하는 경우에 관해서도 동일하게 적용할 수 있다.
- <132> 나아가, 상기 실시형태에서는, 단층 구조의 압전 소자를 예를 들어 설명하였으나, 적층 구조 등 다른 구조를 갖는 압전 소자에 관해서도, 본 발명을 동일하게 적용할 수 있다. 또한, 압전 소자로서 액츄에이터 등의 진동 소자, 발음체 및 센서를 예로 들었지만, 다른 압전 소자에 관해서도 본 발명을 적용할 수 있다.

산업상 이용 가능성

- <133> 액츄에이터 등의 진동 소자, 발음체 및 센서 등의 압전 소자에 사용할 수 있다.

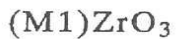
도면의 간단한 설명

- <21> 도 1 은, 본 발명의 1 실시형태에 관련된 압전 자기를 사용한 압전 소자를 나타내는 구성도이다.
- <22> 도 2 는, 본 발명의 1 실시형태에 관련된 압전 자기 및 압전 소자의 제조방법을 나타내는 플로차트이다.
- <23> 도 3 은, 본 발명의 실시예에 있어서 발생 변위량의 측정에 사용한 변위 측정 장치를 나타내는 구성도이다.
- <24> 발명을 실시하기 위한 최선의 형태
- <25> 이하, 본 발명의 실시형태에 관해서 상세히 설명한다.
- <26> 본 발명의 1 실시형태에 관련된 압전 자기는, 주성분으로서, 제 1 페로브스카이트형 산화물과, 제 2 페로브스카이트형 산화물과, 텅스텐 브론즈형 산화물을 함유하는 조성물을 함유하고 있다. 이 조성물에 있어서, 제 1 페로브스카이트형 산화물과 제 2 페로브스카이트형 산화물과 텅스텐 브론즈형 산화물은, 고용(固溶)하고 있어도 되고, 완전히 고용하지 않고 있어도 된다.
- <27> 제 1 페로브스카이트형 산화물은, 제 1 원소와 제 2 원소와 산소로 이루어진다. 제 1 원소는 적어도 나트륨과 칼륨을 함유하고, 추가로 리튬도 함유하는 것이 바람직하다. 제 2 원소는 적어도 니오브를 함유하고, 추가로 탄탈도 함유하는 것이 바람직하다. 이러한 경우에, 납을 함유하지 않고 또는 납의 함유량을 적게 하여, 보다 우수한 압전 특성을 얻을 수 있기 때문이다. 또한, 큐리 온도를 높게 할 수 있어, 사용 온도 범위를 넓게 할 수 있기 때문이다. 이 제 1 페로브스카이트형 산화물의 화학식은, 예를 들어 화학식 1 로 표시된다.
- <28> [화학식 1]

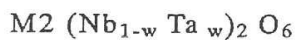


- <29>

- <30> 식 중, x 는 $0 < x < 1$, y 는 $0 \leq y < 1$, z 는 $0 \leq z < 1$ 의 범위 내의 값이다. p 는 화학량론 조성이면 1 이지만, 화학량론 조성으로부터 벗어나 있어도 된다. 산소의 조성은 화학량론적으로 구한 것이며, 화학량론 조성으로부터 벗어나 있어도 된다.
- <31> 또한, 제 1 원소에 있어서의 칼륨의 함유량은, 10mol% 이상 90mol% 이하의 범위 내인 것이 바람직하다. 즉, 예를 들어 화학식 1 에 있어서의 x 는, 몰비로, $0.1 \leq x \leq 0.9$ 의 범위 내인 것이 바람직하다. 칼륨의 함유량이 지나치게 적으면, 비유전율 ϵ_r , 전기 기계 결합 계수 k_r 및 발생 변위량을 충분히 크게 할 수 없고, 칼륨의 함유량이 지나치게 많으면, 소성시에 있어서의 칼륨의 휘발이 심하여, 소성이 어렵기 때문이다.
- <32> 제 1 원소에 있어서의 리튬의 함유량은 0mol% 이상 10mol% 이하인 것이 바람직하다. 즉, 예를 들어 화학식 1 에 있어서의 y 는, 몰비로, $0 \leq y \leq 0.1$ 의 범위 내인 것이 바람직하다. 리튬의 함유량이 지나치게 많으면, 비유전율 ϵ_r , 전기 기계 결합 계수 k_r 및 발생 변위량을 충분히 크게 할 수 없기 때문이다.
- <33> 제 2 원소에 대한 제 1 원소의 조성비 (제 1 원소/제 2 원소), 예를 들어 화학식 1 에 있어서의 p 는, 몰비로 0.95 이상 1.05 이하의 범위 내인 것이 바람직하다. 0.95 미만이면, 비유전율 ϵ_r , 전기 기계 결합 계수 k_r 및 발생 변위량이 작아지고, 1.05 를 초과하면, 소결 밀도가 저하함으로 인해 분극이 어려워져 버리기 때문이다.
- <34> 제 2 페로브스카이트형 산화물은, 적어도 알칼리토금속 원소를 함유하는 제 3 원소와, 적어도 지르코늄을 함유하는 제 4 원소와, 산소로 이루어진다. 알칼리토금속 원소로는, 마그네슘, 칼슘, 스트론튬 및 바륨으로 이루어지는 군 중의 적어도 1 종이 바람직하다. 이러한 경우에, 보다 우수한 압전 특성을 얻을 수 있기 때문이다. 이 제 2 페로브스카이트형 산화물의 화학식은, 예를 들어 화학식 2 로 표시된다.
- <35> [화학식 2]



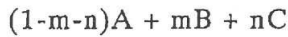
- <36>
- <37> 식 중, M1 은 제 3 원소를 나타낸다. 제 3 원소와 제 4 원소 (Zr) 와 산소의 조성비는 화학량론적으로 구한 것이며, 화학량론 조성으로부터 벗어나 있어도 된다.
- <38> 텅스텐 브론즈형 산화물은, 제 5 원소와 제 6 원소와 산소로 이루어진다. 제 5 원소는, 예를 들어, 적어도 알칼리토금속 원소를 함유하는 것이 바람직하고, 그 중에서도, 마그네슘, 칼슘, 스트론튬 및 바륨으로 이루어지는 군 중의 적어도 1 종을 함유하는 것이 바람직하다. 제 6 원소는, 예를 들어, 적어도 니오브를 함유하고, 추가로 탄탈도 함유하는 것이 바람직하다. 이러한 경우에, 납을 함유하지 않거나 또는 납의 함유량을 적게 하여, 보다 우수한 압전 특성을 얻을 수 있기 때문이다. 이 텅스텐 브론즈형 산화물의 화학식은, 예를 들어 화학식 3 으로 표시된다.
- <39> [화학식 3]



- <40>
- <41> 식 중, M2 는 제 5 원소를 나타내고, w 는 $0 \leq w < 1$ 의 범위 내의 값이다. 제 5 원소와 제 6 원소 ($Nb_{1-w}Ta_w$) 와 산소의 조성비는 화학량론적으로 구한 것이며, 화학량론 조성으로부터 벗어나 있어도 된다.
- <42> 또한, 제 6 원소는 제 2 원소와 동일해도 되고, 달라도 된다. 제 2 원소와 제 6 원소의 합계에 있어서의 탄탈의 함유량은, 10mol% 이하인 것이 바람직하다. 탄탈의 함유량이 지나치게 많아지면, 큐리 온도가 낮아짐과 함께, 전기 기계 결합 계수 k_r 및 발생 변위량이 작아져 버리기 때문이다.
- <43> 이들 제 1 페로브스카이트형 산화물과, 제 2 페로브스카이트형 산화물과, 텅스텐 브론즈형 산화물의 조성비는, 몰비로, 화학식 4 에 나타낸 범위 내인 것이 바람직하다. 즉, 조성물에 있어서의 제 2 페로브스카이트형 산화물의 함유량은, 0mol% 보다도 크고 10mol% 미만인 것이 바람직하다. 제 2 페로브스카이트형 산화물을 함유함으로써 비유전율 ϵ_r 및 발생 변위량을 크게 할 수 있는 한편으로, 제 2 페로브스카이트형 산화물의 함유량이 지나치게 많으면 소결이 어려워져 버리기 때문이다. 텅스텐 브론즈형 산화물의 함유량은, 0mol% 보다도 크고 1mol% 이하인 것이 바람직하다. 텅스텐 브론즈형 산화물을 함유함으로써 소성을 용이하게 할 수 있음과 함께, 비유전율 ϵ_r , 전기 기계 결합 계수 h 및 발생 변위량을 크게 할 수 있는 한편으로, 텅스텐 브론

즈형 산화물의 함유량이 지나치게 많으면, 전기 기계 결합 계수 k_r 및 발생 변위량이 작아져 버리기 때문이다.

<44> [화학식4]



<45>

<46> 식 중, A 는 제 1 페로브스카이트형 산화물, B 는 제 2 페로브스카이트형 산화물, C 는 텅스텐 브론즈형 산화물을 각각 나타내고, m 은 $0 < m < 0.1$, n 은 $0 < n \leq 0.01$ 의 범위 내의 값이다.

<47> 이 압전 자기는, 또한, 주성분인 상기 조성물에 추가로, 부성분으로서, 장주기형 주기표의 3 족 내지 14 족의 원소 중의 적어도 1 종을 함유하는 것이 바람직하다. 압전 특성을 보다 향상시킬 수 있기 때문이다. 이 부성분은, 예를 들어 산화물로서, 주성분의 조성물의 입계에 존재하고 있는 경우도 있지만, 주성분의 조성물의 일부에 확산하여 존재하고 있는 경우도 있다.

<48> 그 중에서도, 부성분으로는, 제 1 부성분으로서 망간을 함유하는 것이 바람직하다. 소결성을 향상시킴으로써 압전 특성을 향상시킬 수 있기 때문이다. 망간의 함유량은, 산화물 (MnO) 로 환산하여, 주성분의 0.1질량% 이상 1질량% 이하의 범위 내가 바람직하다. 이 범위 내에서 소결성을 향상시킬 수 있기 때문이다.

<49> 부성분으로는, 또한 망간에 추가로, 제 2 부성분으로서, 코발트, 철, 니켈, 아연, 스칸듐, 티탄, 지르코늄, 하프늄, 알루미늄, 갈륨, 인듐, 규소, 게르마늄 및 주석 중 적어도 1 종을 함유하는 것이 바람직하다.

<50> 이들은 소결성의 향상과는 별도로 압전 특성을 향상시키는 기능이 있기 때문이다. 제 2 부성분의 함유량은, 산화물 (Co_3O_4 , Fe_2O_3 , NiO, ZnO, Sc_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , HfO_2 , Al_2O_3 , Ga_2O_3 , In_2O_3 , SiO_2 , GeO_2 , SnO_2) 로 환산하여, 그것들의 합계로, 주성분의 0.01질량% 이상 1질량% 이하의 범위 내가 바람직하다. 이 범위 내에서 특성을 향상시킬 수 있기 때문이다.

<51> 또한, 이 압전 자기는 납 (Pb) 을 함유하고 있어도 되지만, 그 함유량은 1질량% 이하인 것이 바람직하고, 납을 전혀 함유하고 있지 않으면 보다 바람직하다. 소성시에 있어서의 납의 휘발, 및 압전 부품으로서 시장에 유통하여 폐기된 후에 있어서의 환경 중으로의 납의 방출을 최소한으로 억제할 수 있고, 저공해화, 대환경성 및 생태학적 견지에서 바람직하기 때문이다.

<52> 이 압전 자기는, 예를 들어, 압전 소자인 액츄에이터 등의 진동 소자, 발음체 또는 센서 등의 재료로서 바람직하게 사용된다.

<53> 도 1 은 본 실시형태에 관련된 압전 자기를 사용한 압전 소자의 1 구성예를 나타내는 것이다. 이 압전 소자는, 본 실시형태의 압전 자기로 이루어지는 압전 기관 (1) 과, 이 압전 기관 (1) 의 한 쌍의 대향면 (1a, 1b) 에 각각 형성된 한 쌍의 전극 (2, 3) 을 구비하고 있다. 압전 기관 (1) 은, 예를 들어, 두께 방향, 즉, 전극 (2, 3) 의 대향 방향으로 분극되어 있고, 전극 (2, 3) 을 통해 전압이 인가됨으로 인해, 두께 방향으로 세로 진동 및 직경 방향으로 확산 진동하도록 되어 있다.

<54> 전극 (2, 3) 은, 예를 들어, 금 (Au) 등의 금속에 의해 각각 구성되어 있고, 압전 기관 (1) 의 대향면 (1a, 1b) 의 전체면에 각각 형성되어 있다. 이들 전극 (2, 3) 에는, 예를 들어, 도하지 않은 와이어 등을 통해 도하지 않은 외부 전원이 전기적으로 접속된다.

<55> 이러한 구성을 갖는 압전 자기 및 압전 소자는, 예를 들어, 다음과 같이 하여 제조할 수 있다.

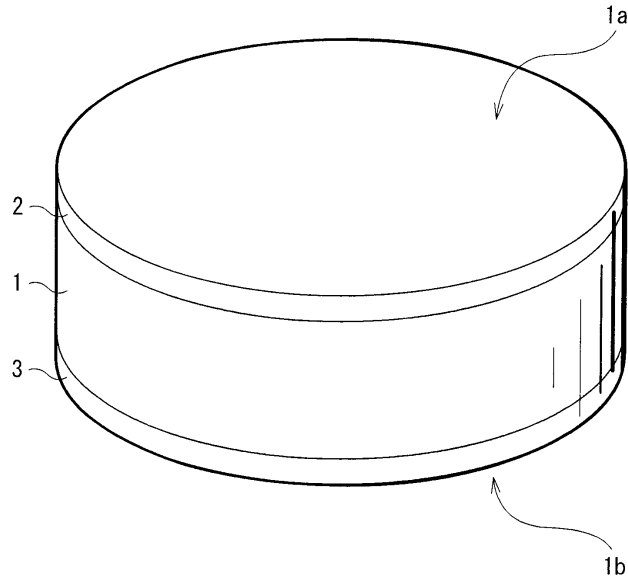
<56> 도 2 는 이 압전 자기의 제조방법을 나타내는 플로차트이다. 먼저, 주성분을 구성하는 원소의 원료로서, 필요에 따라, 예를 들어 나트륨, 칼륨, 리튬, 니오브, 탄탈, 알칼리토금속 원소 및 지르코늄을 함유하는 산화물 분말을 각각 준비한다. 또한, 부성분을 구성하는 원소의 원료로서, 필요에 따라, 예를 들어 장주기형 주기표의 3 족 내지 14 족의 원소 중의 적어도 1 종을 함유하는 산화물 분말, 예를 들어, 망간, 코발트, 철, 니켈, 아연, 스칸듐, 티탄, 지르코늄, 하프늄, 알루미늄, 갈륨, 인듐, 규소, 게르마늄 및 주석 중의 적어도 1 종을 함유하는 산화물 분말을 준비한다. 또한, 이들 주성분 및 부성분의 원료에는, 산화물이 아니고, 탄산염 또는 옥살산염과 같이 소성에 의해 산화물이 되는 것을 사용해도 된다. 이어서, 이들 원료를 충분히 건조시킨 후, 최종 조성이 상기 기술한 범위가 되도록 칭량한다 (단계 S101).

- <57> 계속해서, 예를 들어, 제 2 페로브스카이트형 산화물의 원료를 볼 밀 등에 의해 유기 용매 중 또는 수중에서 충분히 혼합한 후, 건조하여, 1000℃ ~ 1200℃ 에서 2시간 ~ 4시간 소성하여 제 2 페로브스카이트형 산화물을 제작한다 (단계 S102).
- <58> 제 2 페로브스카이트형 산화물을 제작한 후, 이 제 2 페로브스카이트형 산화물과, 제 1 페로브스카이트형 산화물의 원료와, 텅스텐 브론즈형 산화물의 원료와, 부성분의 원료를, 볼 밀 등에 의해 유기 용매 중 또는 수중에서 충분히 혼합한다. 그 후, 이 혼합물을 건조하고, 프레스 성형하여, 750℃ ~ 1100℃ 에서 1시간 ~ 4시간 가소한다 (단계 S103). 이와 같이 제 2 페로브스카이트형 산화물을 제작하고 나서 다른 주성분의 원료와 혼합하는 것은, 제 2 페로브스카이트형 산화물의 원료와 제 1 페로브스카이트형 산화물의 원료를 혼합하여 소성하면, 제 1 페로브스카이트형 산화물과 반응해버려, 제 2 페로브스카이트형 산화물이 생성되지 않기 때문이다.
- <59> 가소한 후, 예를 들어, 이 가소물을 볼 밀 등에 의해 유기 용매 중 또는 수중에서 충분히 분쇄하고, 다시 건조시키고, 바인더를 첨가하여 조립한다. 조립 한 후, 이 조립 분말을 1축 프레스 성형기 혹은 정수압 성형기 (CIP) 등을 사용하여 프레스 성형한다 (단계 S104).
- <60> 성형한 후, 예를 들어, 이 성형체를 가열하여 탈바인더를 행하고, 또한 950℃ ~ 1350℃ 에서 2시간 ~ 4시간 소성한다 (단계 S105). 소성 후, 얻어진 소결체를 필요에 따라 가공하여 압전 기관 (1) 을 형성하고, 전극 (2, 3) 을 형성하여, 가열한 실리콘 오일 중에서 전계를 인가하여 분극 처리를 행한다 (단계 S 106).
- <61> 이에 의해, 상기 기술한 압전 자기 및 도 1 에 나타낸 압전 소자가 얻어진다.
- <62> 이와 같이 본 실시형태에 의하면, 나트륨, 칼륨 및 니오브를 함유하는 제 1 페로브스카이트형 산화물과, 알칼리 토금속 원소 및 지르코늄을 함유하는 제 2 페로브스카이트형 산화물과, 텅스텐 브론즈형 산화물을 함유하고, 주성분에 있어서의 제 2 페로브스카이트형 산화물의 함유량을 10mol% 미만으로 하도록 하였기 때문에, 비유전율 ϵ_r , 전기 기계 결합 계수 kr 및 발생 변위량을 크게 할 수 있다. 또한, 용이하게 소성할 수도 있다.
- <63> 따라서, 납을 함유하지 않거나, 또는 납의 함유량이 적은 압전 자기 및 압전 소자에 관해서도, 이용의 가능성을 높일 수 있다. 즉, 소성시에 있어서의 납의 휘발이 적고, 시장에 유통하여 폐기된 후에도 환경 중에 납이 방출될 위험성이 낮아, 저공해화, 친환경성 및 생태학적 견지로부터 매우 우수한 압전 자기 및 압전 소자의 활용을 꾀할 수 있다.
- <64> 특히, 제 1 원소에 있어서의 칼륨의 함유량이 10mol% 이상 90mol% 이하가 되도록하면, 보다 우수한 압전 특성을 얻을 수 있음과 함께, 소성을 보다 용이하게 할 수 있다.
- <65> 또한, 제 1 원소로서 10mol% 이하의 리튬을 함유하도록 하면, 또는, 제 2 원소에 대한 제 1 원소의 조성비 (제 1 원소/제 2 원소) 가 몰비로 0.95 이상 1.05 이하의 범위 내가 되도록 하면, 비유전율 ϵ_r , 전기 기계 결합 계수 kr 및 발생 변위량을 보다 크게 할 수 있다.
- <66> 또한, 조성물에 있어서의 텅스텐 브론즈형 산화물의 함유량이 1mol% 이하가 되도록하면, 전기 기계 결합 계수 kr 및 발생 변위량을 보다 크게 할 수 있다.
- <67> 나아가, 텅스텐 브론즈형 산화물이, 알칼리토금속 원소를 함유하는 제 5 원소와, 니오브 및 탄탈로 이루어지는 군 중의 적어도 니오브를 함유하는 제 6 원소와, 산소로 이루어지도록 하면, 특히, 제 5 원소가, 마그네슘, 칼슘, 스트론튬 및 바륨으로 이루어지는 군 중의 적어도 1 종을 함유하도록 하면, 보다 우수한 압전 특성을 얻을 수 있다.
- <68> 나아가 또한, 제 2 원소와 제 6 원소의 합계에 있어서의 탄탈의 함유량이 10mol% 이하가 되도록 하면, 전기 기계 결합 계수 kr 및 발생 변위량을 보다 크게 할 수 있다.
- <69> 덧붙여 또한, 부성분으로서 장주기형 주기표의 3 족 내지 14 족의 원소 중의 적어도 1 종을 함유하도록 하면, 압전 특성을 보다 향상시킬 수 있다. 특히, 제 1 부성분으로서 망간을 산화물로 환산하고 주성분의 0.1질량% 이상 1질량% 이하의 범위 내로 함유하도록 하면, 소결성을 향상시킴으로 인해 압전 특성을 향상시킬 수 있다. 또한 망간에 추가로, 제 2 부성분으로서 코발트, 철, 니켈, 아연, 스칸듐, 티탄, 지르코늄, 하프늄, 알루미늄, 갈륨, 인듐, 규소, 게르마늄 및 주석 중 적어도 1 종을 산화물로 환산하여 제 2 부성분의 합계로 주성분의 0.01질량% 이상 1질량% 이하의 범위 내로 함유하도록 하면, 압전 특성을 보다 향상시킬 수 있다.
- <70> 나아가 또한, 제 2 페로브스카이트형 산화물과, 제 1 페로브스카이트형 산화물을 구성하는 원소의 원료와, 텅스

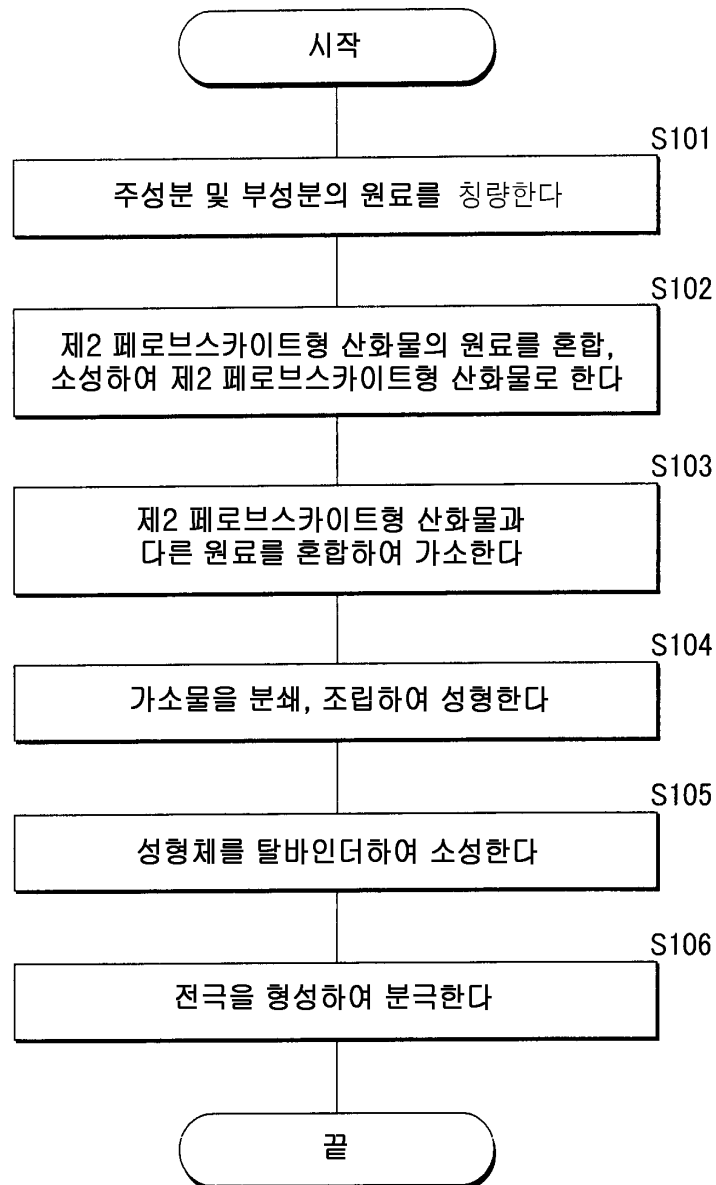
텐 브론즈형 산화물을 구성하는 원소의 원료를 혼합하여 가소·소성하도록 하면, 본 실시형태에 관련된 압전 자기를 용이하게 얻을 수 있어, 본 실시형태에 관련된 압전 자기를 실현할 수 있다.

도면

도면1



도면2



도면3

