(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0047875
(43) 공개일자 2013년05월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 41/187 (2006.01) *C04B 35/475* (2006.01)
C04B 35/48 (2006.01) *C04B 35/49* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2011-0112678
(22) 출원일자 2011년11월01일
심사청구일자 2012년08월21일
기술이전 희망 : **기술양도**, **실시권허여**, **기술지도**

(71) 출원인
울산대학교 산학협력단
울산 남구 무거2동 산29
(72) 발명자
이재신
울산광역시 남구 장검1길 21-59, 806호 (무거동, 무거동삼익아파트)
한형수
울산광역시 남구 신복로72번길 29, 101동 1203호 (무거동, 신복현대아파트)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인 충정

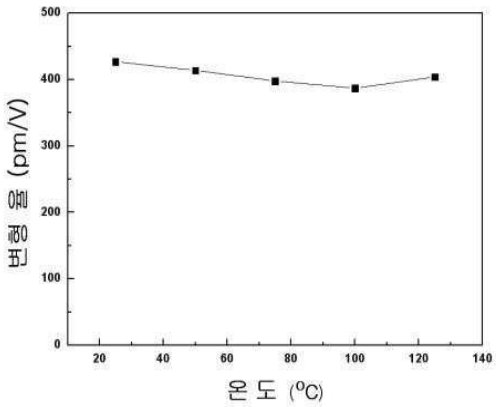
전체 청구항 수 : 총 4 항

(54) 발명의 명칭 **변형율이 높은 무연 압전 세라믹 조성물**

(57) 요 약

본 발명은 무연 압전 세라믹 조성물에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 (1-x) $Bi_{1/2}Na_{1/2}TiO_3$ - x $Bi_{1/2}K_{1/2}TiO_3$의 조성을 갖는 세라믹 조성물에, $BaZrO_3$, $CaZrO_3$, $MnZrO_3$, $SrZrO_3$ 및 $Sr(K_{0.25}Nb_{0.75})O_3$ 중 선택된 어느 하나 이상의 금속산화물이 첨가되는 것을 특징으로 하는 무연 압전 세라믹 조성물에 관한 것이다. 본 발명에 따른 무연 압전 세라믹 조성물은 인체에 유해하고 환경오염을 유발시키는 종래의 납 계통의 PZT와는 달리 비스무스 계통의 압전 세라믹 소재를 제공하므로 환경 친화적이며, 전왜특성을 나타내는 일부 조성의 소재는 온도안정성이 우수하고 내열성도 우수하여 가혹한 조건이나 고정밀도가 요구되는 조건에서 사용이 가능하다.

대 표 도 - 도3



(72) 발명자

트란 부 디엠 녹

울산광역시 남구 대학로 93, 청운학사 605호 (무거동, 울산대학교)

이한복

울산광역시 북구 두부곡7길 3 (연암동)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	B0009733
부처명	지식경제부
연구사업명	지자체 주도 연구개발지원사업
연구과제명	친환경 전자세라믹 소재 및 자동차 응용부품 개발
주관기관	울산대학교 산학협력단
연구기간	2007.07.01 ~ 2012.06.30

특허청구의 범위

청구항 1

(1-x) $Bi_{1/2}Na_{1/2}TiO_3$ - x $Bi_{1/2}K_{1/2}TiO_3$의 조성을 갖는 세라믹 조성물에

$BaZrO_3$, $CaZrO_3$, $MnZrO_3$, $SrZrO_3$ 및 $Sr(K_{0.25}Nb_{0.75})O_3$ 로 이루어진 군 중에서 선택된 어느 하나 이상의 금속산화물이 첨가되는 것을 특징으로 하는 무연 압전 세라믹 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 세라믹 조성물의 조성에서 x는 0.18 ~ 0.4인 것을 특징으로 하는 무연 압전 세라믹 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 금속산화물은 y $BaZrO_3$이고, 이때 y는 0.005 ~ 0.018인 것을 특징으로 하는 무연 압전 세라믹 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 금속산화물은 y $BaZrO_3$ + z $CaZrO_3$ + α $MnZrO_3$ + b $SrZrO_3$ + c $Sr(K_{0.25}Nb_{0.75})O_3$ 의 조성으로 첨가될 수 있으며, y+z+α+b+c의 합은 0.01-0.08인 것을 특징으로 하는 무연 압전 세라믹 조성물.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 무연 압전 세라믹 조성물에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 납을 함유하지 않고, 전계유도 변형특성이 우수한 무연 압전 세라믹 조성물에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 일반적으로 압전 세라믹은 전자산업과 메카트로닉스 분야에서 중요한 역할을 하며, 초음파 송수신용, 비파괴용 초음파 트랜스듀서, 어군 탐지기, 광세트, 광변조기 컬러필터, 연소가스 조정용 엑츄에이터를 비롯한 특수용 압전체에 이용된다.

[0003] $Pb(Zr,Ti)O_3$ (이하, 'PZT'라고 함) 세라믹 소재는 압전특성이 우수하고 가격이 저렴하면서 제조 공정기술이 잘 알려져 있는 압전 재료로서 많은 응용분야에서 이용되고 있다. $PbTiO_3$와 $PbZrO_3$의 고용체에 있어서 정방정계-삼방정계의 상경계(MPB: Morphotropic Phase Boundary)에서 강한 압전성을 가지면서 390 ℃의 퀴리(Curie) 온도를 가지는 PZT 고용체가 발견됨에 따라, 이 세라믹스를 이용해서 압전효과를 이용한 액츄에이터(Actuator)나 압전 트랜스듀서(Piezoelectric transducer), 센서(Sensor), 진동자(Resonator) 등 여러 전자소자로서 압전 세라믹스의 활용에 대한 연구가 광범위하게 이루어져 왔다.

[0004] 그러나, 현재 사용하고 있는 압전 특성이 우수한 대부분의 세라믹 소재들은 1000℃ 이상에서 PbO가 급격히 휘발함으로 인해 생기는 조성의 변동을 방지하기 위해 과잉으로 PbO를 첨가하여 제조하므로 중량비로 50% 이상의 납을 포함하고 있기 때문에, 인체에 해롭고 환경오염을 유발시킨다는 문제점이 있다. 최근 전 세계적으로 전자산업을 중심으로 납이 함유된 소재의 사용이 규제되고 있으나, PZT 계 압전 소재를 대체할 수 있는 무연 소재가 아직 개발되지 않아 규제 대상에서 제외되고 있지만, 압전 특성이 우수한 무연 소재가 개발되면 PZT계 압전 소재의 사용은 제한될 전망이다.

[0005] 이를 근본적으로 해결하기 위한 방안으로 원천적으로 납을 포함하지 않는 무연(Pb-free)계통의 재료들의 활용을 고려할 수 있지만, 현시점에서 무연 계통의 재료들은 그 특성들이 기존의 PZT를 대체할 수준에 미치지 못하고

있는 실정이다.

[0006] 한편, 최근까지 개발된 무연 압전 세라믹스 중에서 Bi계 무연 압전 세라믹스 재료는 크게 $(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$(BNT)와 $(Bi_{0.5}K_{0.5})TiO_3$(BKT)가 있으며, 이들은 페로브스카이트(Perovskite) 구조를 가지며 우수한 압전 특성을 가진다. 강한 압전성, 실온에서 큰 잔류분극(remnant polarization), 높은 상전이점을 갖고 있다는 장점이 있지만, 항전계(coercive field)가 높고 절연파괴전압(breakdown voltage)이 낮아서 분극이 어렵다는 단점으로 인하여 실용적인 소자로 활용되기에는 압전 특성이 미흡하다는 문제점이 있다. 따라서, 이들 물질에 $BaTiO_3$, CeO_2, BiO_2, $SrCO_3$ 등을 첨가 및 치환시키는 화학적 개량에 대한 많은 연구가 수행되고 있으며, 이를 실용화하기 위해서는 아직 전기적 특성의 개량이 더 필요한 실정이다.

[0007] 이와 관련한 본 발명의 선행 기술의 일례로는, 대한민국 공개특허공보 제2011-0038600호에서와 같이 높은 열저항 및 높은 압전 변형 상수를 갖는 압전 세라믹 조성물 및 상기 압전 세라믹 조성물을 이용하는 압전 소자를 제공하는 기술 등이 있다.

[0008] 한편, 무연 압전 세라믹스 중 $(Na_{0.5}K_{0.5})NbO_3$은 높은 상전이 온도, 낮은 항전계, 높은 잔류분극 등의 특성을 가지고 있다. 특히 $(Na_{0.5}K_{0.5})NbO_3$에 5 mol% $LiTaO_3$가 고용되면 상경계를 이루며 높은 압전 특성을 보인다고 알려져 더욱더 각광받고 있다. 그러나 Na_2CO_3, K_2CO_3 등의 원료 물질들의 높은 흡습성과 소결 중의 휘발로 인하여 일반 통상적인 소결 방법으로는 높은 특성을 지닌 알카라인 나이오베이트계 소결체를 제조하기가 어려운 것으로 알려져 있다.

[0009] 따라서, 압전 특성을 향상시켜 종래의 PZT 계통의 압전 소재 부품들을 대체할 수 있고, 경제적인 절감은 물론 환경 친화적성을 가져 올 수 있는 무연 세라믹스의 개발이 절실히 요구되고 있는 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 이에 본 발명자들은 이러한 종래기술의 문제점을 해결하고자 여러 가지 압전특성 중에서도 압전 액츄에이터 분야에 적용하기 위해서 금속산화물을 첨가함으로써 전계를 인가할 때 높은 변형율을 나타내는 무연 압전소재를 제조하는데 착안하여 연구를 계속하여 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

[0011] 따라서 본 발명의 목적은 인체에 유해하고 환경오염을 유발시키는 종래의 납 계통의 PZT와는 달리 비스무스 계통의 압전 세라믹 소재를 제공하므로 환경 친화적이며, 소량의 금속산화물을 첨가함으로 인하여 전계를 인가할 때 높은 변형율을 나타내어 압전 특성을 향상시킬 수 있는 무연 압전 세라믹 조성물을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0012] 상기와 같은 본 발명의 목적을 달성하기 위해서, 본 발명은 $(1-x)Bi_{1/2}Na_{1/2}TiO_3 - xBi_{1/2}K_{1/2}TiO_3$의 조성을 갖는 세라믹 조성물에 $BaZrO_3$, $CaZrO_3$, $MnZrO_3$, $SrZrO_3$ 및 $Sr(K_{0.25}Nb_{0.75})O_3$ 로 이루어진 군 중 선택된 어느 하나 이상의 금속산화물이 첨가되는 것을 특징으로 하는 무연 압전 세라믹 조성물을 제공한다.

[0013] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 세라믹 조성물의 조성에서 x는 0.18 ~ 0.4일 수 있다.

[0014] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 금속산화물은 y $BaZrO_3$이고, 이때 y는 0.005 ~ 0.018일 수 있다.

[0015] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 금속산화물은 y $BaZrO_3$ + z $CaZrO_3$ + α $MnZrO_3$ + b $SrZrO_3$ + c $Sr(K_{0.25}Nb_{0.75})O_3$ 의 조성으로 첨가될 수 있으며, y+z+α+b+c의 합은 0.01 ~ 0.08일 수 있다.

발명의 효과

[0016] 본 발명에 따른 무연 압전 세라믹 조성물은 인체에 유해하고 환경오염을 유발시키는 종래의 납 계통의 PZT와는 달리 비스무스 계통의 압전 세라믹 소재를 제공하므로 환경 친화적이며, 소량의 금속산화물을 첨가함으로 인하여 전계를 인가할 때 높은 변형율을 나타내어 압전 특성을 향상시키는 효과가 있다. 또한, 무연 비스무스 계통의 세라믹의 압전 특성을 향상시켜 종래의 PZT를 대체할 수 있으므로 경제적인 절감을 가져올 수 있다. 나아가, 전왜특성을 나타내는 일부 조성의 소재는 온도안정성이 우수하고 내열성도 우수하여 가혹한 조건이나 고정밀도

가 요구되는 조건에서 사용이 가능하다.

도면의 간단한 설명

[0017] 도 1은 본 발명의 일실시예에 따른 압전 세라믹 소재의 전계유도 변형율 특성 곡선을 나타낸 것이다.

도 2는 본 발명의 일실시예에 따른 $0.82Bi_{1/2}Na_{1/2}TiO_3$-$0.18Bi_{1/2}K_{1/2}TiO_3$ 고용체에 $BaZrO_3$를 첨가한 경우의 온도별 전계유도 변형 특성의 변화를 나타낸 것이다.

도 3은 본 발명의 일실시예에 따른 $0.82Bi_{1/2}Na_{1/2}TiO_3$-$0.18Bi_{1/2}K_{1/2}TiO_3$ 고용체에 $BaZrO_3$를 첨가한 경우의 온도별 최대 전계유도 변형율(S_{max}/E_{max}) 값의 변화를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0018] 본 발명은 무연 압전 세라믹 조성물에 관한 것으로, 보다 상세하게는 $(1-x)Bi_{1/2}Na_{1/2}TiO_3$ - $xBi_{1/2}K_{1/2}TiO_3$의 조성을 갖는 세라믹 조성물에 $BaZrO_3$, $CaZrO_3$, $MnZrO_3$, $SrZrO_3$ 및 $Sr(K_{0.25}Nb_{0.75})O_3$ 중 선택된 어느 하나 이상의 금속산화물이 첨가되는 것을 특징으로 하는 무연 압전 세라믹 조성물을 제공한다.

[0019] 이하, 본 발명에 따른 무연 압전 세라믹 조성물 및 그 제조방법에 대하여 보다 구체적으로 살펴보면 다음과 같다.

[0020] 비스무스(Bi)계 무연 압전 세라믹스 재료는 크게 $(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$(BNT)와 $(Bi_{0.5}K_{0.5})TiO_3$(BKT)로 대변된다. 조성적으로 ABO_3로 표현되며, BNT의 경우는 A자리에 Bi^{3+}와 Na^{+}이 공존하고, BKT의 경우는 A자리에 Bi^{3+}와 K^{+}이 공존하는 A위치 복합 페로브스카이트(perovskite) 구조를 갖는다. BNT는 실온에서 능면정(rhombohedral) 상구조의 강유전 압전체이고, BKT는 실온에서 정방정(tetragonal) 상구조의 강유전 압전체이다. 실온에서 큰 잔류분극(remnant polarization)을 갖고 있다는 장점이 있지만, 항전계(coercive field)가 높고 절연파괴전압(breakdown voltage)이 낮아서 분극(poling)이 어렵다는 단점으로 인하여 실용적인 소자로 활용되기에는 압전특성이 미흡하다는 문제점이 있다.

[0021] 한편, ABO_3 페로브스카이트 구조에서 화학 양론적 조성은 상술한 바와 같이, A자리에 Bi^{3+}=0.5이고, Na^{+}=0.5 또는 Ka=0.5이고 B자리에 Ti^{4+}=1.0이 되어 양이온 총가전자 수가 +6이 되어 산소이온 3개의 -6과 더불어 전기적으로 중성을 유지한다. 여기서 가전자 1+의 Na 또는 K의 조성을 0.5로부터 벗어나는 비화학양론적 조성으로 변화시켜서 세라믹을 제조하면 ABO_3상 형성 시 양이온 부족에 따른 불순물이 발생하지 않는 한도 내에서 전하보상이 이뤄진다. 이때 전기적으로 중성이 유지되려면 자체적으로 Bi^{3+}가 Bi^{5+}로 천이되거나 또는 음이온 산소 빈자리가 형성되는데 그 과정에 수반하여 압전상수의 변화가 나타날 것으로 기대된다.

[0022] 그러므로 비스무스(Bi) 계통의 무연 세라믹은 납을 사용하지 않고 Bi계통의 압전 세라믹스의 소재를 제공하므로 친환경적이고, 원료분말 중에서 흡습성을 갖는 Na_2CO_3와 K_2CO_3를 철저히 건조시킨 후 Na 또는 K의 mol 비율이 0.5 보다 부족하게 하는 비화학양론적으로 조절하여 압전특성을 제어하므로 압전상수가 화학양론적인 조성의 경우보다 더 향상되며, 세라믹스들을 소결시킨 후 겉보기밀도를 측정하여 이론밀도(~6.0 g/cm^3)와 비교하면서 불순물의 형성을 제어하므로 겉보기밀도 95% 이상의 소결체를 얻을 수 있고, 무연 Bi계통의 세라믹스의 압전 특성을 향상시켜 종래의 납(Pb)계통의 압전 소재 부품들을 전부 또는 부분적으로 대체할 수 있으므로 경제적인 절감은 물론 환경 친화적성을 가져올 수 있다.

[0023] 특히, 최근 $Bi_{0.5}(Na_{0.86}K_{0.14})_{0.5}TiO_3$ 세라믹스(이른바, BNKT 세라믹스)에 있어서 x=0.16~0.2 부근에서 삼방정상인 $(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$와 정방정상인 $(Bi_{0.5}K_{0.5})TiO_3$사이의 상경계가 존재하며, 이 상경계 부근에서 PZT의 상경계 특성과 유사한 유전 및 압전특성을 가지고 있다는 사실이 발견되었으나, 이를 실용화하기 위해서는 아직 전기적 특성의 개량이 더 필요한 실정이다.

[0024] 본 발명에서와 같이 $(1-x)$ $Bi_{1/2}Na_{1/2}TiO_3$ - x $Bi_{1/2}K_{1/2}TiO_3$ 의 조성을 갖는 세라믹 조성물에 $BaZrO_3$, $CaZrO_3$, $MnZrO_3$, $SrZrO_3$ 및 $Sr(K_{0.25}Nb_{0.75})O_3$ 중 선택된 어느 하나 이상의 금속산화물을 첨가한 무연 압전 세라믹 조성물을

제조한 예는 아직까지 없었으며, 본 발명자들은 상기와 같은 금속산화물을 소량 첨가함으로 인하여 전계유도 변형율이 높은 무연압전 세라믹 조성물을 제조함으로써 본 발명을 완성하였다.

[0025] 강유전체인 (1-x) $Bi_{1/2}Na_{1/2}TiO_3$ - x $Bi_{1/2}K_{1/2}TiO_3$ 고용체는 x=0.16~0.20 영역에서 정방정-능면정 상경계 영역을 형성한다. 이 상경계 영역에서는 영역 밖의 조성물보다 압전 특성이 우수하지만 전계 유도 변위 특성인 S_{max}/E_{max}는 250 pm/V 이하로 실용적인 면에서 특성이 부족하다. 그러나 본 발명의 결과와 같이 $BaZrO_3$, $CaZrO_3$, $MnZrO_3$, $SrZrO_3$, $Sr(K_{0.25}Nb_{0.75})O_3$ 등의 페로브스카이트 화합물을 고용하여 변성시키면 실용적인 범위인 250 pm/V 이상의 우수한 전계유기변형율을 얻을 수가 있다. 또한 이와 같이 얻어진 소재는 기존의 PZT와 달리 인체에 유해한 납을 함유하지 않게 된다.

[0026] 본 발명에서는 (1-x) $Bi_{1/2}Na_{1/2}TiO_3$ - x $Bi_{1/2}K_{1/2}TiO_3$의 세라믹 조성물에 $BaZrO_3$, $CaZrO_3$, $MnZrO_3$, $SrZrO_3$ 및 $Sr(K_{0.25}Nb_{0.75})O_3$ 중 선택된 어느 하나 이상의 금속산화물을 첨가하였는데, 금속산화물의 첨가량을 변화시키면서 그에 따른 각각의 시편을 제조하고 그에 따른 구조적 특성과 유전 및 압전특성을 조사하였다.

[0027] 본 발명에 따르면 압전 세라믹 조성물은 하기의 화학식 1과 같은 조성을 갖는 것을 특징으로 한다.

[0028]

[0029] <화학식 1>

[0030] (1-x-y-z-a-b) $Bi_{1/2}Na_{1/2}TiO_3$- x $Bi_{1/2}K_{1/2}TiO_3$+ y $BaZrO_3$ + z $CaZrO_3$+ a $MnZrO_3$ + b $SrZrO_3$ + c $Sr(K_{0.25}Nb_{0.75})O_3$

[0031] 본 발명에 따르면 상기 화학식 1의 조성에서 x는 0.18-0.4를 만족하고,(y+z+α+b+c)의 합은 0.01-0.08을 만족한다.

[0032] 본 발명에 따르면 정방정 구조를 나타내는 (1-x) $Bi_{1/2}Na_{1/2}TiO_3$ - x $Bi_{1/2}K_{1/2}TiO_3$ 고용체에 미량의 금속산화물을 첨가하게 되면 강유전체의 결정구조를 가진 소재의 일부가 정방정에서 의사입방정으로 상전이가 일어나면서 두 가지 상이 혼재하는 영역이 나타나게 된다. 이와 같이 두 가지 상이 공존하는 때에 전계유도 변형율 (S_{max}/E_{max}, 단위는 pm/V)이 최대를 나타낼 수 있는 것이다.

[0033] 이때, 금속산화물을 0.001 미만으로 첨가하는 경우에는 금속산화물을 첨가함으로 기대되는 우수한 압전특성을 얻을 수 있는 효과가 미미하고, 0.08 이상으로 첨가하는 경우에는 강유전성을 가진 정방정 구조의 상은 사라지고 의사입방정 구조의 상만 존재하게 되어 이때 전왜특성(electrostrictive property)만 남게 되므로 전계유도 변형특성이 저하되는 문제점이 있다. 따라서, 본 발명에서는 조성물에 첨가되는 금속산화물이 총 0.001 ~ 0.08 범위에서 미량으로 첨가되는 것이 바람직하다.

[0034] 한편, 압전소재에서 가장 중요한 물성은 전계유도 변형율(S_{max}/E_{max}, 단위는 pm/V) 값이다. 따라서, 본 발명에 따르면 납을 사용하지 않고도 (1-x) $Bi_{1/2}Na_{1/2}TiO_3$ - x $Bi_{1/2}K_{1/2}TiO_3$의 조성을 갖는 세라믹 조성물에, $BaZrO_3$, $CaZrO_3$, $MnZrO_3$, $SrZrO_3$ 및 $Sr(K_{0.25}Nb_{0.75})O_3$ 중 선택된 어느 하나 이상의 금속산화물을 미량 첨가함에 따라 전계유도 변형율을 증가시킴으로써 압전특성을 향상시킬 수 있다. 이때, 전계유도 변형율은 현재 상용화되고 있는 PZT의 전계유도 변형율이 250 pm/V인 점을 감안할 때, 250 pm/V 이상의 값을 나타내는 것이 실용성 면에서 바람직하다.

[0035] 또한, 본 발명에 따르면 상기 식 1과 같은 조성을 갖는 무연 압전 세라믹 조성물은 고상반응법(solid-state process)으로 합성하는 것이 바람직하다.

[0036] 우선, 원료 분말들로서 Bi_2O_3, Na_2CO_3, K_2CO_3, TiO_2 분말에 $BaCO_3$, $CaCO_3$, MgO, $SrCO_3$ 및 ZrO_2 중 선택된 어느 하나 이상의 금속산화물 분말을 첨가하여 각 조성에 따라 칭량하고 혼합한 후 밀링한다. 본 발명의 일실시예에서는 볼 밀링방법으로 24시간 동안 습식 혼합을 하였으며, 용매로는 무수 에탄올, 에탄올, 아세톤 등과 같은 유기용매를 사용할 수 있다.

[0037] 이때, Na_2CO_3와 K_2CO_3는 흡습성을 갖기 때문에 보관 중 주변 환경으로부터 수분을 흡수하여 무게가 증가하므로 칭량 전 건조가 충분하지 않으면 함유하고 있는 수분의 양만큼 조성이 틀려지게 되고 그에 따라 압전 특성도 변하

게 된다. 따라서, Na_2CO_3와 K_2CO_3 분말을 건조오븐에 넣어 80 ~ 100℃에서 20 ~ 28시간 동안 충분히 건조시키면서 이미 함유된 수분의 건조에 따른 무게감소가 더 이상 없는 상태, 즉 완전 건조의 상태를 확인한 후 칭량하는 것이 바람직하다.

[0038] 다음으로, 밀링한 분말을 75 ~ 85 ℃의 온도에서 건조시키고 고상 화학반응을 일으키기 위하여 800 ~ 900 ℃에서 1 ~ 3시간 동안 하소한다. 이때, 분말의 균질성을 높이기 위하여 밀링과 건조를 반복한 후 1차 하소보다 높은 온도에서 2차 하소할 수 있다.

[0039] 다음으로, 하소된 세라믹 분말을 습식 분쇄하고 건조시킨 후, 건조된 분말의 성형을 위한 결합제로서 PVA(Polyvinyl alcohol)을 5 중량% 첨가하여 혼합하고 성형한다. 본 발명의 일실시예에서는 성형시 직경이 15 ㎜인 금형을 사용하여 약 1톤/㎠의 압력을 가하여 성형하였다.

[0040] 다음으로, 성형체를 1110 ~ 1200 ℃의 온도범위에서 1 ~ 3시간 동안 소결하여 판상의 시편을 제조한다.

[0041] 본 발명에서는 상기와 같이 제조된 세라믹 조성물의 압전특성을 측정하기 위하여 우선, 시편을 약 1 ㎜의 두께로 가공한 다음 시편의 양면에 전극을 형성한다. 본 발명의 일실시예에서는, 은전극을 인쇄 도포법으로 바르고 650 ~ 750℃에서 20 ~ 40분간 열처리하여 전극을 형성한다. 다음으로 시편을 약 90℃로 유지된 절연유에 넣고 10 ~ 20분 간 4 ~ 5 kV/㎜의 전계를 가해 분극처리 한다. 분극처리 후 24시간이 경과한 후에 제조된 세라믹 조성물의 압전특성을 측정한다.

[0042] 각 시편의 전계유도 변형율은 시편의 양면에 고전압을 인가하면서 선형가변 미분변환기(LVDT : linear variable differential transducer)를 이용하여 측정하였으며, 측정된 전계유도 변형 곡선에서 전계유도 변형율(S_{max}/E_{max})을 계산하였다.

[0043] 측정 결과, 특히 시료 5번의 경우, 전계유기변형율이 도 2와 같이 큰 변화를 나타내지 않았으며, 변형율 S가 전계 E의 자승에 비례하는 관계를 나타내어 전왜특성(Electrostrictive property)을 나타내었다. 이 경우 승온하여 분극을 하지 않아도 전계 유기 변형이 나타나고 고온으로 온도가 상승하더라도 특성의 저하가 일어나지 않아서 내열성이 우수한 장점이 있다.

[0044] 시료 5번의 최대 전계유기 변형율의 온도의존성을 도 3에 나타내었다. 상온에서 125 ℃의 측정범위에서 413 pm/V를 중심으로 ±4%내의 높은 안정성을 나타내었다. 이와 같이 온도안정성이 우수하고 내열성이 우수하며 변형특성이 우수한 전왜소재는 나노정밀도를 가진 정밀 스테이지, 가혹한 환경과 내구성을 요구하는 자동차용 연료 분사장치 등에 매우 유망하다.

[0045] 본 발명에 따른 무연 압전 세라믹 조성물은 인체에 유해하고 환경오염을 유발시키는 종래의 납 계통의 PZT와는 달리 비스무스 계통의 압전 세라믹 소재를 제공하므로 환경친화적이며, 소량의 금속산화물을 첨가함으로 인하여 전계를 인가할 때 높은 변형율을 나타내어 압전 특성을 향상시키는 효과가 있다. 또한, 비스무스 계통의 무연 세라믹 소재의 압전 특성을 향상시켜 종래의 PZT를 대체할 수 있으므로 경제적인 절감을 가져올 수 있다.

[0046] 또한, 본 발명에서 상기와 같은 방법에 의해 제조된 비스무스 계통의 무연 압전 세라믹 소재의 응용범위는 매우 다양하여 휴대폰, 자동차, TV 디스플레이는 물론 각종 의료기기들의 부품에 이르기까지 다양한 분야에서 우리의 생활과 밀접하게 관련되어 있으며, 필터, 공진기, 진동자, 센서, 엑츄에이터, 변압기 등의 용도 및 형태로 사용할 수 있다.

[0047] 이하, 본 발명을 실시예 및 도면을 참조하여 상세히 설명하기로 한다. 그러나 이들 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로서, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0048] **<실시예 1>**

[0049] **본 발명에 따른 무연 압전 세라믹 조성물의 제조**

[0050] 본 발명자들은 하기의 표 1과 같은 여러 가지 조성을 갖는 압전 세라믹 조성물을 고상반응법(solid-state process)으로 합성하였다.

[0051] 우선, 원료 분말들로서 공업용으로 통상 사용되는 순도의 Bi_2O_3, Na_2CO_3, K_2CO_3, TiO_2, $BaCO_3$, $CaCO_3$, MgO, $SrCO_3$,

ZrO_2의 세라믹 분말을 사용하여 표 1과 같은 조성을 갖도록 칭량하고 볼 밀링방법으로 24시간 습식 혼합을 하였다. 반죽상태의 혼합물을 건조시킨 다음 고상 화학반응을 일으키기 위하여 분말을 약 850 ℃에서 2시간 동안 하소하였다. 하소된 세라믹 조성물을 습식 분쇄하고 조립한 다음, 프레스를 이용하여 압축 성형법으로 성형하였다. 성형시 직경이 15 ㎜인 금형을 사용하여 약 100 MPa의 압력으로 성형하였다.

[0052] 다음으로, 성형체를 전기로에서 약 1110-1200 ℃의 온도범위에서 2시간 동안 소결하여 판상의 시편을 제조하였다.

표 1

[0053]

시료번호	x	y	z	a	b	c	소결온도(℃)
1	0.18	0	0	0	0	0	1200
2	0.18	0.01	0	0	0	0	1200
3	0.18	0.02	0	0	0	0	1200
4	0.18	0.03	0	0	0	0	1200
5	0.18	0.04	0	0	0	0	1200
6	0.18	0.05	0	0	0	0	1200
7	0.18	0	0	0	0	0.01	1170
8	0.18	0	0	0	0	0.02	1170
9	0.18	0	0	0	0	0.03	1170
10	0.18	0	0	0	0	0.04	1170
11	0.18	0	0	0	0	0.05	1170
12	0.22	0	0	0	0	0	1175
13	0.22	0	0.01	0	0	0	1175
14	0.22	0	0.02	0	0	0	1175
15	0.22	0	0.03	0	0	0	1175
16	0.22	0	0.04	0	0	0	1175
17	0.22	0	0.06	0	0	0	1175
18	0.3	0	0	0	0	0	1150
19	0.3	0.01	0.005	0.005	0	0	1150
20	0.3	0.02	0.01	0.005	0.005	0	1150
21	0.3	0.03	0.015	0.01	0.005	0	1150
22	0.3	0.04	0.02	0.01	0.01	0	1150
23	0.3	0.05	0.025	0.015	0.01	0	1150
24	0.4	0.01	0.0005	0.005	0	0	1140
25	0.4	0.0.2	0.01	0.005	0.005	0	1140
26	0.5	0.01	0.0005	0.005	0	0	1130
27	0.5	0.02	0.01	0.005	0.005	0	1130
28	0.5	0.03	0.015	0.01	0.005	0	1130
29	0.5	0.04	0.02	0.01	0.01	0	1130
30	0.5	0.05	0.025	0.015	0.01	0	1130

[0054] **<실시예 2>**

[0055] **본 발명에 따른 압전 세라믹 조성물의 압전특성**

[0056] 본 발명자들은 압전특성을 측정하기 위하여, 상기 실시예 1에서 제조된 시편을 두께가 약 1.0 ㎜가 되도록 가공한 다음 양면에 인쇄 도포법으로 은전극을 바르고 소분하여 전극을 형성한 후, 시편을 90 ℃로 유지된 절연유 통에 넣고 5 kV/㎜의 전계하에서 20 분간 유지시켜 분극처리 하였다. 전계유기변형율은 시편의 양면에 고전압을 인가하면서 선형가변 미분변환기(LVDT : linear variable differential transducer)를 이용하여 측정하였으며, 도 1과 같이 측정된 전계유도 변형 곡선에서 S_{max}/E_{max}를 계산하였다.

[0057] 상기와 같이 측정한 결과를 하기의 표 2에 정리하여 나타내었다.

표 2

[0058]

시료번호	x	y	z	a	b	c	소결온도(℃)	S_{max}/E_{max} (pm/V)	비고
1	0.18	0	0	0	0	0	1200	187	*
2	0.18	0.01	0	0	0	0	1200	267	*
3	0.18	0.02	0	0	0	0	1200	420	
4	0.18	0.03	0	0	0	0	1200	400	
5	0.18	0.04	0	0	0	0	1200	427	
6	0.18	0.05	0	0	0	0	1200	373	
7	0.18	0	0	0	0	0.01	1170	227	
8	0.18	0	0	0	0	0.02	1170	278	
9	0.18	0	0	0	0	0.03	1170	547	
10	0.18	0	0	0	0	0.04	1170	367	
11	0.18	0	0	0	0	0.05	1170	310	
12	0.22	0	0	0	0	0	1175	297	*
13	0.22	0	0.01	0	0	0	1175	303	
14	0.22	0	0.02	0	0	0	1175	323	
15	0.22	0	0.03	0	0	0	1175	525	
16	0.22	0	0.04	0	0	0	1175	508	
17	0.22	0	0.06	0	0	0	1175	178	*
18	0.3	0	0	0	0	0	1150		*
19	0.3	0.01	0.005	0.005	0	0	1150	199	*
20	0.3	0.02	0.01	0.005	0.005	0	1150	280	
21	0.3	0.03	0.015	0.01	0.005	0	1150	233	*
22	0.3	0.04	0.02	0.01	0.01	0	1150	306	
23	0.3	0.05	0.025	0.015	0.01	0	1150	266	
24	0.4	0.01	0.0005	0.005	0	0	1140	199	*
25	0.4	0.0.2	0.01	0.005	0.005	0	1140	267	
26	0.5	0.01	0.0005	0.005	0	0	1130	50	*
27	0.5	0.02	0.01	0.005	0.005	0	1130	소결불량	*
28	0.5	0.03	0.015	0.01	0.005	0	1130	소결불량	*
29	0.5	0.04	0.02	0.01	0.01	0	1130	소결불량	*
30	0.5	0.05	0.025	0.015	0.01	0	1130	소결불량	*
* 표시: 특허 청구 범위 밖임									

[0059] 강유전체인 (1-x) $Bi_{1/2}Na_{1/2}TiO_3$ - x $Bi_{1/2}K_{1/2}TiO_3$ 고용체는 x=0.16~0.20 영역에서 정방정-능면정 상경계 영역을 형성한다. 이 상경계 영역에서는 영역 밖의 조성물보다 압전 특성이 우수하지만 전계 유도 변위 특성인 S_{max}/E_{max}는 250 pm/V 이하로 실용적인 면에서 특성이 부족하다. 그러나 본 발명의 결과와 같이 $BaZrO_3$, $CaZrO_3$, $MnZrO_3$, $SrZrO_3$, $Sr(K_{0.25}Nb_{0.75})O_3$ 등의 페로브스카이트 화합물을 고용하여 변성시키면 실용적인 범위인 250 pm/V 이상의 우수한 전계유기변형율을 얻을 수가 있다. 또한 이와 같이 얻어진 소재는 기존의 PZT와 달리 인체에 유해한 납을 함유하지 않게 된다.

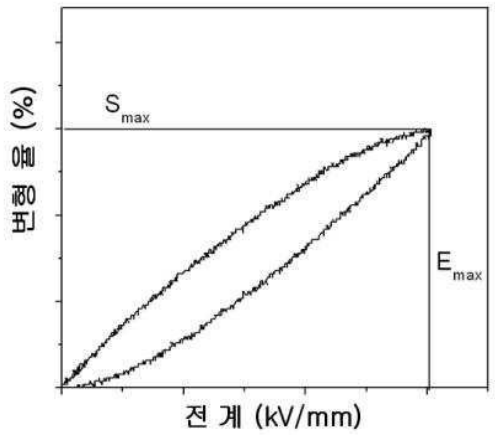
[0060] 특히 시료 5번의 경우에는 전계유기변형율이 도 2와 같이 큰 변화를 나타내지 않았다. 또한 변형율 S가 전계 E의 자승에 비례하는 관계를 나타내어 전왜특성(Electrostrictive property)을 나타내었다. 이 경우 승온하여 분극을 하지 않아도 전계 유기 변형이 나타나고 고온으로 온도가 상승하더라도 특성의 저하가 일어나지 않아서 내열성이 우수한 장점이 있다.

[0061] 시료 5번의 최대 전계유기 변형율의 온도의존성을 도 3에 나타내었다. 이에 따르면, 상온에서 125 ℃의 측정범위에서 413 pm/V를 중심으로 ±4% 내의 높은 안정성을 나타내었다. 이와 같이 온도안정성이 우수하고 내열성이 우수하며 변형특성이 우수한 전왜소재는 나노정밀도를 가진 정밀 스테이지, 가혹한 환경과 내구성을 요구하는 자동차용 연료 분사장치 등에 매우 유망하다.

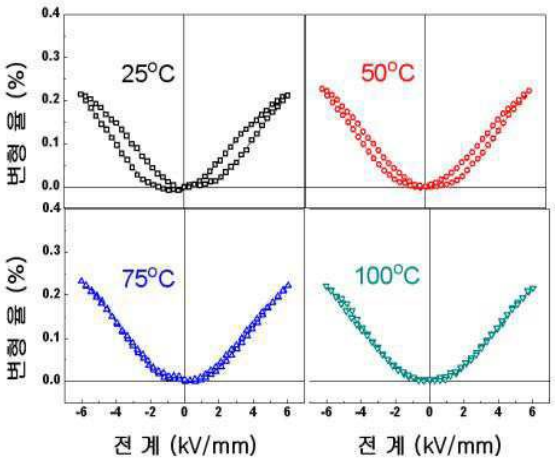
[0062] 이제까지 본 발명에 대하여 그 바람직한 실시예들을 중심으로 살펴보았다. 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 본 발명의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 변형된 형태로 구현될 수 있음을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 개시된 실시예들은 한정적인 관점이 아니라 설명적인 관점에서 고려되어야 한다. 본 발명의 범위는 전술한 설명이 아니라 특허청구범위에 나타나 있으며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 차이점은 본 발명에 포함된 것으로 해석되어야 할 것이다.

도면

도면1



도면2



도면3

