

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0063647
(43) 공개일자 2016년06월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C04B 35/453 (2006.01) C04B 35/462 (2006.01)
C04B 35/465 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-0167151
(22) 출원일자 2014년11월27일
심사청구일자 2014년11월27일

(71) 출원인
울산대학교 산학협력단
울산광역시 남구 대학로 93
(72) 발명자
이재신
울산광역시 울주군 범서읍 장검길 123, 102동 1202호 (문수마을 동문굿모닝힐)
강진규
울산광역시 남구 꽃대나리로46번길 24, 105동 703호 (야음동, 우방유화아파트)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인다나

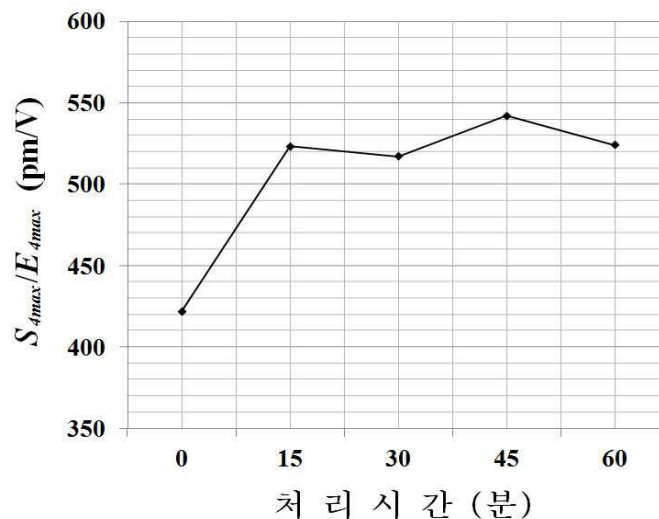
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 무연 압전 세라믹 조성물 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 무연 압전 세라믹 조성물 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명에 따른 무연 압전 세라믹 조성물은, 납을 포함하지 않아 환경친화적일 뿐만 아니라, 입도가 균일하여 입도 분포가 좁은 완화형 강유전체를 매질로 사용하여 치밀도가 높고, 상기 매질에 강유전체 입자가 분산된 구조를 가져 전계유기 특성이 우수하다. 또한, 고에너지 볼 밀링법(high energy ball-milling treatment)을 통하여 제조되므로 공정시간, 공정온도 등의 제어가 용이하여 공정효율 및 공정비용이 개선되는 이점이 있다.

대표도 - 도4



(72) 발명자

던치헌

운산시 남구 대학로 93 목련학사 1008호

허대준

울산광역시 남구 어은로22번길 15 (무거동)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 G01201311010111

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원

연구사업명 전략적핵심소재기술개발사업

연구과제명 모바일 정보기기 스마트 액추에이터용 무연 압전 세라믹 소재 개발(1)

기 여 율 1/1

주관기관 (주)이노칩테크놀로지

연구기간 2013.11.01 ~ 2014.10.31

명세서

청구범위

청구항 1

비스무스(Bi)계 완화형 강유전체를 매질로 하여 비스무스(Bi)계 강유전체 입자가 분산된 구조를 가지고,
상기 비스무스(Bi)계 완화형 강유전체는, 평균 입도가 1 내지 50 μm 이며,
1 내지 100 μm 의 입도 범위에서, 입도 분포가 하기 수학적 1의 조건을 만족하는 무연 압전 세라믹 조성물:
[수학적 1]

$$\Delta DP \leq 70 \mu\text{m}$$

상기 수학적 1에 있어서,

ΔDP 는 비스무스(Bi)계 완화형 강유전체의 빈도가 90% 이상인 영역의 최대입도와 최소입도의 편차를 나타낸다.

청구항 2

제1항에 있어서,

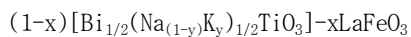
비스무스(Bi)계 완화형 강유전체의 입도 분포는, 1 내지 100 μm 범위에서 단봉형(unimodal)의 입도 분포인 것을 특징으로 하는 무연 압전 세라믹 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서,

비스무스(Bi)계 완화형 강유전체는, 하기 화학식 1로 나타내는 화합물인 무연 압전 세라믹 조성물:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

x는 0.018-0.035이고; 및

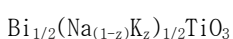
y는 0.16-0.25이다.

청구항 4

제1항에 있어서,

비스무스(Bi)계 강유전체는, 하기 화학식 2로 나타내는 화합물인 무연 압전 세라믹 조성물:

[화학식 2]



상기 화학식 2에 있어서,

z는 0.16-0.22이다.

청구항 5

제1항에 있어서,

비스무스(Bi)계 강유전체의 함량은, 비스무스(Bi)계 완화형 강유전체 100 중량부에 대하여 5 내지 55 중량부인 무연 압전 세라믹 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서,

무연 압전 세라믹 조성물은,

4 kV/mm의 전계 조건에서, 450 pm/V 이상의 정규화 변형률을 가지고,

하기 수학적 2의 조건을 만족하는 무연 압전 세라믹 조성물:

[수학적 2]

$$(S_{\max}/E_{\max})_{\text{uni}} / (S_{\max}/E_{\max})_{\text{bi}} \geq 1.1$$

상기 수학적 2에서,

$(S_{\max}/E_{\max})_{\text{uni}}$ 는, 1 내지 100 μm 범위에서 단봉형(unimodal)의 입도 분포를 갖는 비스무스(Bi)계 완화형 강유전체를 포함하는 무연 압전 세라믹 조성물의 정규화 변형률을 나타내고,

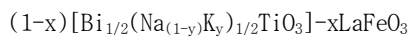
$(S_{\max}/E_{\max})_{\text{bi}}$ 는, 1 내지 100 μm 범위에서 이봉형(bimodal)의 입도 분포를 갖는 비스무스(Bi)계 완화형 강유전체를 포함하는 무연 압전 세라믹 조성물의 정규화 변형률을 나타낸다.

청구항 7

하기 화학식 1로 나타내는 비스무스(Bi)계 완화형 강유전체의 고에너지 볼 밀링을 수행하는 단계; 및

밀링된 비스무스(Bi)계 완화형 강유전체와 비스무스(Bi)계 강유전체를 혼합하여 성형하는 단계를 포함하는 무연 압전 세라믹 조성물의 제조방법:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

x는 0.018-0.035이고; 및

y는 0.16-0.25이다.

청구항 8

제7항에 있어서,

고에너지 볼 밀링은, 3 이상의 밀링볼을 사용하여 수행되고,

상기 밀링볼은, 비스무스(Bi)계 완화형 강유전체 1 중량부에 대하여, 2 내지 5 중량부가 되도록 사용하는 무연 압전 세라믹 조성물의 제조방법.

청구항 9

제7항에 있어서,

고에너지 볼 밀링의 수행시간은, 10 내지 100분인 무연 압전 세라믹 조성물의 제조방법.

청구항 10

제7항에 있어서,

밀링된 비스무스(Bi)계 완화형 강유전체는,

하기 수학적 식 3의 조건을 만족하는 무연 압전 세라믹 조성물의 제조방법:

[수학적 식 3]

$$(SH_{30m} - SH_{0m}) / SH_{0m} \geq 0.15$$

상기 수학적 식 3에서,

SH_{30m} 은, 30분간 고에너지 볼 밀링을 수행한 완화형 강유전체의 1100℃ 소성 수축률을 나타내고,

SH_{0m} 은, 0분간 고에너지 볼 밀링을 수행한 완화형 강유전체의 1100℃ 소성 수축률을 나타낸다.

청구항 11

제7항에 있어서,

비스무스(Bi)계 완화형 강유전체는,

Bi_2O_3 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 및 TiO_2 , La_2O_5 및 Fe_2O_5 을 각각 칭량하고, 습식 혼합하여 분쇄하는 단계; 및

분쇄된 혼합물을 하소하는 단계를 포함하는 방법에 의해 제조되는 무연 압전 세라믹 조성물의 제조방법.

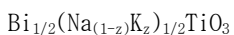
청구항 12

제7항에 있어서,

비스무스(Bi)계 강유전체는, 하기 화학식 2로 나타내는 화합물이고,

혼합량이 비스무스(Bi)계 완화형 강유전체 100 중량부에 대하여 5 내지 55 중량부인 무연 압전 세라믹 조성물의 제조방법:

[화학식 2]



상기 화학식 2에 있어서,

z 는 0.16-0.22이다.

청구항 13

제7항에 있어서,

비스무스(Bi)계 완화형 강유전체와 비스무스(Bi)계 강유전체를 혼합하여 성형하는 단계 이후에,

성형물을 소결하는 단계를 더 포함하는 무연 압전 세라믹 조성물의 제조방법.

청구항 14

제13항에 있어서,

소결온도는, 950 내지 1150℃인 무연 압전 세라믹 조성물의 제조방법.

청구항 15

제1항에 따른 무연 압전 세라믹 조성물을 이용하여 제조되는 압전체; 및

상기 압전체에 접촉되어 지지되는 적어도 한 쌍의 전극으로 구성되는 압전 응용 소자.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 무연 압전 세라믹 조성물 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 상세하게는, 비스무스(Bi)계 완화형 강유전체에 비스무스(Bi)계 강유전체 입자가 분산된 구조를 가지며, 고에너지 볼 밀링법을 이용하여 소결성 및 전계유기 성능이 향상된 무연 압전 세라믹 조성물 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 압전 세라믹에 있어서, $Pb(Zr,Ti)O_3$ (이하, 'PZT'라고 함) 세라믹 소재는 압전 특성이 우수하고 가격이 저렴하면서 제조 공정기술이 잘 알려져 있어 많은 응용분야에서 이용되고 있다. 그러나, 상기 소재는 납을 주성분으로 함유하고 있어 인체에 유해할 뿐만 아니라, 환경오염을 유발시키는 문제가 있어 이를 대체할 수 있는 무연 소재에 대한 필요성이 커지고 있다.

[0003] 현재까지 무연계 압전 세라믹의 연구는 $Bi(Na,K)TiO_3$ 조성을 갖는 비스무스(Bi) 기반 무연 세라믹과 $(K,Na)NbO_3$ 조성을 갖는 니오븀(Nb) 기반 무연 세라믹의 연구가 활발히 진행되고 있다.

[0004] 그 예로서, 특허문헌 1은 유전손실 특성이 향상된 비스무스(Bi)계 복합 페로브스카이트(perovskite) 무연 압전 세라믹스 및 이의 제조방법을 개시하고 있으며, 특허문헌 2는 $(K_{1-x}Na_x)NbO_3$ 의 조성을 갖는 세라믹 조성물에 $KCuTaO$ 및 CuO 가 첨가되어 기계적 품질계수가 우수한 무연 압전 세라믹 조성물을 개시하고 있다.

[0005] 그러나, 상기 기술들은 압전 소재의 치밀화를 위하여 1200℃ 이상의 고온에서 소결을 수행하므로, Na, K 등 휘발성이 강한 원소가 휘발될 수 있으며, 이를 방지하기 위해서는 과량의 Na, K 원료 분말을 사용하거나, 소결온도를 제한해야 하므로, 이에 따른 압전 세라믹스의 특성이 저하되는 문제가 있다.

[0006] 따라서, 압전 특성이 우수하여 종래의 PZT계 압전 소재들을 대체할 수 있을 뿐만 아니라, 소결성이 향상되어 소결 시, 낮은 온도에서 높은 치밀도를 갖는 무연 세라믹스의 개발이 절실히 요구되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 제10-1268487호

(특허문헌 0002) 대한민국 등록특허 제10-1310450호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0008] 본 발명의 목적은, 압전 특성이 우수하고, 소결성이 향상되어 낮은 소결온도에서도 치밀도가 높은 무연 압전 세라믹 조성물을 제공하는데 있다.
- [0009] 본 발명의 다른 목적은, 상기 무연 압전 세라믹 조성물의 제조방법을 제공하는데 있다.
- [0010] 본 발명의 또 다른 목적은, 상기 무연 압전 세라믹 조성물을 포함하는 압전 응용 소자를 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

- [0011] 상기 목적을 달성하기 위하여,
- [0012] 본 발명은 하나의 실시예에서,
- [0013] 비스무스(Bi)계 완화형 강유전체를 매질로 하여 비스무스(Bi)계 강유전체 입자가 분산된 구조를 가지고,
- [0014] 상기 비스무스(Bi)계 완화형 강유전체는, 평균 입도가 1 내지 50 μm 이며, 1 내지 100 μm 의 입도 범위에서, 입도 분포가 하기 수학식 1의 조건을 만족하는 무연 압전 세라믹 조성물을 제공한다:
- [0015] [수학식 1]
- [0016] $\Delta DP \leq 70 \mu\text{m}$
- [0017] 상기 수학식 1에 있어서,
- [0018] ΔDP 는 비스무스(Bi)계 완화형 강유전체의 빈도가 90% 이상인 영역의 최대입도와 최소입도의 편차를 나타낸다.
- [0019] 또한, 본 발명은 다른 하나의 실시예에서,
- [0020] 하기 화학식 1로 나타내는 비스무스(Bi)계 완화형 강유전체의 고에너지 볼 밀링을 수행하는 단계; 및
- [0021] 밀링된 비스무스(Bi)계 완화형 강유전체와 비스무스(Bi)계 강유전체를 혼합하여 성형하는 단계를 포함하는 무연 압전 세라믹 조성물의 제조방법을 제공한다:
- [0022] [화학식 1]
- [0023] $(1-x)[\text{Bi}_{1/2}(\text{Na}_{(1-y)}\text{K}_y)_{1/2}\text{TiO}_3]-x\text{LaFeO}_3$
- [0024] 상기 화학식 1에서,
- [0025] x 는 0.018-0.035이고; 및
- [0026] y 는 0.16-0.25이다.
- [0027] 나아가, 본 발명은 또 다른 하나의 실시예에서,
- [0028] 상기 무연 압전 세라믹 조성물을 이용하여 제조되는 압전체; 및
- [0029] 상기 압전체에 접촉되어 지지되는 적어도 한 쌍의 전극으로 구성되는 압전 응용 소자를 제공한다.

발명의 효과

- [0030] 본 발명에 따른 무연 압전 세라믹 조성물은, 납을 포함하지 않아 환경친화적일 뿐만 아니라, 낮은 소결온도에서도 치밀도가 높고, 전계유기 특성이 우수하다. 또한, 고에너지 볼 밀링법(high energy ball-milling treatment)을 통하여 제조되므로 공정시간, 공정온도 등의 제어가 용이하여 공정효율 및 공정비용이 개선되는

이점이 있다.

도면의 간단한 설명

- [0031] 도 1은, 하나의 실시예에서 고에너지 볼 밀링 처리시간에 따른 비스무스계 완화형 강유전체의 입도 분포를 도시한 그래프이다.
- 도 2는, 다른 하나의 실시예에서, 비스무스계 완화형 강유전체의 소성온도에 따른 고에너지 볼 밀링 처리시간별, 소성 수축율을 도시한 그래프이다.
- 도 3은, 또 다른 하나의 실시예에서, 무연 압전 세라믹 조성물의 인가전계에 따른 고에너지 볼 밀링 처리시간별, 변형률 이력을 도시한 그래프이다.
- 도 4는, 하나의 실시예에서, 무연 압전 세라믹 조성물의 고에너지 볼 밀링 처리시간에 따른 정규화 변형률(S_{max}/E_{max})을 도시한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0032] 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 상세한 설명에 상세하게 설명하고자 한다.
- [0033] 그러나, 이는 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.
- [0034] 본 발명에서, "포함한다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [0035] 또한, 본 발명에서 첨부된 도면은 설명의 편의를 위하여 확대 또는 축소하여 도시된 것으로 이해되어야 한다.
- [0036] 이하, 본 발명에 대하여 도면을 참고하여 상세하게 설명하고, 도면 부호에 관계없이 동일하거나 대응하는 구성요소는 동일한 참조 번호를 부여하고 이에 대한 중복되는 설명은 생략하기로 한다.
- [0037] 본 발명에서, "단봉형 분포(unimodal distribution)"란, 입도를 10^x 에 대한 함수로 나타낸 입도 분포 그래프에 있어서, x 의 범위가 0 내지 2인 경우 일정 간격을 가지며 연속되는 30개 이상의 임의의 입도값에 대한 평균 분율이 단일 봉우리의 형태로 나타나는 입도 분포를 의미한다. 예를 들어, 도 1의 제조예 4와 같이, $x=0$ 내지 2인 범위 즉, 입도가 1 내지 100 μm 인 범위에서 일정 입도 간격을 가지며 연속되는 30개 이상의 임의의 입도값에 대한 평균 분율이 하나의 봉우리 형태로 나타날 때, "단봉형 분포를 갖는다"라고 한다.
- [0038] 또한, 본 발명에서, "이봉형 분포(bimodal distribution)"란, 입도를 10^x 에 대한 함수로 나타낸 입도 분포 그래프에 있어서, x 의 범위가 0 내지 2인 경우 일정 간격을 가지며 연속되는 30개 이상의 임의의 입도값에 대한 평균 분율이 2개의 봉우리 형태로 나타나는 입도 분포를 의미한다. 예를 들어, 도 1의 제조예 2와 같이, $x=0$ 내지 2인 범위 즉, 입도가 1 내지 100 μm 인 범위에서 일정 입도 간격을 가지며 연속되는 30개 이상의 임의의 입도값에 대한 평균 분율이 2개의 봉우리가 겹쳐진 형태로 나타날 때, "이봉형 분포를 갖는다"라고 한다.
- [0039] 본 발명은 무연 압전 세라믹 조성물 및 이의 제조방법에 관한 것이다.
- [0040] 현재까지 $\text{Bi}(\text{Na},\text{K})\text{TiO}_3$ 조성을 갖는 비스무스 기반 무연 세라믹, $(\text{K},\text{Na})\text{NbO}_3$ 조성을 갖는 니오븀 기반 무연 세라믹 등 무연계 압전 세라믹에 대한 다양한 연구가 활발히 진행되고 있다. 그러나, 현재까지 개발된 압전 소재들은, 소재의 치밀화를 위하여 1200℃ 이상의 고온에서 소결을 수행하므로, Na, K 등 휘발성이 강한 원소가 휘발될 수 있다. 이를 방지하기 위해서는 과량의 Na, K 원료 분말을 사용하거나, 소결온도를 제한해야 하므로, 이에 따른 압전 세라믹스의 특성이 저하되는 한계가 있다.

- [0041] 이에, 본 발명은 비스무스(Bi)계 완화형 강유전체에 비스무스(Bi)계 강유전체 입자가 분산된 구조를 가지며, 고에너지 볼 밀링법을 이용하여 소결성 및 전계유기 성능이 향상된 무연 압전 세라믹 조성물 및 이의 제조방법을 제안한다.
- [0042] 본 발명에 따른 무연 압전 세라믹 조성물은, 납을 포함하지 않아 환경친화적일 뿐만 아니라, 입도가 균일하여 입도 분포가 좁은 비스무스(Bi)계 완화형 강유전체를 매질로 사용하여 낮은 소결온도에서도 치밀도가 높다. 또한, 상기 매질에 비스무스(Bi)계 강유전체 입자가 분산된 구조를 가져 전계유기 특성이 우수하다. 나아가, 고에너지 볼 밀링법(high energy ball-milling treatment)을 통하여 제조되므로 공정시간, 공정온도 등의 제어가 용이하여 공정효율 및 공정비용이 개선되는 이점이 있다.
- [0043] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.
- [0044] 본 발명은 하나의 실시예에서,
- [0045] 비스무스(Bi)계 완화형 강유전체를 매질로 하여 비스무스(Bi)계 강유전체 입자가 분산된 구조를 가지고,
- [0046] 상기 비스무스(Bi)계 완화형 강유전체는, 평균 입도가 1 내지 50 μm 이며, 1 내지 100 μm 의 입도 범위에서, 입도 분포가 하기 수학적 1의 조건을 만족하는 무연 압전 세라믹 조성물을 제공한다:
- [0047] [수학적 1]
- [0048] $\Delta DP \leq 70 \mu\text{m}$
- [0049] 상기 수학적 1에 있어서,
- [0050] ΔDP 는 비스무스(Bi)계 완화형 강유전체의 빈도가 90% 이상인 영역의 최대입도와 최소입도의 편차를 나타낸다.
- [0051] 구체적으로 상기 최대입도와 최소입도의 편차는 70 μm 이하, 60 μm 이하, 또는 50 μm 이하일 수 있다.
- [0052] 본 발명에 따른 무연 압전 세라믹 조성물은, 페로브스카이트 구조의 비스무스계 완화형 강유전체(이하, "완화형 강유전체"라 함)를 매질로 하여, 상기 매질에 비스무스계 강유전체(이하, "강유전체"라 함)가 분산된 구조를 가질 수 있다. 일반적으로 무연계 압전 소재는 낮은 전계에서 전계유기 변형률이 낮은 문제가 있다. 그러나, 본 발명에 따른 무연 압전 세라믹 조성물은 완화형 강유전체에 강유전체가 분산된 형태의 구조를 가짐으로써, 낮은 전계에서도 우수한 전계유기 성능을 가질 수 있다. 보다 구체적으로, 본 발명에 따른 무연 압전 세라믹 조성물에 낮은 전계가 인가될 경우, 완화형 강유전체 내에 분산되어 있던 강유전체가, 완화형 강유전체를 강유전체로 상전이되도록 유도하므로, 높은 전계유기 변형률을 가질 수 있다.
- [0053] 이때, 상기 완화형 강유전체는, 페로브스카이트 구조를 갖는 하기 화학식 1로 나타내는 화합물일 수 있으며, 평균 입도는, 1 내지 50 μm 일 수 있다:
- [0054] [화학식 1]
- [0055] $(1-x)[\text{Bi}_{1/2}(\text{Na}_{(1-y)}\text{K}_y)_{1/2}\text{TiO}_3]-x\text{LaFeO}_3$
- [0056] 상기 화학식 1에서,
- [0057] x 는 0.018-0.035이고; 및
- [0058] y 는 0.16-0.25이다.
- [0059] 보다 구체적으로, 상기 완화형 강유전체의 평균 입도는, 1 내지 45 μm ; 1 내지 40 μm ; 1 내지 30 μm ; 1 내지 20 μm ; 또는 1 내지 10 μm 일 수 있다.
- [0060] 또한, 상기 완화형 강유전체의 입도 분포는, 1 내지 100 μm 입도 범위에서 하기 수학적 1의 조건을 만족할 수 있으며, 단봉형(unimodal)의 입도 분포를 가질 수 있다:

- [0061] [수학식 1]
- [0062] $\Delta DP \leq 70 \mu m$
- [0063] 상기 수학식 1에 있어서,
- [0064] ΔDP 는 완화형 강유전체의 빈도가 90% 이상인 영역의 최대입도와 최소입도의 편차를 나타낸다.
- [0065] 구체적으로, 하나의 실시예에서 본 발명에 따른 무연 압전 세라믹 조성물에 포함된 완화형 강유전체 3종의 입도를 분석하였다. 그 결과, 상기 3종의 완화형 강유전체들은 약 1 내지 50 μm 의 평균 입도를 갖는 것으로 나타났다. 또한, 완화형 강유전체의 빈도가 90% 이상인 영역은, 약 1 내지 60 μm 입도 범위를 가지고, 상기 영역에 존재하는 최대입도와 최소입도의 편차(ΔDP)는 각각 약 39 μm , 30 μm 및 7 μm 인 것으로 확인되었다. 이와 더불어, 상기 완화형 강유전체들의 입도 분포는 1 내지 100 μm 입도 범위에서 단봉형 분포(unimodal distribution)를 갖는 것으로 나타났다. 이러한 결과로부터, 상기 완화형 강유전체의 입도는 작고, 균일하여 수학식 1의 조건을 만족하는 것을 알 수 있다(실험예 1 및 도 1 참조).
- [0066] 나아가, 본 발명에 따른 상기 무연 압전 세라믹 조성물은, 매질인 완화형 강유전체의 입도를 작고 균일하게 제어함으로써, 소결성 개선을 통하여 낮은 소결온도에서도 소성 밀도, 즉 치밀도가 증가되고, 전계유기 성능이 향상될 수 있다.
- [0067] 하나의 예로서, 본 발명에 따른 무연 압전 세라믹 조성물은, 4 kV/mm의 전계 조건에서, 450 pm/V 이상의 정규화 변형률을 가질 수 있으며, 하기 수학식 2의 조건을 만족할 수 있다:
- [0068] [수학식 2]
- [0069] $(S_{max}/E_{max})_{uni} / (S_{max}/E_{max})_{bi} \geq 1.1$
- [0070] 상기 수학식 2에서,
- [0071] $(S_{max}/E_{max})_{uni}$ 는, 1 내지 100 μm 범위에서 단봉형(unimodal)의 입도 분포를 갖는 완화형 강유전체를 포함하는 무연 압전 세라믹 조성물의 정규화 변형률을 나타내고,
- [0072] $(S_{max}/E_{max})_{bi}$ 는, 1 내지 100 μm 범위에서 이봉형(bimodal)의 입도 분포를 갖는 완화형 강유전체를 포함하는 무연 압전 세라믹 조성물의 정규화 변형률을 나타낸다.
- [0073] 본 발명에 따른 상기 무연 압전 세라믹 조성물은, 전계유기 성능이 우수하여 수학식 2의 조건을 1.1배 이상; 1.15배 이상; 1.18배 이상; 1.2배 이상; 또는 1.21배 이상으로 만족할 수 있다.
- [0074] 구체적으로 하나의 실시예에서, 본 발명에 따른 무연 압전 세라믹 조성물 4종의 전계유기 변형률을 측정하였다. 그 결과, 1 내지 100 μm 범위에서 단봉형(unimodal)의 입도 분포를 갖는 완화형 강유전체를 매질로 포함하는 무연 압전 세라믹 조성물 4종은, 각각 약 523 pm/V, 517 pm/V, 542 pm/V 및 524 pm/V의 정규화 변형률을 갖는 것으로 나타났다. 또한, 1 내지 100 μm 범위에서 이봉형(bimodal)의 입도 분포를 갖는 완화형 강유전체를 매질로 포함하는 무연 압전 세라믹 조성물의 경우, 약 422 pm/V의 정규화 변형률을 갖는 것으로 나타났다. 즉, 무연 압전 세라믹 조성물은, 1 내지 100 μm 범위에서 단봉형(unimodal)의 입도 분포를 갖는 완화형 강유전체를 포함하는 경우, 이봉형(bimodal)의 입도 분포를 갖는 완화형 강유전체를 포함하는 경우와 대비하여 약 1.23 내지 1.28배 정규화 변형률이 높은 것을 알 수 있다.
- [0075] 이러한 결과로부터, 본 발명에 따른 무연 압전 세라믹 조성물은 전계유기 성능이 향상되어 상기 수학식 2의 조건을 만족하는 것을 알 수 있다(실험예 2 참조).
- [0076] 한편, 본 발명에 따른 무연 압전 세라믹 조성물에 있어서, 상기 강유전체는, 하기 화학식 2로 나타내는 화합물일 수 있다:
- [0077] [화학식 2]
- [0078] $Bi_{1/2}(Na_{(1-z)}K_z)_{1/2}TiO_3$

- [0079] 상기 화학식 2에 있어서,
- [0080] z 는 0.16-0.22이다.
- [0081] 또한, 상기 강유전체의 함량은, 완화형 강유전체 100 중량부에 대하여 5 내지 55 중량부일 수 있다. 구체적으로, 상기 함량은 5 내지 50 중량부; 5 내지 40 중량부; 5 내지 30 중량부; 또는 5 내지 20 중량부일 수 있다.
- [0082] 본 발명에 따른 무연 압전 세라믹 조성물은, 강유전체를 상기 범위 내로 포함함으로써 저전계 변형성이 저하되거나 고전계에서의 최대 변형률이 감소하는 것을 방지하고, 낮은 구동 전계에서의 전계유기 변형률을 극대화할 수 있다.
- [0083] 또한, 본 발명은 하나의 실시예에서,
- [0084] 하기 화학식 1로 나타내는 비스무스(Bi)계 완화형 강유전체의 고에너지 볼 밀링을 수행하는 단계; 및
- [0085] 밀링된 비스무스(Bi)계 완화형 강유전체와 비스무스(Bi)계 강유전체를 혼합하여 성형하는 단계를 포함하는 무연 압전 세라믹 조성물의 제조방법을 제공한다:
- [0086] [화학식 1]
- [0087] $(1-x)[\text{Bi}_{1/2}(\text{Na}_{(1-y)}\text{K}_y)_{1/2}\text{TiO}_3]-x\text{LaFeO}_3$
- [0088] 상기 화학식 1에서,
- [0089] x 는 0.018-0.035이고; 및
- [0090] y 는 0.16-0.25이다.
- [0091] 본 발명에 따른 무연 압전 세라믹 조성물의 제조방법은, 화학식 1로 나타내는 완화형 강유전체에 강유전체를 분산시킨 형태의 혼합물을 제조하기 이전에, 매질인 완화형 강유전체의 고에너지 볼 밀링을 수행함으로써 무연 압전 세라믹 조성물의 소결성 및 전계유기 성능을 향상시킬 수 있는 이점이 있다.
- [0092] 이하, 상기 제조방법을 각 단계별로 보다 상세히 설명한다.
- [0093] 먼저, 하기 화학식 1로 나타내는 완화형 강유전체의 고에너지 볼 밀링을 수행하는 단계는, 매질인 완화형 강유전체와 용매를 밀링용기에 밀링볼과 함께 장입하고, 높은 기계적 에너지로 교반하여 분쇄함으로써, 완화형 강유전체의 입도를 낮추고 균일화하는 단계이다:
- [0094] [화학식 1]
- [0095] $(1-x)[\text{Bi}_{1/2}(\text{Na}_{(1-y)}\text{K}_y)_{1/2}\text{TiO}_3]-x\text{LaFeO}_3$
- [0096] 상기 화학식 1에서,
- [0097] x 는 0.018-0.035이고; 및
- [0098] y 는 0.16-0.25이다.
- [0099] 이때, 상기 고에너지 볼 밀링은, 밀링용기와 밀링볼로 구성되는 고에너지 볼 밀 장치에 의해 수행될 수 있으며, 상기 고에너지 볼 밀 장치는, 당업계에서 통상적으로 사용되는 것이라면, 특별히 제한되지 않고 사용될 수 있다. 예를 들어, 상기 고에너지 볼 밀 장치로는, 진동밀(vibratory/shaker mill), 유성밀(planetary mill), 어트리션밀(attrition mill) 등을 포함할 수 있다.
- [0100] 또한, 상기 밀링볼은, 고에너지 볼 밀링 시 완화형 강유전체에 기계적 에너지를 가하는 기능을 하며, 지르코니

아 계열, 철 계열 및 텅스텐 카바이드 계열 중에서 선택적으로 사용할 수 있다. 이와 더불어, 상기 밀링볼은 고에너지 볼 밀링 시 밀링용기에 3개 이상 장입될 수 있으며, 장입되는 밀링볼의 전체 중량은, 완화형 강유전체 1 중량부에 대하여, 2 내지 5 중량부, 구체적으로는 2 내지 4 중량부; 3 내지 4 중량부; 또는 2.5 내지 3.5 중량부일 수 있다.

[0101] 예를 들어, 습식 고에너지 볼 밀링을 수행할 경우, 완화형 강유전체, 밀링볼 및 용매는 1 : 2 내지 5 : 2 내지 5의 중량비율로 밀링용기에 장입될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0102] 본 발명은, 고에너지 볼 밀링 수행 시, 밀링볼의 중량을 상기 범위로 제어함으로써, 밀링된 완화형 강유전체의 수율 감도를 방지할 수 있을 뿐만 아니라, 밀링볼에 의해 발생하는 충돌 에너지 등의 기계적 에너지를 최적화하여 완화형 강유전체의 분산과 분쇄를 효과적으로 제어할 수 있다.

[0103] 나아가, 상기 고에너지 볼 밀링의 수행시간은, 10 내지 100분일 수 있으며, 구체적으로, 10 내지 90분; 10 내지 80분; 10 내지 70분; 또는 15 내지 65분일 수 있다.

[0104] 또한, 상기 고에너지 볼 밀링의 회전 속도는 700 내지 1100 rpm일 수 있으며, 구체적으로 700 내지 1050 rpm; 700 내지 1000 rpm; 내지 700 내지 950 rpm; 또는 750 내지 1000 rpm에서 수행될 수 있다.

[0105] 본 발명은, 고에너지 볼 밀링의 수행시간 및 회전 속도를 상기 범위 내로 제어함으로써, 최소한의 시간과 비용으로 완화형 강유전체의 입도를 제어할 수 있는 이점이 있다.

[0106] 본 발명에 따른 무연 압전 세라믹 조성물의 제조방법은, 완화형 강유전체와 강유전체의 혼합물을 제조하기 이전에 매질인 완화형 강유전체의 고에너지 볼 밀링을 수행하여 입도를 제어함으로써, 1200℃ 보다 낮은 온도에서도 높은 치밀도를 갖는 무연 압전 세라믹 조성물을 제조할 수 있다.

[0107] 하나의 예로서, 밀링된 완화형 강유전체는, 하기 수학식 3의 조건을 만족할 수 있다:

[0108] [수학식 3]

[0109] $(SH_{30m} - SH_{0m}) / SH_{0m} \geq 0.15$

[0110] 상기 수학식 3에서,

[0111] SH_{30m} 은, 30분간 고에너지 볼 밀링을 수행한 완화형 강유전체의 1100℃ 소성 수축률을 나타내고,

[0112] SH_{0m} 은, 0분간 고에너지 볼 밀링을 수행한 완화형 강유전체의 1100℃ 소성 수축률을 나타낸다.

[0113] 구체적으로, 상기 밀링된 완화형 강유전체는, 소성 수축률이 개선되어, 수학식 3의 조건을 0.16 이상; 0.17 이상; 0.18 이상; 0.19 이상; 또는 0.20 이상으로 만족할 수 있다.

[0114] 하나의 실시예에서, 30분간 고에너지 밀링 처리된 완화형 강유전체와 고에너지 밀링 처리되지 않은(처리 시간: 0분) 완화형 강유전체의 1100℃ 소성 수축률을 측정하였다. 그 결과, 30분간 고에너지 밀링 처리된 완화형 강유전체는 약 11.8%의 수축률을 갖는 것으로 나타난 반면, 고에너지 볼 밀링을 수행하지 않은 완화형 강유전체는 약 9.0%의 소성 수축률을 갖는 것으로 나타났다. 즉, 고에너지 볼 밀링된 완화형 강유전체는 입도가 작고 균일해져 고에너지 볼 밀링이 수행되지 않은 완화형 강유전체와 대비하여 약 2.1% 소성 수축률이 향상되므로, 수학식 3의 조건을 만족하는 것을 알 수 있다(실험예 1 참조).

[0115] 한편, 상기 완화형 강유전체는,

[0116] Bi_2O_3 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 및 TiO_2 , La_2O_5 및 Fe_2O_5 을 각각 칭량하고, 습식 혼합하여 분쇄하는 단계; 및

[0117] 분쇄된 혼합물을 하소하는 단계를 포함하는 방법에 의해 제조될 수 있다.

[0118] 구체적으로, 상기 완화형 강유전체는 화학식 1의 구성에 따라 Bi_2O_3 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 , TiO_2 , La_2O_5 및 Fe_2O_5 을 칭량 및 혼합하여 분쇄하고, 제조되는 반죽 형태의 혼합물을 고상 화학 반응을 수행하기 위하여, 약 750 내지 950℃

에서 1 내지 3시간 동안 하소하여 제조될 수 있다.

- [0119] 이때, 상기 Na_2CO_3 와 K_2CO_3 는, 흡습성을 가지므로 보관 중 주변 환경으로부터 수분을 흡수하여 무게가 증가할 수 있으며, 칭량 전 건조가 충분하지 않으면 함유하고 있는 수분의 양만큼 조성이 틀려지게 되어 이에 따른 압전 특성도 변할 수 있다. 따라서, Na_2CO_3 와 K_2CO_3 분말을 건조오븐에 넣어 80 내지 100℃에서 20 내지 28시간 동안 충분히 건조시키면서 이미 함유된 수분의 건조에 따른 무게감소가 더 이상 없는 상태, 즉 완전 건조의 상태를 확인한 후 칭량할 수 있다.
- [0120] 또한, 상기 분쇄는, 당업계에서 통상적으로 사용되는 방법 또는 조건이라면 특별히 제한되지 않고 사용될 수 있다. 예를 들면, 상기 분쇄는 볼 밀링법으로 수행할 수 있으며, 볼 밀링법으로 수행할 경우 무수 에탄올, 에탄올, 아세톤 등의 유기 용매를 이용하여 24시간 동안 습식 혼합할 수 있다.
- [0121] 나아가, 상기 완화형 강유전체의 제조방법은, 분쇄된 혼합물을 하소하는 단계 이전에, 혼합물을 80 내지 90℃에서 건조시키는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0122] 다음으로, 밀링된 완화형 강유전체와 강유전체를 혼합하여 성형하는 단계는, 완화형 강유전체에 강유전체가 분산된 형태의 혼합물을 제조하고, 얻어진 혼합물에 바인더를 첨가하여 성형하는 단계이다.
- [0123] 구체적으로, 상기 단계는, 완화형 강유전체에 강유전체 입자가 분산된 구조의 무연 압전 세라믹 조성물을 제조하기 위하여, 밀링되어 입자가 작고, 균일한 완화형 강유전체와 강유전체를 혼합하고, 얻어진 혼합물에 폴리비닐 알코올(polyvinyl alcohol, PVA), 폴리비닐 부티랄(polyvinyl butyral, PVB), 폴리에틸렌 글리콜(polyethylene glycol, PEG) 등의 바인더를 혼합하여 성형할 수 있다.
- [0124] 이때, 상기 강유전체는, 하기 화학식 2로 나타내는 화합물일 수 있으며, 그 혼합량은 완화형 강유전체 100 중량부에 대하여 5 내지 55 중량부, 구체적으로, 상기 함량은 5 내지 50 중량부; 5 내지 40 중량부; 5 내지 30 중량부; 또는 5 내지 20 중량부일 수 있다:
- [0125] [화학식 2]
- [0126] $\text{Bi}_{1/2}(\text{Na}_{(1-z)}\text{K}_z)_{1/2}\text{TiO}_3$
- [0127] 상기 화학식 2에 있어서,
- [0128] z 는 0.16-0.22이다.
- [0129] 본 발명에 따른 무연 압전 세라믹 조성물은, 강유전체를 상기 범위 내로 포함함으로써, 낮은 구동 전계에서의 전계유기 변형률을 극대화 할 수 있다.
- [0130] 또한, 본 발명에 따른 무연 압전 세라믹 조성물의 제조방법은, 완화형 강유전체와 강유전체를 혼합하여 성형하는 단계 이후에, 성형물을 소결하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0131] 상기 제조방법은, 완화형 강유전체와 강유전체의 혼합물을 바인더로 성형한 성형물을 소결하여 무연 압전 세라믹 조성물을 제조할 수 있으며, 이때, 소결온도는, 완화형 강유전체 매질에 강유전체가 분산된 구조의 변형이 발생되지 않는 조건이라면 특별히 제한되는 것은 아니다.
- [0132] 하나의 예로서, 950 내지 1150℃의 온도 범위에서 1 내지 5시간 동안 수행될 수 있으며, 구체적으로는 950 내지 1100℃; 950 내지 1075℃; 또는 950 내지 1050℃의 온도범위에서 1 내지 3시간 동안 수행될 수 있다.
- [0133] 본 발명은, 소결온도를 상기 범위 내로 제어함으로써, 혼합된 원료 물질간의 소결이 충분히 이뤄지도록 함과 동시에 소결로 얻어지는 소결체의 용융을 방지할 수 있다.
- [0134] 나아가, 본 발명은 하나의 실시예에서,
- [0135] 무연 압전 세라믹 조성물을 이용하여 제조되는 압전체; 및

- [0136] 상기 압전체에 접촉되어 지지되는 적어도 한 쌍의 전극으로 구성되는 압전 응용 소자를 제공한다.
- [0137] 여기서, 상기 압전 응용 소자는 압전 응용 소자의 압전 특성을 발휘하도록 본 발명의 압전 세라믹 조성물을 포함하는 압전 세라믹 제품을 의미한다.
- [0138] 본 발명에 따른 압전 응용 소자는 압전체 및 이를 지지하는 한 쌍의 전극을 포함하는데, 이때, 상기 압전체는 형태 및 크기를 특별히 제한하는 것은 아니며, 압력 측정, 진동 등의 목적에 따라 즉, 상기 압전 응용 소자의 용도에 따라 적절하게 선택할 수 있다. 구체적으로 예를 들면, 압력 측정의 목적을 위한 용도로 사용할 경우, 상기 압전체는 직사각형 평면 구조, 원형 평면 구조 등을 갖는 플레이트 형상, 두께 방향으로 중앙 관통공을 갖는 플레이트 형상, 각기둥 형상 및 원통형 형상과 같은 다양한 형상으로 사용 가능하다. 또한, 상기 압전 응용 소자는 2 이상의 압전체가 라미네이트된 형상을 가질 수도 있다.
- [0139] 또한, 본 발명에 따른 압전 응용 소자에 있어서, 상기 한 쌍의 전극은 압전체의 표면 상에 형성되고 상기 압전체의 표면에 접촉되어 지지되는 도전체층을 말한다. 한 쌍의 전극 중 하나는 압전체의 일면에, 나머지 하나는 이의 타면에 형성될 수 있고; 또는 압전체의 일면에 한 쌍의 전극이 함께 형성될 수 있다.
- [0140] 이때, 상기 전극은 형상, 크기 및 물질을 특별히 제한하는 것은 아니며, 상기 압전 응용 소자의 용도 등에 따라 적절히 선택할 수 있다. 구체적으로 예를 들면, 상기 전극은 편평한 형상을 가질 수 있다. 압전체의 동일 표면 상에 전극을 형성하는 경우, 상기 전극은 빗살 형상 또는 반원형 형상을 가질 수 있다.
- [0141] 나아가, 상기 전극의 형성 공정은 당업계에서 일반적으로 사용되는 방법으로 수행될 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 전극 각각은 임의 소망하는 압전체 표면에 도전성 페이스트를 도포하고 상기 도전성 페이스트를 소부함으로써 형성할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0142] 본 발명에 따른 압전 응용 소자는 본 발명에 따른 상기 비스무스 계통의 무연 압전 세라믹 조성물을 사용하여 친환경적이고, 치밀성 및 전계유기 성능이 우수한 이점이 있으므로 다양한 분야에 적용할 수 있다. 적용 가능한 분야로는 우리의 생활과 밀접하게 관련되어 있는 휴대폰, 자동차, TV 디스플레이 등에서부터 물론 각종 의료기 기들의 부품에 이르기까지 적용할 수 있으며, 필터, 압전 공진기, 진동자, 센서, 액추에이터, 변압기, 압전 발전 소자(energy harvesting devices) 등의 용도 및 형태로도 적용할 수 있다.
- [0143] 이하, 본 발명을 실시예 및 실험예에 의해 보다 상세히 설명한다.
- [0144] 단, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예 및 실험예에 한정되는 것은 아니다.
- [0145] **제조예 1. $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.82}\text{K}_{0.18})_{0.5}\text{TiO}_3$ 분말의 제조**
- [0146] 본 발명에 따른 강유전체인 $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.82}\text{K}_{0.18})_{0.5}\text{TiO}_3$ 을 고상반응법(solid-state process)으로 제조하였다. 먼저, $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.82}\text{K}_{0.18})_{0.5}\text{TiO}_3$ 과 동일한 조성을 갖도록 공업용으로 통상적으로 사용되는 순도의 Bi_2O_3 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 및 TiO_2 분말을 각각 칭량하고, 에탄올을 사용하여 24시간 동안 볼 밀링법으로 습식 혼합하였다. 그 후, 반죽 형태의 혼합물을 80 내지 90℃에서 건조시키고, 고상 화학반응을 유도하기 위해 건조된 혼합물을 약 850℃에서 2시간 동안 하소하여 강유전체 분말을 제조하였다.
- [0147] **제조예 2 - 6. $0.98[\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.78}\text{K}_{0.22})_{0.5}\text{TiO}_3]-0.02\text{LaFeO}_3$ 분말의 제조**
- [0148] 본 발명에 따른 강유전체인 $0.98[\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.78}\text{K}_{0.22})_{0.5}\text{TiO}_3]-0.02\text{LaFeO}_3$ 을 고상반응법(solid-state process)으로 제조하였다. 먼저, $0.98[\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.78}\text{K}_{0.22})_{0.5}\text{TiO}_3]-0.02\text{LaFeO}_3$ 과 동일한 조성을 갖도록 공업용으로 통상적으로 사용

되는 순도의 Bi_2O_3 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 , TiO_2 , La_2O_5 및 Fe_2O_5 의 분말을 각각 칭량하고, 에탄올을 사용하여 24시간 동안 볼 밀링법으로 습식 혼합한 후, 반죽 형태의 혼합물을 80 내지 90℃에서 건조시켰다. 그런 다음, 고상 화학 반응을 유도하기 위해, 건조된 혼합물을 약 850℃에서 2시간 동안 하소하여 $0.98[\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.78}\text{K}_{0.22})_{0.5}\text{TiO}_3]-0.02\text{LaFeO}_3$ 의 완화형 강유전체 분말을 제조하였다.

[0149] 그 후, 위성형 볼 밀링 장비(FRISCH 사의 Planetary Micro Mill pulverisette 7 premium line)를 사용하여 제조된 완화형 강유전체 분말의 고에너지 볼 밀링(High Energy Ball Milling)을 수행하였다. 이때, 상기 고에너지 볼 밀링은, 80 mL 크기의 용기에 완화형 강유전체 분말, 지르코니아 볼 및 용매의 비율이 중량을 기준으로 1:3:4가 되도록 장입하여 800 rpm의 회전속도로 수행되었고, 상기 지르코니아(ZrO_2) 볼은 반지름이 3 mm이었으며, 수행시간은 하기 표 1에 나타난 바와 같다.

표 1

	수행시간
제조예 2	0 분
제조예 3	15 분
제조예 4	30 분
제조예 5	45 분
제조예 6	60 분

[0151] 실시예 1 - 20.

[0152] 상기 제조예 1에서 제조된 $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.82}\text{K}_{0.18})_{0.5}\text{TiO}_3$ 강유전체 분말과 제조예 3 - 6에서 제조된 $0.98[\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.78}\text{K}_{0.22})_{0.5}\text{TiO}_3]-0.02\text{LaFeO}_3$ 완화형 강유전체 분말을 각각 9 : 1의 중량 비율로 칭량하고, 에탄올을 첨가하여 볼 밀링법으로 24시간 동안 습식 혼합한 다음 건조하였다. 그 후, 건조된 분말에 대하여 3 중량부가 되도록 폴리비닐 알코올(polyvinyl alcohol, PVA)을 첨가하여 혼합물을 판상형으로 성형한 다음, 하기 표 2에 나타난 소성 온도에서 2시간 동안 소결하여 무연 압전 세라믹 조성물 시편을 제조하였다.

표 2

	완화형 강유전체	볼 밀링 처리시간	소성 온도
실시예 1	제조예 3의 완화형 강유전체	15분	950℃
실시예 2			1000℃
실시예 3			1050℃
실시예 4			1100℃
실시예 5			1150℃
실시예 6	제조예 4의 완화형 강유전체	30분	950℃
실시예 7			1000℃
실시예 8			1050℃
실시예 9			1100℃
실시예 10			1150℃
실시예 11	제조예 5의 완화형 강유전체	45분	950℃
실시예 12			1000℃
실시예 13			1050℃
실시예 14			1100℃
실시예 15			1150℃
실시예 16	제조예 6의 완화형 강유전체	60분	950℃
실시예 17			1000℃
실시예 18			1050℃
실시예 19			1100℃
실시예 20			1150℃

[0154] 비교예 1 - 3.

[0155] 상기 제조예 1에서 제조된 $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.82}\text{K}_{0.18})_{0.5}\text{TiO}_3$ 강유전체와 제조예 2에서 제조된 $0.98[\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.78}\text{K}_{0.22})_{0.5}\text{TiO}_3]-$

0.02LaFeO₃ 완화형 강유전체를 각각 9 : 1의 중량 비율로 칭량하고, 에탄올을 첨가하여 물 밀링법으로 24시간 동안 습식 혼합한 다음 건조하였다. 그 후, 건조된 분말에 대하여 3 중량부가 되도록 폴리비닐 알코올 (polyvinyl alcohol, PVA)을 첨가하여 혼합물을 판상형으로 성형한 다음, 하기 표 3에 나타난 소성 온도에서 2 시간 동안 소결하여 무연 압전 세라믹 조성물 시편을 제조하였다.

표 3

	완화형 강유전체	불 밀링 처리시간	소성 온도
비교예 1	제조예 2의 완화형 강유전체	0분	1100℃
비교예 2			1150℃
비교예 3			1200℃

실험예 1. 무연 압전 세라믹 조성물의 치밀성 평가

본 발명에 따른 무연 압전 세라믹 조성물의 치밀성을 평가하기 위하여, 상기 조성물의 매질로 사용되는 완화형 강유전체 분말의 고에너지 불 밀링 수행 시간에 따른 입도 분포 및 소성 수축률을 측정하였다.

먼저, 제조예 2, 4 - 6의 완화형 강유전체의 입도 분포를 측정하여 측정된 결과를 도 1에 나타내었다. 또한, 제조예 2 - 6에서 제조된 완화형 강유전체 분말을 각각 950℃, 1000℃, 1050℃, 1100℃, 1150℃ 및 1200℃에서 2 시간 동안 소성하여 각 완화형 강유전체의 직경에 대한 소성 수축률을 측정하였다. 이때, 상기 소성 수축률은 완화형 강유전체 분말의 소성 전·후의 입자 직경을 측정하여 그 변화율로부터 확인하였으며, 측정된 결과를 도 2에 나타내었다.

도 1 및 2에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 무연 압전 세라믹 조성물은 매질인 완화형 강유전체의 소결성이 개선되어 치밀성이 우수한 것을 알 수 있다.

구체적으로, 도 1을 살펴보면, 제조예 4 - 6에서 제조된 완화형 강유전체는 소결 이후 고에너지 불 밀링을 수행하여 약 1 내지 50 μm의 평균 입도를 갖는 것으로 나타났다. 또한, 상기 완화형 강유전체의 빈도가 90% 이상인 영역은 약 1 내지 60 μm의 입도 범위를 가지며, 상기 영역에 존재하는 최대입도와 최소입도의 편차(ΔDP)는 약 50 μm인 것으로 확인되었다. 보다 구체적으로, 제조예 9, 14 및 19에서 제조된 완화형 강유전체는 상기 영역에서의 최대입도와 최소입도의 편차(ΔDP)가 각각 약 39 μm, 30 μm 및 7 μm인 것으로 나타났다. 이와 더불어, 상기 완화형 강유전체들의 입도 분포는 1 내지 100 μm 입도 범위에서 단봉형 분포(unimodal distribution)를 갖는 것으로 나타났다.

이에 반해, 제조예 2에서 제조된 완화형 강유전체는, 완화형 강유전체의 빈도가 90% 이상인 영역에서의 최대입도와 최소입도의 편차(ΔDP)가 약 85 μm인 것으로 확인되었으며, 1 내지 100 μm 입도 범위에서 이봉형 분포(bimodal distribution)를 갖는 것으로 나타났다.

이는 소결 직후 완화형 강유전체의 입도가 크고 불균일하여 입도 분포가 넓게 나타나나, 고에너지 불 밀링에 의해 입도가 작아짐과 동시에 균일해져 그 분포가 좁아진다는 것을 의미한다.

또한, 도 2를 살펴보면, 완화형 강유전체는 동일한 소성 온도에서 고에너지 불 밀링을 수행한 시간이 길어질수록 소성 수축률이 높은 것으로 확인되었다. 구체적으로, 소성 온도가 1100℃인 경우, 고에너지 불 밀링을 처리한 시간이 0분인 제조예 2의 완화형 강유전체는 약 9.0%의 소성 수축률을 나타냈다. 반면, 고에너지 불 밀링을 처리한 시간이 15, 30, 45 및 60분인 제조예 3 - 6의 완화형 강유전체는 소성 수축률이 각각 약 9.7%, 11.1%, 11.8% 및 13.0%인 것으로 나타났다. 이는 고에너지 불 밀링의 수행시간이 길어질수록 완화형 강유전체의 입도가 작고 균일해져 소결성이 향상됨을 의미한다.

이러한 결과로부터, 본 발명에 따른 무연 압전 세라믹 조성물은 고에너지 불 밀링법으로 제조된 입도가 작고 균일한 완화형 강유전체를 매질로 포함함으로써 조성물의 소결성이 향상되므로, 낮은 온도에서 높은 치밀성을 갖는 것을 알 수 있다.

[0166] **실험예 2. 정규화 변형률 평가**

[0167] 본 발명에 따른 무연 압전 세라믹 조성물의 전계유기 변형 특성을 평가하기 위하여 하기와 같이 수행하였다.

[0168] 먼저, 상기 실시예 4, 9, 14, 19, 및 비교예 1에서 제조된 시편을 두께가 약 1.0 mm가 되도록 가공한 다음, 약 1 mm의 두께로 채단한 다음, 시편의 양면에 전극을 형성하였다. 이때, 상기 전극은, 표면에 은(Ag) 전극을 인쇄 도포법으로 도포하고, 650 내지 750℃에서 20 내지 40분간 열처리하여 전극을 제조하였다.

[0169] 제조된 전극의 양면에 0 내지 5 kV/mm의 전계를 인가하고, 선형변수 미분변압기(linear variable differential transducer, LVDT)를 이용하여 고에너지 볼 밀링 수행시간에 따른 전극의 전계유기 이력곡선을 측정하였다. 또한, 측정된 상기 이력곡선으로부터 정규화 변형률($S_{\max}/E_{\max}$)을 도출하였으며, 그 결과를 도 3 및 4에 나타내었다.

[0170] 도 3 및 4에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 무연 압전 세라믹 조성물은 우수한 전계유기 변형 특성을 갖는 것을 알 수 있다.

[0171] 구체적으로, 도 3을 살펴보면, 실시예 4, 9, 14, 19, 및 비교예 1의 시편을 사용하여 제조된 전극들은 모두 전형적인 압전 소재의 변형특성을 나타내는 것으로 나타났으며, 이력 특성이 있는 것으로 확인되었다. 또한, 5 kV/mm 전계 조건에서의 최대 변형률은, 비교예 1의 시편을 사용한 경우 약 0.2% 이하인 것으로 나타났으나, 실시예 4, 9, 14 및 19의 시편을 사용한 경우에는 모두 약 0.26% 이하인 것으로 나타났다. 이는 고에너지 볼 밀링이 수행된 완화형 강유전체를 매질로 사용한 실시예의 시편들은 치밀성이 향상되어 최대 변형률($S_{\max}$)이 증가하는 것을 의미한다.

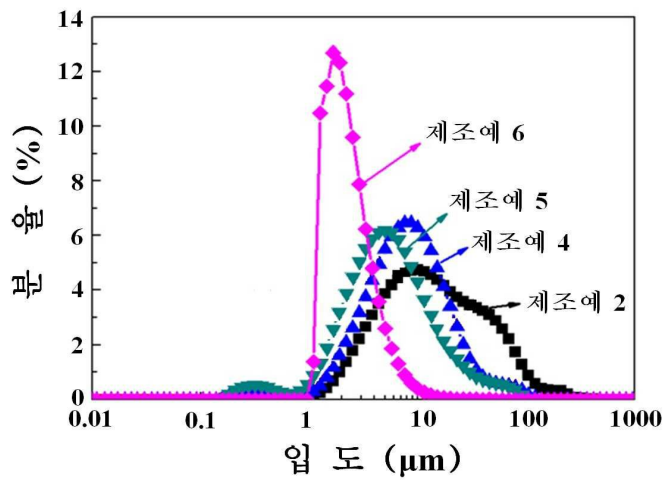
[0172] 나아가, 도 4를 살펴보면, 실시예 4, 9, 14 및 19의 시편을 사용한 전극들은 각각 약 523 pm/V, 517 pm/V, 542 pm/V 및 524 pm/V의 정규화 변형률을 갖는 반면, 비교예 1의 시편을 사용한 전극은 약 422 pm/V의 정규화 변형률을 갖는 것으로 나타났다.

[0173] 이러한 결과로부터, 본 발명에 따른 무연 압전 세라믹 조성물은 고에너지 볼 밀링을 수행하여 입도가 작고 균일한 완화형 강유전체를 매질로 포함함으로써 정규화 변형률($S_{\max}/E_{\max}$) 등의 전계유기 변형 특성이 우수한 것을 알 수 있다.

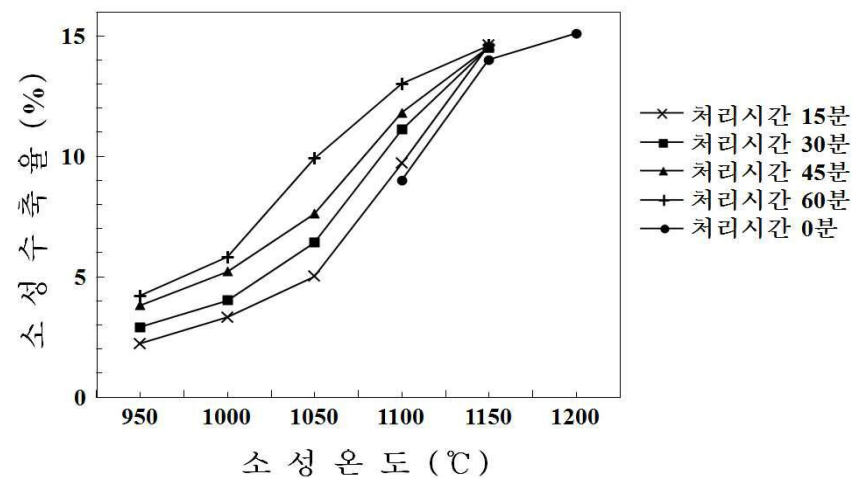
[0174] 따라서, 본 발명에 따른 무연 압전 세라믹 조성물은, 납을 포함하지 않아 환경친화적일 뿐만 아니라, 입도가 균일하여 입도 분포가 좁은 완화형 강유전체를 매질로 사용하여 치밀도가 높고, 상기 매질에 강유전체 입자가 분산된 구조를 가져 전계유기 특성이 우수하다. 또한, 고에너지 볼 밀링법(high energy ball-milling treatment)을 통하여 제조되므로 공정시간, 공정온도 등의 제어가 용이하여 공정효율 및 공정비용이 개선되는 이점이 있다.

도면

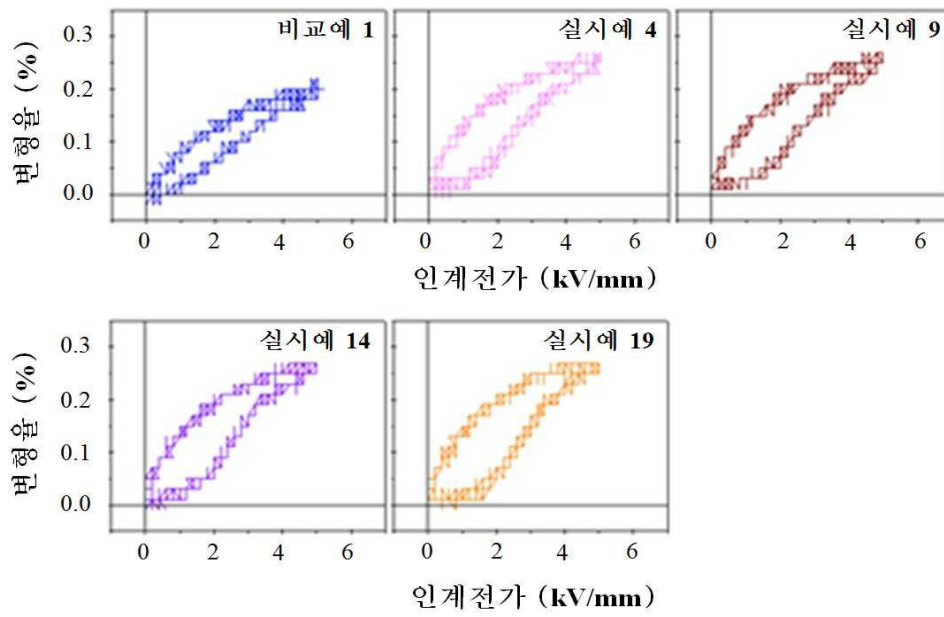
도면1



도면2



도면3



도면4

