



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년11월01일
(11) 등록번호 10-1671672
(24) 등록일자 2016년10월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 41/187 (2006.01) C01G 29/00 (2006.01)
H01L 41/39 (2013.01)
(52) CPC특허분류
H01L 41/1878 (2013.01)
C01G 29/006 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0067968
(22) 출원일자 2016년06월01일
심사청구일자 2016년06월01일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020150129389 A
KR101423418 B1
KR101318088 B1

(73) 특허권자
울산대학교 산학협력단
울산광역시 남구 대학로 93(무거동)
(72) 발명자
이재신
울산광역시 울주군 범서읍 장검길 123, 102동
1202호(문수마을 동문굿모닝힐)
단치현
울산광역시 남구 대학로 93 (무거동, 울산대학교)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인다나

전체 청구항 수 : 총 13 항

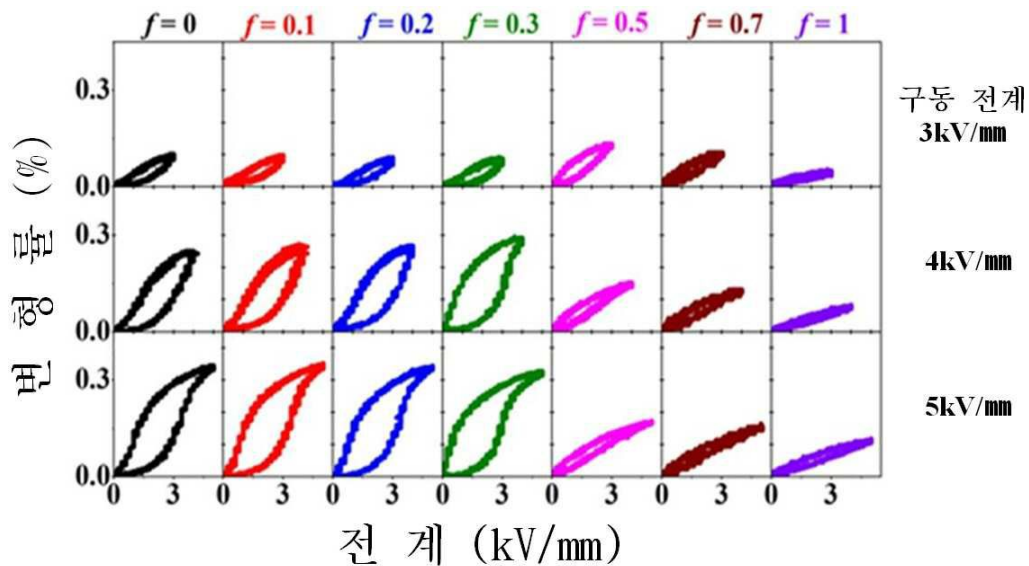
심사관 : 노영철

(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 화학식 1 또는 2로 표현되는 비스무스계 완화형 강유전체에 화학식 3 내지 5로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나로 표현되는 비스무스계 강유전체 입자가 특정 함량 범위로 분산된 구조를 가짐으로써 납을 포함하지 않아 환경친화적일 뿐만 아니라, 실용 범위인 4 kV/mm 이하의 낮은 전계 조건에서도 전계유기 변형률이 우수하므로 압전 소재가 사용되는 다양한 분야의 압전 응용 소자에 유용하게 사용될 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C04B 35/475 (2013.01)

H01L 41/39 (2013.01)

(72) 발명자

강진규

울산광역시 남구 꽃대나리로46번길 24, 105동 703호 (야음동, 우방유화아파트)

웬 호앙 티엔 코이

울산광역시 남구 대학로 93 (무거동, 울산대학교)

이창현

울산광역시 울주군 범서읍 대리로 15-12, 104동 1005호(호반베르디움)

즈영 쟁 안

울산광역시 남구 대학로 93 (무거동, 울산대학교)

김성덕

울산광역시 남구 거마로 22, 102동 201호(옥동, 현대아파트)

조정호

경기도 수원시 장안구 금당로39번길 34, 213동 1902호(조원동, 주공뉴타운)

정순종

서울특별시 종로구 평창문화로 102-15, 501호(평창동)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 G01201511010025

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원

연구사업명 전략적핵심소재기술개발사업

연구과제명 모바일 정보기기 스마트 액추에이터용 무연 압전 세라믹 소재 개발(3)

기 여 율 1/1

주관기관 (주)이노칩테크놀로지

연구기간 2015.11.01 ~ 2016.08.31

명세서

청구범위

청구항 1

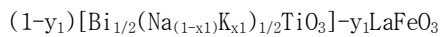
비스무스계 완화형 강유전체 및 상기 비스무스계 완화형 강유전체에 분산되어 있는 비스무스계 강유전체 입자를 포함하는 무연 압전 세라믹 조성물에 있어서,

상기 비스무스계 완화형 강유전체는 하기 화학식 1 또는 2로 표현되고,

상기 비스무스계 강유전체 입자는 하기 화학식 3 내지 5로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나로 표현되며,

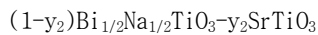
3 kV/mm 이하의 조건에서 측정되는 전계유기 변형률이 320 pm/V이상인 무연 압전 세라믹 조성물:

[화학식 1]



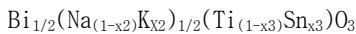
상기 화학식 1에서, x_1 은 0.16 내지 0.25의 범위 내에 있는 수이고, y_1 은 0.018 내지 0.035의 범위 내에 있는 수이다;

[화학식 2]



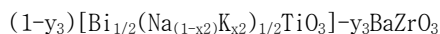
상기 화학식 2에서, y_2 는 0.20 내지 0.35의 범위 내에 있는 수이다;

[화학식 3]



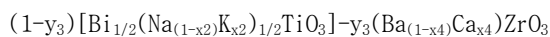
상기 화학식 3에서, x_2 는 0.10 내지 0.30의 범위 내에 있는 수이고, x_3 은 0.005 내지 0.050의 범위 내에 있는 수이다;

[화학식 4]



화학식 4에서, y_3 은 0.001 내지 0.055의 범위 내에 있는 수이고, x_2 는 0.10 내지 0.30의 범위 내에 있는 수이다;

[화학식 5]



화학식 5에서, y_3 은 0.001 내지 0.055의 범위 내에 있는 수이고, x_2 및 x_4 는 각각 독립적으로 0.10 내지 0.30의 범위 내에 있는 수이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

비스무스계 완화형 강유전체는 화학식 1로 표현되고,

비스무스계 강유전체 입자는 화학식 3 또는 4로 표현되는 무연 압전 세라믹 조성물.

청구항 3

제2항에 있어서,

비스무스계 강유전체 입자는 5 % 내지 75 %의 부피 비율로 조성물 내에 포함되는 무연 압전 세라믹 조성물.

청구항 4

제2항에 있어서,

비스무스계 강유전체 입자는 화학식 3으로 표현되고,

상기 비스무스계 강유전체 입자는 5% 내지 25%의 부피 비율 또는 35% 내지 75%의 부피 비율로 조성물 내에 포함되는 무연 압전 세라믹 조성물.

청구항 5

제2항에 있어서,

비스무스계 강유전체 입자는 화학식 4로 표현되고,

상기 비스무스계 강유전체 입자는 5% 내지 65%의 부피 비율로 조성물 내에 포함되는 무연 압전 세라믹 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서,

비스무스계 완화형 강유전체는 화학식 2로 표현되고,

비스무스계 강유전체 입자는 화학식 5로 표현되는 무연 압전 세라믹 조성물.

청구항 7

제6항에 있어서,

화학식 2의 y_2 가 0.255 내지 0.265의 범위 내에 있을 경우,

비스무스계 강유전체 입자는 5% 내지 25%의 부피 비율로 조성물 내에 포함되는 무연 압전 세라믹 조성물.

청구항 8

제6항에 있어서,

화학식 2의 y_2 가 0.275 내지 0.285의 범위 내에 있을 경우,

비스무스계 강유전체 입자는 5% 내지 35%의 부피 비율로 조성물 내에 포함되는 무연 압전 세라믹 조성물.

청구항 9

제6항에 있어서,

화학식 2의 y_2 가 0.295 내지 0.315의 범위 내에 있을 경우,

비스무스계 강유전체 입자는 5% 내지 15% 또는 25% 내지 35%의 부피 비율로 조성물 내에 포함되는 무연 압전 세

라믹 조성물.

청구항 10

제1항에 있어서,

비스무스계 완화형 강유전체는 평균 입도가 1 내지 50 μm 이며,

1 내지 100 μm 의 입도 범위에서 입도 분포가 하기 일반식 1의 조건을 만족하는 무연 압전 세라믹 조성물:

[일반식 1]

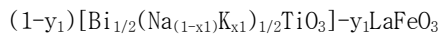
$$\Delta DP \leq 70 \mu\text{m}$$

ΔDP 는 비스무스계 완화형 강유전체의 빈도가 90% 이상인 영역의 최대 입도와 최소 입도의 편차를 나타낸다.

청구항 11

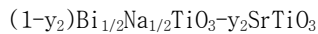
하기 화학식 1 또는 2로 표현되는 비스무스계 완화형 강유전체와 하기 화학식 3 내지 5로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나로 표현되는 비스무스계 강유전체 입자를 혼합하여 성형하는 단계를 포함하는 무연 압전 세라믹 조성물의 제조방법:

[화학식 1]



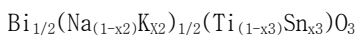
상기 화학식 1에서, x_1 은 0.16 내지 0.25의 범위 내에 있는 수이고, y_1 은 0.018 내지 0.035의 범위 내에 있는 수이다;

[화학식 2]



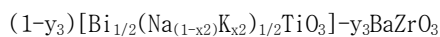
상기 화학식 2에서, y_2 는 0.20 내지 0.35의 범위 내에 있는 수이다;

[화학식 3]



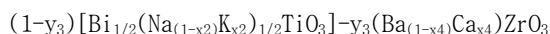
상기 화학식 3에서, x_2 는 0.10 내지 0.30의 범위 내에 있는 수이고, x_3 은 0.005 내지 0.050의 범위 내에 있는 수이다;

[화학식 4]



화학식 4에서, y_3 은 0.001 내지 0.055의 범위 내에 있는 수이고, x_2 는 0.10 내지 0.30의 범위 내에 있는 수이다;

[화학식 5]



화학식 5에서, y_3 은 0.001 내지 0.055의 범위 내에 있는 수이고, x_2 및 x_4 는 각각 독립적으로 0.10 내지 0.30의 범위 내에 있는 수이다.

청구항 12

제11항에 있어서,

비스무스계 완화형 강유전체를 평균 입도가 1 내지 $50\mu\text{m}$ 이며, 1 내지 $100\mu\text{m}$ 의 입도 범위에서 입도 분포가 하기 일반식 1의 조건을 만족하도록 고에너지 볼 밀링을 수행하는 단계를 추가로 포함하는 무연 압전 세라믹 조성물의 제조방법:

[일반식 1]

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

ΔDP 는 비스무스계 완화형 강유전체의 빈도가 90% 이상인 영역의 최대 입도와 최소 입도의 편차를 나타낸다.

청구항 13

제1항의 무연 압전 세라믹 조성물을 포함하는 압전체를 포함하는 압전 응용 소자.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 무연 압전 세라믹 조성물 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 압전 세라믹에 있어서, $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ (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.

[0004] 최근까지 개발된 무연 압전 세라믹스 중에서 비스무스(Bi)계 무연 압전 세라믹스 재료는 크게 $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ (BNT)와 $(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3$ (BKT)가 있으며, 이들은 페로브스카이트(Perovskite) 구조를 가져 우수한 압전 특성을 나타낸다. 그러나, 상기 재료는 강한 압전성, 실온에서 큰 잔류분극(remnant polarization), 높은 상전이점을 갖고 있다는 장점이 있으나, 항전계(coercive field)가 높고 절연과피전압(breakdown voltage)이 낮아서 분극이 어렵다는 문제로 인해 실용적인 소자로 활용되기에는 압전 특성이 미흡하다는 한계가 있다. 따라서, 이들 물질에 BaTiO_3 , CeO_2 , BiO_2 , SrCO_3 , BaZrO_3 , CaZrO_3 등을 첨가 및 치환시키는 화학적 개량에 대한 많은 연구가 수행되고 있다(특허문헌 1 및 2).

[0005] 그러나, 지금까지 연구된 무연 압전 세라믹스들은 5 kV/mm 이상의 높은 전계에서는 PZT계 압전 소재들 보다 높은 변형률을 나타내나, 실용범위인 4 kV/mm 이하의 낮은 전계에서는 전계유기 변형률이 현저히 낮으므로, 실용화하기 위해서는 전기적 특성의 개선이 더 요구되고 있는 실정이다.

[0006] 따라서, 압전 특성을 향상시켜 종래의 PZT계 압전 소재들을 대체할 수 있는 친환경적이고, 낮은 전계에서도 높은 변형률을 나타내는 무연 세라믹스의 개발이 절실히 요구되고 있는 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 제2011-0038600호

(특허문헌 0002) 대한민국 공개특허 제2013-0047875호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0009] 본 발명의 목적은 PZT계 압전 소재들을 대체할 수 있는 친환경적이고, 낮은 전계에서도 높은 변형률을 나타내는 무연 압전 세라믹 조성물 및 이의 제조방법을 제공하는데 있다.
- [0010] 본 발명의 다른 목적은 상기 무연 압전 세라믹 조성물을 이용하여 제조되는 압전 응용 소자를 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

- [0012] 본 발명은 일실시예에서, 비스무스계 완화형 강유전체 및 상기 비스무스계 완화형 강유전체에 분산되어 있는 비스무스계 강유전체 입자를 포함하는 무연 압전 세라믹 조성물에 있어서, 상기 비스무스계 완화형 강유전체는 하기 화학식 1 또는 2로 표현되고, 상기 비스무스계 강유전체 입자는 하기 화학식 3 내지 5로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나로 표현되며, 3 kV/mm 이하의 조건에서 측정되는 전계유기 변형률이 320 pm/V이상인 무연 압전 세라믹 조성물을 제공한다.
- [0013] [화학식 1]
- [0014] $(1-y_1)[Bi_{1/2}(Na_{(1-x_1)}K_{x_1})_{1/2}TiO_3]-y_1LaFeO_3$
- [0015] 상기 화학식 1에서, x_1 은 0.16 내지 0.25의 범위 내에 있는 수이고, y_1 은 0.018 내지 0.035의 범위 내에 있는 수이다.
- [0016] [화학식 2]
- [0017] $(1-y_2)Bi_{1/2}Na_{1/2}TiO_3-y_2SrTiO_3$
- [0018] 상기 화학식 2에서, y_2 는 0.20 내지 0.35의 범위 내에 있는 수이다.
- [0019] [화학식 3]
- [0020] $Bi_{1/2}(Na_{(1-x_2)}K_{x_2})_{1/2}(Ti_{(1-x_3)}Sn_{x_3})O_3$
- [0021] 상기 화학식 3에서, x_2 는 0.10 내지 0.30의 범위 내에 있는 수이고, x_3 은 0.005 내지 0.050의 범위 내에 있는 수이다.
- [0022] [화학식 4]
- [0023] $(1-y_3)[Bi_{1/2}(Na_{(1-x_2)}K_{x_2})_{1/2}TiO_3]-y_3BaZrO_3$
- [0024] 화학식 4에서, y_3 은 0.001 내지 0.055의 범위 내에 있는 수이고, x_2 는 0.10 내지 0.30의 범위 내에 있는 수이다.
- [0025] [화학식 5]
- [0026] $(1-y_3)[Bi_{1/2}(Na_{(1-x_2)}K_{x_2})_{1/2}TiO_3]-y_3(Ba_{(1-x_4)}Ca_{x_4})ZrO_3$
- [0027] 화학식 5에서, y_3 은 0.001 내지 0.055의 범위 내에 있는 수이고, x_2 및 x_4 는 각각 독립적으로 0.10 내지 0.30의 범위 내에 있는 수이다.
- [0028] 또한, 본 발명은 일실시예에서, 상기 화학식 1 또는 2로 표현되는 비스무스계 완화형 강유전체와 상기 화학식 3 내지 5로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나로 표현되는 비스무스계 강유전체 입자를 혼합하여 성형하는 단계를 포함하는 무연 압전 세라믹 조성물의 제조방법을 제공한다.
- [0029] 나아가, 본 발명은 일실시예에서, 상기 무연 압전 세라믹 조성물을 함유하는 압전체를 포함하는 압전 응용 소자를 제공한다.

발명의 효과

- [0031] 본 발명에 따른 무연 압전 세라믹 조성물은 화학식 1 또는 2로 표현되는 비스무스계 완화형 강유전체에 화학식 3 내지 5로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나로 표현되는 비스무스계 강유전체 입자 중 어느 하나가 특정 함

량 범위로 분산된 구조를 가짐으로써, 납을 포함하지 않아 환경친화적일 뿐만 아니라, 낮은 전계 조건에서도 전계유기 변형률이 우수하므로 압전 소재가 사용되는 다양한 분야의 압전 응용 소자에 유용하게 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0033] 도 1은 화학식 1로 표현되는 비스무스계 완화형 강유전체와 화학식 3으로 표현되는 비스무스계 강유전체 입자를 포함하는 무연 압전 세라믹 조성물의 강유전체 물 분율에 따른 전계유기 변형률을 나타낸 그래프이다.
- 도 2는 화학식 1로 표현되는 비스무스계 완화형 강유전체와 화학식 4로 표현되는 비스무스계 강유전체 입자를 포함하는 무연 압전 세라믹 조성물의 강유전체 물 분율에 따른 전계유기 변형률을 나타낸 그래프이다.
- 도 3은 화학식 2로 표현되는 비스무스계 완화형 강유전체와 화학식 5로 표현되는 비스무스계 강유전체 입자를 포함하는 무연 압전 세라믹 조성물의 강유전체 물 분율에 따른 전계유기 변형률을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0034] 본 발명은 무연 압전 세라믹 조성물 및 이의 제조방법에 관한 것이다.
- [0035] 압전 세라믹에 있어서, 납을 포함하는 $Pb(Zr,Ti)O_3$ (이하, 'PZT'라고 함) 세라믹 소재는 압전 특성이 우수하고 가격이 저렴하면서 제조 공정기술이 잘 알려져 있는 압전 재료로서 많은 응용분야에서 이용되고 있다. 그러나, 납을 포함하고 있기 때문에 인체에 해롭고 환경오염을 유발시킨다는 문제점이 있어 이를 대체할 수 있는 소재의 개발이 활발히 이루어지고 있다.
- [0036] 한편, 최근까지 개발된 무연 압전 세라믹스 중에서 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)가 있으며, 이들은 페로브스카이트(Perovskite) 구조를 가져 우수한 압전 특성을 나타낸다.
- [0037] 그러나, 지금까지 연구된 상기 세라믹스들은 5 kV/mm 이상의 높은 전계에서는 PZT계 압전 소재들 보다 높은 변형률을 나타내나, 실용 범위인 4 kV/mm 이하의 낮은 전계에서는 전계유기 변형률이 현저히 낮으므로, 실용화하기 위해서는 전기적 특성의 개선이 더 요구되고 있는 실정이다.
- [0038] 이에, 본 발명은 비스무스계 완화형 강유전체 및 상기 비스무스계 완화형 강유전체에 분산되어 있는 비스무스계 강유전체 입자의 종류 및 함량비율을 적절히 조절하여, 전술한 문제점을 극복하고, 낮은 전계에서도 높은 유기 전계 변형률을 달성할 수 있는 무연 압전 세라믹 조성물 및 이의 제조방법을 제공한다.
- [0039] 즉, 본 발명에 따른 무연 압전 세라믹 조성물은 화학식 1 또는 2로 나타내는 비스무스계 완화형 강유전체에 화학식 3 내지 5로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나로 표현되는 비스무스계 강유전체 입자가 특정 함량으로 분산된 구조를 가짐으로써 납을 포함하지 않아 환경친화적일 뿐만 아니라, 실용 범위인 4 kV/mm는 물론, 이보다 낮은 3 kV/mm 이하의 낮은 전계 조건에서도 전계유기 변형률이 우수하므로 압전 소재가 사용되는 다양한 분야의 압전 응용 소자에 유용하게 사용될 수 있다.
- [0041] 이하, 본 발명을 보다 상세히 설명한다.
- [0043] **무연 압전 세라믹 조성물**
- [0044] 본 발명에 따른 상기 무연 압전 세라믹 조성물은 페로브스카이트 구조를 갖는 비스무스(Bi)계 완화형 강유전체 (이하, "완화형 강유전체"라 함)를 매질로 하여 상기 매질에 비스무스(Bi)계 강유전체(이하, "강유전체"라 함) 중 어느 하나가 입자 형태로 분산된 구조를 가진다.
- [0045] 종래 일반적인 무연계 압전소재는 낮은 전계, 예를 들면 4 kV/mm 이하, 또는 3 kV/mm 이하의 전계 조건에서 전계유기 변형률이 낮은 문제가 있다. 그러나, 본 발명에 따른 무연 압전 세라믹 조성물은 완화형 강유전체에 강유전체 입자가 분산된 구조를 가짐으로써, 낮은 전계에서도 우수한 전계유기 변형률을 가질 수 있다. 구체적으로, 본 발명에 따른 무연 압전 세라믹 조성물에 3 kV/mm 이하의 낮은 전계가 인가될 경우, 완화형 강유전체 내에 분산되어 있던 특정 함량의 강유전체가 완화형 강유전체를 강유전체로 상전이 하도록 유도하므로 3 kV/mm 이하의 낮은 조건에서도 향상된 전계유기 변형률을 나타낸다.
- [0046] 이와 같은 물성을 가지는, 본 발명에 따른 무연 압전 세라믹 조성물은 완화형 강유전체로서 하기 화학식 1 또는 2로 표현되는 완화형 강유전체를 포함하고, 강유전체로서 하기 화학식 3 내지 5로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나로 표현되는 강유전체 중 어느 하나를 포함한다. 또한, 상기 무연 압전 세라믹 조성물은 3 kV/mm 이하의

전계에서 전계 유기 변형률이 320 pm/V 이상이다.

- [0047] [화학식 1]
- [0048] $(1-y_1)[\text{Bi}_{1/2}(\text{Na}_{(1-x_1)}\text{K}_{x_1})_{1/2}\text{TiO}_3]-y_1\text{LaFeO}_3$
- [0049] 상기 화학식 1에서, x_1 은 0.16 내지 0.25의 범위 내에 있는 수이고, y_1 은 0.018 내지 0.035의 범위 내에 있는 수이다;
- [0050] [화학식 2]
- [0051] $(1-y_2)\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3-y_2\text{SrTiO}_3$
- [0052] 상기 화학식 2에서, y_2 는 0.20 내지 0.35의 범위 내에 있는 수이다;
- [0053] [화학식 3]
- [0054] $\text{Bi}_{1/2}(\text{Na}_{(1-x_2)}\text{K}_{x_2})_{1/2}(\text{Ti}_{(1-x_3)}\text{Sn}_{x_3})\text{O}_3$
- [0055] 상기 화학식 3에서, x_2 는 0.10 내지 0.30의 범위 내에 있는 수이고, x_3 은 0.005 내지 0.050의 범위 내에 있는 수이다;
- [0056] [화학식 4]
- [0057] $(1-y_3)[\text{Bi}_{1/2}(\text{Na}_{(1-x_2)}\text{K}_{x_2})_{1/2}\text{TiO}_3]-y_3\text{BaZrO}_3$
- [0058] 화학식 4에서, y_3 은 0.001 내지 0.055의 범위 내에 있는 수이고, x_2 는 0.10 내지 0.30의 범위 내에 있는 수이다;
- [0059] [화학식 5]
- [0060] $(1-y_3)[\text{Bi}_{1/2}(\text{Na}_{(1-x_2)}\text{K}_{x_2})_{1/2}\text{TiO}_3]-y_3(\text{Ba}_{(1-x_4)}\text{Ca}_{x_4})\text{ZrO}_3$
- [0061] 화학식 5에서, y_3 은 0.001 내지 0.055의 범위 내에 있는 수이고, x_2 및 x_4 는 각각 독립적으로 0.10 내지 0.30의 범위 내에 있는 수이다.
- [0062] 하나의 예로서, 상기 무연 압전 세라믹 조성물은 화학식 1로 표현되는 완화형 강유전체에 화학식 3 또는 4로 표현되는 강유전체 입자가 분산된 것일 수 있다.
- [0063] 이때, 상기 강유전체 입자는 세라믹 조성물에 대하여 5 % 내지 75%의 부피비율로 분산될 수 있다.
- [0064] 구체적으로, 화학식 1로 표현되는 완화형 강유전체에 화학식 3으로 표현되는 강유전체 입자가 분산되는 경우, 상기 강유전체 입자는 세라믹 조성물에 대하여 5% 내지 25% 또는 35% 내지 75%의 부피 비율로 포함될 수 있다.
- [0065] 또한, 화학식 1로 표현되는 완화형 강유전체에 화학식 4로 표현되는 강유전체 입자가 분산되는 경우, 상기 강유전체 입자는 세라믹 조성물에 대하여 5% 내지 65%의 부피 비율로 포함될 수 있다.
- [0066] 상기와 같은 부피 강유전체 입자의 부피 비율 범위 내에서, 목적하는 낮은 전계, 구체적으로 3 kV/mm 이하의 전계 조건에서, 높은 유기 전계 변형률, 구체적으로 320 pm/V 이상의 유기 전계 변형률을 달성할 수 있다.
- [0067] 다른 하나의 예로서, 상기 무연 압전 세라믹 조성물은 화학식 2로 표현되는 완화형 강유전체에 화학식 5로 표현되는 강유전체 입자가 분산된 것일 수 있다.
- [0068] 여기서, 화학식 5로 표현되는 강유전체 입자의 함량은 화학식 2로 표현되는 완화형 강유전체에 함유된 고용체 즉, SrTiO_3 의 몰 분율(y_2)에 따라 상이할 수 있다.
- [0069] 구체적으로, 화학식 2로 표현되는 완화형 강유전체에 함유된 SrTiO_3 의 몰 분율(y_2)이 0.255 내지 0.265인 경우 세라믹 조성물에 포함된 화학식 5로 표현되는 강유전체 입자는 세라믹 조성물에 대하여 5% 내지 25%의 부피 비율로 포함될 수 있다.
- [0070] 또한, 상기 SrTiO_3 의 몰 분율(y_2)이 0.275 내지 0.285인 경우 강유전체 입자는 세라믹 조성물에 대하여 5% 내지

35%의 부피 비율로 포함될 수 있다.

[0071] 아울러, 상기 SrTiO_3 의 몰 분율(y_2)이 0.295 내지 0.315인 경우 강유전체 입자는 세라믹 조성물에 대하여 5% 내지 15% 또는 25% 내지 35%의 부피 비율로 포함될 수 있다.

[0072] 본 발명은 화학식 3 내지 5로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나로 표현되는 강유전체 입자의 함량을 상기 범위로 조절함으로써 3 kV/mm 이하의 낮은 전계 조건에서도 완화형 강유전체의 상전이를 극대화하여 전계유기 변형률을 320 pm/V 이상으로 향상시킬 수 있다.

[0073] 한편, 본 발명에 따른 완화형 강유전체는 세라믹 조성물에 매질로서 함유되므로 그 평균 입도를 작고 균일하게 제어하는 경우 완화형 강유전체의 소결성을 개선할 수 있고, 무연 압전 세라믹 조성물의 치밀도를 증가시켜 전계유기 성능을 보다 향상시킬 수 있다.

[0074] 이를 위해, 상기 완화형 강유전체의 평균 입도는 1 내지 $50\mu\text{m}$ 일 수 있으며, 보다 구체적으로는 1 내지 $45\mu\text{m}$; 1 내지 $40\mu\text{m}$; 1 내지 $30\mu\text{m}$; 1 내지 $20\mu\text{m}$; 또는 1 내지 $10\mu\text{m}$ 일 수 있다.

[0075] 또한, 상기 완화형 강유전체는 1 내지 $100\mu\text{m}$ 의 입도 범위에서 입도 분포가 하기 일반식 1의 조건을 만족할 수 있으며, 단봉형(unimodal)의 입도 분포를 가질 수 있다:

[일반식 1]

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

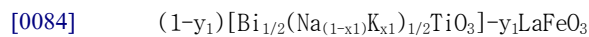
[0078] ΔDP 는 완화형 강유전체의 빈도가 90% 이상인 영역의 최대 입도와 최소 입도의 편차를 나타낸다.

[0079] 구체적으로 상기 최대입도와 최소입도의 편차는 $70\mu\text{m}$ 이하, $60\mu\text{m}$ 이하, 또는 $50\mu\text{m}$ 이하일 수 있다.

[0081] 무연 압전 세라믹 조성물의 제조방법

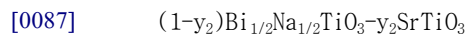
[0082] 또한, 본 발명은 하기 화학식 1 또는 2로 표현되는 완화형 강유전체와 하기 화학식 3 내지 5로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나로 표현되는 강유전체 입자를 혼합하여 성형하는 단계를 포함하는 상기 무연 압전 세라믹 조성물의 제조방법을 제공한다:

[화학식 1]



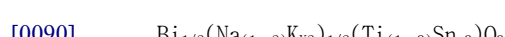
[0085] 상기 화학식 1에서, x_1 은 0.16 내지 0.25의 범위 내에 있는 수이고, y_1 은 0.018 내지 0.035의 범위 내에 있는 수이다;

[화학식 2]



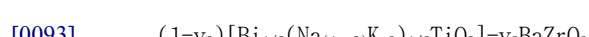
[0088] 상기 화학식 2에서, y_2 는 0.20 내지 0.35의 범위 내에 있는 수이다;

[화학식 3]



[0091] 상기 화학식 3에서, x_2 는 0.10 내지 0.30의 범위 내에 있는 수이고, x_3 은 0.005 내지 0.050의 범위 내에 있는 수이다;

[화학식 4]



[0094] 화학식 4에서, y_3 은 0.001 내지 0.055의 범위 내에 있는 수이고, x_2 는 0.10 내지 0.30의 범위 내에 있는 수이다;

[화학식 5]

- [0096] $(1-y_3)[\text{Bi}_{1/2}(\text{Na}_{(1-x_2)}\text{K}_{x_2})_{1/2}\text{TiO}_3]-y_3(\text{Ba}_{(1-x_4)}\text{Ca}_{x_4})\text{ZrO}_3$
- [0097] 화학식 5에서, y_3 은 0.001 내지 0.055의 범위 내에 있는 수이고, x_2 및 x_4 는 각각 독립적으로 0.10 내지 0.30의 범위 내에 있는 수이다.
- [0098] 본 발명에 따른 상기 무연 압전 세라믹 조성물의 제조방법은 화학식 1 또는 2로 표현되는 완화형 강유전체와 화학식 3 내지 5로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나로 표현되는 강유전체 입자를 혼합하여 완화형 강유전체에 강유전체 입자가 분산된 형태의 혼합물을 제조하고, 얻어진 혼합물에 바인더를 첨가하여 성형하는 단계를 포함하여 수행될 수 있다.
- [0099] 보다 구체적으로, 본 발명에 따른 상기 제조방법은 완화형 강유전체에 강유전체 입자가 분산된 구조의 무연 압전 세라믹 조성물을 제조하기 위하여 화학식 1 또는 2로 표현되는 완화형 강유전체와 화학식 3 내지 5로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나로 표현되는 강유전체 입자를 균일하게 혼합하고, 얻어진 혼합물에 폴리비닐 알코올(polyvinyl alcohol, PVA), 폴리비닐 부티랄(polyvinyl butyral, PVB), 또는 폴리에틸렌 글리콜(polyethylene glycol, PEG) 등의 바인더를 혼합하여 성형한 후 성형된 혼합물을 소결시켜 무연 압전 세라믹 조성물을 제조할 수 있다.
- [0100] 이때, 상기 소결은 완화형 강유전체 매질에 강유전체 입자가 분산된 구조의 변형이 발생되지 않는 조건이라면 특별히 제한하는 것은 아니나, 구체적으로 예를 들면, 1,100 내지 1,250℃에서 1 내지 3시간 동안 수행될 수 있다. 본 발명에 따른 성형된 혼합물의 소결은 상기 온도 범위에서 혼합된 원료 물질간의 소결이 충분히 이뤄지도록 함과 동시에 소결로 얻어지는 소결체의 용융을 방지할 수 있다.
- [0101] 한편, 본 발명에 따른 화학식 1 또는 2로 표현되는 완화형 강유전체는, Bi_2O_3 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 및 TiO_2 와 금속 산화물 혼합분말을 각각 칭량하고, 습식 혼합하여 밀링하는 단계; 및 밀링된 혼합물을 하소하는 단계를 포함하는 방법에 의해 제조될 수 있다.
- [0102] 보다 구체적으로, 상기 완화형 강유전체는 화학식 1 또는 2의 조성에 따라 Bi_2O_3 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 및 TiO_2 와 금속 산화물 혼합분말을 칭량 및 혼합하여 밀링하고, 제조되는 반죽 형태의 혼합물을 고상 화학 반응을 수행하기 위하여 분말을 약 750 내지 950℃에서 1 내지 3시간 동안 하소하여 제조될 수 있다.
- [0103] 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.
- [0104] 또한, 상기 금속 산화물 혼합분말은 La_2O_5 와 Fe_2O_5 의 혼합분말 또는 SrO_3 와 TiO_2 의 혼합분말일 수 있다. 상기 금속 산화물로서 La_2O_5 와 Fe_2O_5 의 혼합분말을 사용하는 경우, 화학식 1로 표현되는 완화형 강유전체를 제조할 수 있으며, SrO_3 와 TiO_2 의 혼합분말을 사용하는 경우에는 화학식 2로 표현되는 완화형 강유전체를 제조할 수 있다.
- [0105] 나아가, 상기 밀링은 당업계에서 통상적으로 사용되는 방법 또는 조건이라면 특별히 제한되지 않고 사용될 수 있다. 구체적으로 예를 들면, 볼 밀링법으로 수행할 수 있으며, 볼 밀링법으로 수행할 경우 무수 에탄올, 에탄올, 아세톤 등의 유기 용매를 이용하여 24시간 동안 습식 혼합할 수 있다.
- [0106] 이와 더불어, 상기 완화형 강유전체를 제조방법은 밀링된 혼합물을 하소하는 단계 이전에 밀링된 혼합물을 80 내지 90℃에서 건조시키는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0107] 아울러, 제조된 화학식 1 또는 2로 표현되는 완화형 강유전체의 고에너지 볼 밀링을 수행하는 단계를 더 포함할 수 있다. 상기 단계는 매질인 완화형 강유전체와 용매를 밀링용기에 밀링볼과 함께 장입하고, 높은 기계적 에너지로 교반하여 분쇄함으로써, 완화형 강유전체의 입도를 낮추고 균일화할 수 있다. 하나의 예로서, 본 발명에 따른 완화형 강유전체는 고에너지 볼 밀링이 수행된 경우 평균 입도가 1 내지 50 μm 이고, 1 내지 100 μm 의 입도 범위에서 입도 분포가 하기 일반식 1의 조건을 만족하며, 단봉형(unimodal)의 입도 분포를 나타낼 수 있다:
- [0108] [일반식 1]

- [0109] $\Delta DP \leq 70 \mu m$
- [0110] ΔDP 는 완화형 강유전체의 빈도가 90% 이상인 영역의 최대 입도와 최소 입도의 편차를 나타낸다.
- [0111] 나아가, 본 발명에 따른 화학식 3 내지 5로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 강유전체 입자는, Bi_2O_3 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 및 TiO_2 와 금속 산화물 혼합분말을 각각 칭량하고, 습식 혼합하여 밀링하는 단계; 및 밀링된 혼합물을 하소하는 단계를 포함하는 제조방법에 의해 제조될 수 있다.
- [0112] 구체적으로, 상기 강유전체는 화학식 3 내지 5 중 어느 하나의 조성에 따라 Bi_2O_3 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 및 TiO_2 와 금속 산화물 혼합분말을 칭량 및 혼합하여 밀링하고, 제조된 반죽 형태의 혼합물을 약 80 내지 90℃에서 건조시키고, 고상 화학반응을 수행하기 위하여 750 내지 950℃에서 1 내지 3시간 동안 하소하여 제조될 수 있다.
- [0113] 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.
- [0114] 또한, 상기 금속 산화물 혼합분말은 SnO_2 와 TiO_2 의 혼합분말; $BaCO_3$ 과 ZrO_2 의 혼합분말; 또는 $BaCO_3$, $CaCO_3$ 및 ZrO_2 의 혼합분말일 수 있다.
- [0115] 상기 금속 산화물로서 SnO_2 와 TiO_2 의 혼합분말의 혼합분말을 사용하는 경우, 화학식 3으로 표현되는 강유전체를 제조할 수 있으며, $BaCO_3$ 과 ZrO_2 의 혼합분말을 사용하는 경우에는 화학식 4로 표현되는 강유전체를 제조할 수 있다.
- [0116] 아울러, 상기 금속 산화물로서 $BaCO_3$, $CaCO_3$ 및 ZrO_2 의 혼합분말의 혼합분말을 사용하는 경우, 화학식 5로 표현되는 강유전체를 제조할 수 있다.
- [0117] 이와 더불어, 상기 밀링은 상기 완화형 강유전체를 제조하는 단계에서 수행된 밀링과 동일한 조건으로 수행될 수 있으나, 당업계에서 통상적으로 사용되는 방법 또는 조건이라면 이에 제한되지 않고 사용될 수 있다.
- [0118] 나아가, 상기 강유전체를 제조하는 방법은 하소하는 단계 이후에, 강유전체 입자를 성장시키기 위하여 입자 성장법(template grain growth process)을 수행할 수 있다.
- [0119] 구체적으로, 상기 강유전체를 제조하는 방법은 하소하는 단계 이후에, NaCl을 하소된 혼합물과 혼합하여 밀링하는 단계; 밀링된 혼합물을 소결하는 단계; 및 소결된 생성물을 물에 용해시켜 NaCl을 제거하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0120] 상기 단계에서는 하소된 혼합물을 98.0 내지 99.999% 순도의 NaCl을 혼합하여 밀링하고, 이를 약 80 내지 90℃에서 건조시킨 다음 1000 내지 1200℃에서 소결한 후 소결된 생성물을 60 내지 70℃의 온도에서 1일에 약 3 L의 물을 가하고 4일간 방치하여 NaCl이 제거된 강유전체를 얻을 수 있다.
- [0121] 본 발명은 상기 단계에서 하소된 혼합물을 NaCl과 혼합하여 소결시킴으로써 강유전체의 입자를 성장시킬 수 있으며, 상기 강유전체 입자는 하소된 혼합물과 혼합되는 NaCl의 사용량과 함께 소결시간에 따라 그 입도를 조절할 수 있다.
- [0122] 이때, 상기 NaCl은 그 형태를 특별히 제한하는 것은 아니나, 구체적으로 분말 형태의 것을 사용할 수 있다. 또한, NaCl의 사용량은 하소된 혼합물과 1:0.75 내지 1.25 중량 비율일 수 있다. 상기 범위 내에서 강유전체의 입자 성장이 효과가 미미하거나, 또는 소결 이후 NaCl의 제거를 위하여 소요시간이 길어지므로 생산성이 증가하는 것을 방지할 수 있다.
- [0124] **압전 응용 소자**
- [0125] 나아가, 본 발명은 상기 무연 압전 세라믹 조성물을 이용하여 제조되는 압전체를 포함하는 압전 응용 소자를 제공한다.
- [0126] 본 발명에 따른 압전 응용 소자에 있어서, 상기 압전 응용 소자는 압전 응용 소자의 압전 특성을 발휘하도록 본

발명의 압전 세라믹 조성물을 포함하는 압전 세라믹 제품을 말한다.

[0127] 본 발명에 따른 압전 응용 소자는 압전체 및 이를 지지하는 한 쌍의 전극을 포함할 수 있으며, 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.

[0128] 또한, 본 발명에 따른 상기 압전 응용 소자는 2 이상의 압전체가 라미네이트된 형상을 가질 수도 있다. 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.

[0129] 여기서, 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 표면에 전극을 형성하는 경우, 상기 전극은 빗살 형상 또는 반원형 형상을 가질 수 있다.

[0130] 또한, 상기 전극의 형성 공정은 당업계에서 일반적으로 사용되는 방법으로 수행될 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 전극 각각은 임의 소망하는 압전체 표면에 도전성 페이스트를 도포하고 도포된 도전성 페이스트를 소부하여 형성할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0131] 본 발명에 따른 상기 압전 응용 소자는 비스무스 계통의 무연 압전 세라믹 조성물을 사용함으로써, 3 kV/mm 이하의 낮은 전계 조건에서도 우수한 전계유기 변형률을 가지므로, 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.

[0133] 이하, 본 발명을 실시예 및 실험예에 의해 보다 상세히 설명한다.

[0134] 단, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예 및 실험예에 한정되는 것은 아니다.

[0136] 제조예 1. 완화형 강유전체의 제조

[0137] 제조예 1-1. $(1-y_1)[Bi_{1/2}(Na_{(1-x1)}K_{x1})_{1/2}TiO_3]-y_1LaFeO_3$ 분말의 제조

[0138] 완화형 강유전체인 $(1-y_1)[Bi_{1/2}(Na_{(1-x1)}K_{x1})_{1/2}TiO_3]-y_1LaFeO_3$ 을 고상반응법(solid-state process)으로 제조하였다. 먼저, 공업용으로 통상적으로 사용되는 순도의 Bi_2O_3 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 , TiO_2 , La_2O_5 및 Fe_2O_5 의 분말을 화학식 1의 $x_1=0.22$, $y_1=0.02$ 가 되도록 각각 칭량하고, 에탄올을 사용하여 24시간 동안 볼 밀링법으로 습식 혼합한 후, 반죽 형태의 혼합물을 80 내지 90℃에서 건조시켰다. 그런 다음, 고상 화학반응을 유도하기 위하여, 건조된 혼합물을 약 850℃에서 2시간 동안 하소하여 $0.98[Bi_{1/2}(Na_{0.78}K_{0.22})_{1/2}TiO_3]-0.02LaFeO_3$ 의 완화형 강유전체 분말을 제조하였다.

[0140] 제조예 1-2 내지 1-4. $(1-y_2)Bi_{1/2}Na_{1/2}TiO_3-y_2SrTiO_3$ 분말의 제조

[0141] 공업용으로 통상적으로 사용되는 순도의 Bi_2O_3 , Na_2CO_3 , TiO_2 , SrO_2 및 TiO_2 의 분말을 하기 표 1에 나타난 조성을 갖도록 각각 칭량하고, 에탄올을 사용하여 24시간 동안 볼 밀링법으로 습식 혼합한 후, 반죽 형태의 혼합물을 80 내지 90℃에서 건조시켰다. 그런 다음, 고상 화학반응을 유도하기 위하여, 건조된 혼합물을 약 850℃에서 2시간 동안 하소하여 $(1-y_2)Bi_{1/2}Na_{1/2}TiO_3-y_2SrTiO_3$ 의 완화형 강유전체 분말을 제조하였다.

표 1

	y_2	구조식
제조예 1-2	0.26	$0.74 Bi_{1/2}Na_{1/2}TiO_3 - 0.26 SrTiO_3$
제조예 1-3	0.28	$0.72 Bi_{1/2}Na_{1/2}TiO_3 - 0.28 SrTiO_3$

제조예 1-4	0.30	$0.7 \text{ Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3 - 0.3 \text{ SrTiO}_3$
---------	------	---

[0144] 제조예 2. 강유전체 분말의 제조

[0145] 제조예 2-1. $\text{Bi}_{1/2}(\text{Na}_{(1-x_2)}\text{K}_{x_2})_{1/2}(\text{Ti}_{(1-x_3)}\text{Sn}_{x_3})\text{O}_3$ 분말의 제조

[0146] 공업용으로 통상적으로 사용되는 순도의 Bi_2O_3 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 , TiO_2 및 SnO_2 의 분말을 화학식 3의 $x_2=0.18$, $x_3=0.015$ 가 되도록 각각 칭량하고, 에탄올을 사용하여 24시간 동안 볼 밀링법으로 습식 혼합한 후, 반죽 형태의 혼합물을 80 내지 90℃에서 건조시켰다. 그런 다음, 고상 화학반응을 유도하기 위하여, 건조된 혼합물을 약 850℃에서 2시간 동안 하소하여 $\text{Bi}_{1/2}(\text{Na}_{0.82}\text{K}_{0.18})_{1/2}(\text{Ti}_{0.985}\text{Sn}_{0.015})\text{O}_3$ 의 강유전체 분말을 제조하였다.

[0148] 제조예 2-2 $(1-y_3)[\text{Bi}_{1/2}(\text{Na}_{(1-x_2)}\text{K}_{x_2})_{1/2}\text{TiO}_3]-y_3\text{BaZrO}_3$ 분말의 제조

[0149] 공업용으로 통상적으로 사용되는 순도의 Bi_2O_3 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 , TiO_2 , BaCO_3 및 ZrO_2 의 분말을 화학식 4의 $x_2=0.18$, $y_3=0.005$ 가 되도록 각각 칭량하고, 에탄올을 사용하여 24시간 동안 볼 밀링법으로 습식 혼합한 후, 반죽 형태의 혼합물을 80 내지 90℃에서 건조시켰다. 그런 다음, 고상 화학반응을 유도하기 위하여, 건조된 혼합물을 약 850℃에서 2시간 동안 하소하여 $0.995[\text{Bi}_{1/2}(\text{Na}_{0.82}\text{K}_{0.18})_{1/2}\text{TiO}_3]-0.005\text{BaZrO}_3$ 의 강유전체 분말을 제조하였다.

[0151] 제조예 2-3. $(1-y_3)[\text{Bi}_{1/2}(\text{Na}_{(1-x_2)}\text{K}_{x_2})_{1/2}\text{TiO}_3]-y_3(\text{Ba}_{(1-x_4)}\text{Ca}_{x_4})\text{ZrO}_3$ 분말의 제조

[0152] 강유전체인 $(1-y_3)[\text{Bi}_{1/2}(\text{Na}_{(1-x_2)}\text{K}_{x_2})_{1/2}\text{TiO}_3]-y_3(\text{Ba}_{(1-x_4)}\text{Ca}_{x_4})\text{ZrO}_3$ 을 입자 성장법(Templated grain growth process)으로 제조하였다. 먼저, 공업용으로 통상적으로 사용되는 순도의 Bi_2O_3 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 , TiO_2 , BaCO_3 , CaCO_3 및 ZrO_2 의 분말을 화학식 5의 $x_2=0.18$, $x_4=0.2$, $y_3=0.01$ 이 되도록 각각 칭량하고, 에탄올을 사용하여 24시간 동안 볼 밀링법으로 습식 혼합한 후, 반죽 형태의 혼합물을 80 내지 90℃에서 건조시켰다. 그런 다음, 고상 화학반응을 유도하기 위하여, 건조된 혼합물을 약 850℃에서 2시간 동안 하소하고, 하소된 분말을 99.995% 순도의 NaCl 분말과 1:1 중량 비율로 혼합하여 추가 밀링을 하였다. 그 후, 밀링된 분말을 80 내지 90℃에서 건조시키고, 입자를 성장시키기 위하여 1100℃에서 소결하였다. 소결된 분말을 60 내지 70℃에서 4일 동안 1일당 $3 \pm 0.01\text{L}$ 의 증류수로 세척하고 NaCl을 용해시킨 분말을 100℃에서 건조시켜 $0.99[\text{Bi}_{1/2}(\text{Na}_{0.82}\text{K}_{0.18})_{1/2}\text{TiO}_3]-0.01(\text{Ba}_{0.8}\text{Ca}_{0.2})\text{ZrO}_3$ 의 강유전체 분말을 제조하였다.

[0154] 실시예 1 내지 15.

[0155] 상기 제조예 1에서 제조된 완화형 강유전체와 제조예 2에서 제조된 강유전체를 하기 표 2에 나타낸 바와 같이 칭량하고, 에탄올을 첨가하여 막자 사발로 혼합하였다. 얻어진 반죽 상태의 혼합물에 대하여 3 중량%가 되도록 폴리비닐 알코올(polyvinyl alcohol, PVA)을 혼합물에 첨가하여 판상 형태로 성형한 다음, 1175℃에서 2시간 동안 소결하여 판상 형태의 무연 압전 세라믹 조성물 시편을 제조하였다.

표 2

[0156]	완화형 강유전체 종류	강유전체 종류	조성물(부피=1) 내 강유전체의 부피 비율 f
실시예 1	제조예 1-1의 완화형 강유전체	제조예 2-1의 강유전체	0.1
실시예 2			0.5
실시예 3			0.7
실시예 4		제조예 2-2의 강유전체	0.1
실시예 5			0.2
실시예 6			0.3
실시예 7			0.5

실시예 8	제조예 1-2의 완화형 강유전체	제조예 2-3의 강유전체	0.1
실시예 9			0.2
실시예 10			0.3
실시예 11	제조예 1-3의 완화형 강유전체		0.1
실시예 12			0.2
실시예 13			0.3
실시예 14	제조예 1-4의 완화형 강유전체		0.1
실시예 15			0.3

비교예 1 내지 9.

상기 제조예 1 내지 4에서 제조된 완화형 강유전체와 제조예 6 내지 8에서 제조된 강유전체를 하기 표 3에 나타낸 바와 같이 칭량하고, 에탄올을 첨가하여 막자 사발로 혼합하였다. 얻어진 반죽 상태의 혼합물에 대하여 3 중량%가 되도록 폴리비닐 알코올(polyvinyl alcohol, PVA)을 혼합물에 첨가하여 판상 형태로 성형한 다음, 1175℃에서 2시간 동안 소결하여 판상 형태의 무연 압전 세라믹 조성물 시편을 제조하였다.

표 3

	완화형 강유전체 종류	강유전체 종류	조성물(부피=1) 내 강유전체의 부피 비율 f
비교예 1	제조예 1-1의 완화형 강유전체	제조예 2-1의 강유전체	0.0
비교예 2			0.3
비교예 3			1.0
비교예 4	제조예 1-2의 완화형 강유전체	제조예 2-2의 강유전체	1.0
비교예 5		제조예 2-3의 강유전체	0.0
비교예 6			1.0
비교예 7	제조예 1-3의 완화형 강유전체		0.0
비교예 8	제조예 1-4의 완화형 강유전체		0.0
비교예 9			0.2

실험예 1. 무연 압전 세라믹 조성물의 전계유기 변형률 평가

본 발명에 따른 무연 압전 세라믹 조성물에 대한 낮은 전계에서의 전계유기 변형률을 평가하기 위하여 하기와 같은 실험을 수행하였다.

본 발명에서는 상기와 같이 제조된 무연 압전 세라믹 조성물의 압전 특성을 측정하기 위하여, 실시예 1 내지 실시예 15, 및 비교예 1 내지 비교예 9에서 제조된 시편을 약 1 mm의 두께로 재단한 다음, 시편의 양면에 전극을 형성하였다. 이때, 상기 전극은, 표면에 은(Ag) 전극을 인쇄법으로 도포하고, 650 내지 750℃에서 20 내지 40분간 열처리하여 전극을 형성하였다. 다음으로 시편을 약 90℃의 절연유에 투입하고, 10 내지 20분간 4 내지 5 kV/mm의 전계를 인가하여 분극처리하였다. 그런 다음, 분극처리하고, 24시간이 경과된 시편에 대하여 압전 특성을 측정하였다.

상기 측정은 분극처리된 각 시편의 전계유도 변형률은 선형가변 미분변환기(LVDT: linear variable differential transducer)를 이용하여 시편의 양면에 3 내지 5 kV/mm의 전압을 인가하면서 측정하였으며, 측정된 전계유기 변형 곡선으로부터 전계유기 변형률($S_{\max}/E_{\max}$)을 도출하였다. 그 결과를 표 4 내지 6과 도 1 내지 3에 나타내었다.

이때, 표 4 및 도 1은 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 3과 같이 화학식 1로 나타내는 완화형 강유전체와 화학식 3으로 나타내는 강유전체를 포함하는 세라믹 조성물의 결과를 나타낸 것이고, 표 5 및 도 2는 실시예 4 내지 7 및 비교예 1과 같이 화학식 1로 나타내는 완화형 강유전체와 화학식 4로 나타내는 강유전체를 포함하는 세라믹 조성물의 결과를 나타낸 것이며, 표 6 및 도 3은 실시예 8 내지 15 및 비교예 5 내지 9에서와 같이, 화학식 2로 나타내는 완화형 강유전체와 화학식 7로 나타내는 강유전체를 포함하는 세라믹 조성물의 결과를 나타낸 것이다.

표 4

[0169]

	구동전력 [kV/mm]	전계유기 변형률 [pm/V]		구동전력 [kV/mm]	전계유기 변형률 [pm/V]
실시예 1	3	353	비교예 1	3	327
	4	675		4	575
	5	718		5	680
실시예 2	3	466	비교예 2	3	310
	4	400		4	745
	5	356		5	710
실시예 3	3	380	비교예 3	3	166
	4	345		4	227
	5	334		5	244

표 5

[0170]

	구동전력 [kV/mm]	전계유기 변형률 [pm/V]		구동전력 [kV/mm]	전계유기 변형률 [pm/V]
실시예 4	3	389	실시예 7	3	416
	4	630		4	376
	5	661		5	322
실시예 5	3	399	비교예 4	3	230
	4	662		4	256
	5	651		5	261
실시예 6	3	438			
	4	700			
	5	630			

표 6

[0171]

	구동전력 [kV/mm]	전계유기 변형률 [pm/V]		구동전력 [kV/mm]	전계유기 변형률 [pm/V]
실시예 8	3	430	비교예 5	3	358
	4	594		4	483
실시예 9	3	388	비교예 6	3	343
	4	531		4	329
실시예 10	3	321	비교예 7	3	425
	4	441		4	407
실시예 11	3	455	비교예 8	3	142
	4	552		4	143
실시예 12	3	460	비교예 9	3	189
	4	681		4	203
실시예 13	3	721			
	4	660			
실시예 14	3	382			
	4	591			
실시예 15	3	320			
	4	392			

[0173]

표 4 내지 6과 도 1 내지 3을 살펴보면, 화학식 1 또는 2로 표현되는 완화형 강유전체에 화학식 3 내지 5로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 강유전체 입자가 분산된 구조의 세라믹 조성물은 4 kV/mm의 전계 조건에서 대부분 320 pm/V 이상의 높은 전계유기 변형률을 나타냈다.

[0174]

그러나, 화학식 1로 표현되는 완화형 강유전체를 포함하는 세라믹 조성물은 실시예 1 내지 7과 같이, 특정 함량의 강유전체 입자가 분산된 경우만이 4 kV/mm 보다 낮은 3 kV/mm 이하의 전계 조건에서 높은 전계유기 변형률을

나타내는 것으로 확인되었다.

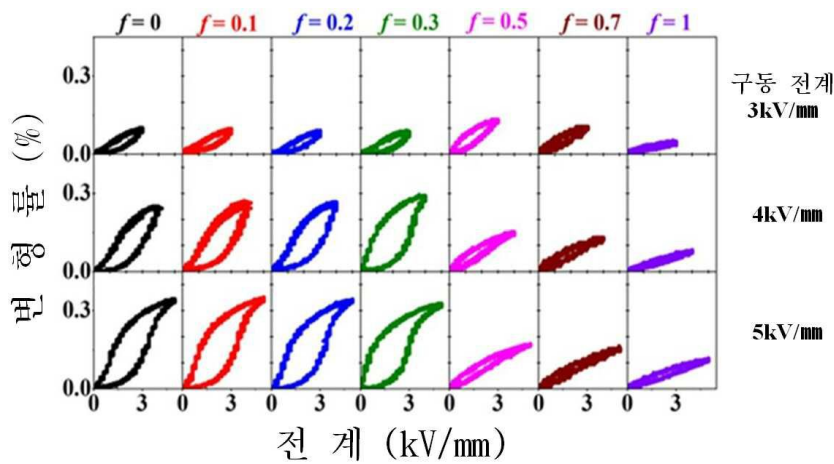
[0175] 또한, 화학식 2로 표현되는 완화형 강유전체를 포함하는 세라믹 조성물은 강유전체가 실시예 8 내지 15와 같이, 완화형 강유전체에 함유된 고용체의 함량에 의존하는 특정 함량 조건을 만족하도록 경우에만 3 kV/mm의 전계 조건에서 높은 전계유기 변형률을 나타내는 것으로 확인되었다.

[0176] 이는 완화형 강유전체에 분산된 강유전체가 3 kV/mm 이하의 낮은 전계 조건에서 완화형 강유전체의 상전이를 최대로 유도하기 위해서 완화형 강유전체 및 강유전체의 종류에 따른 특정 함량 조건이 요구됨을 의미한다.

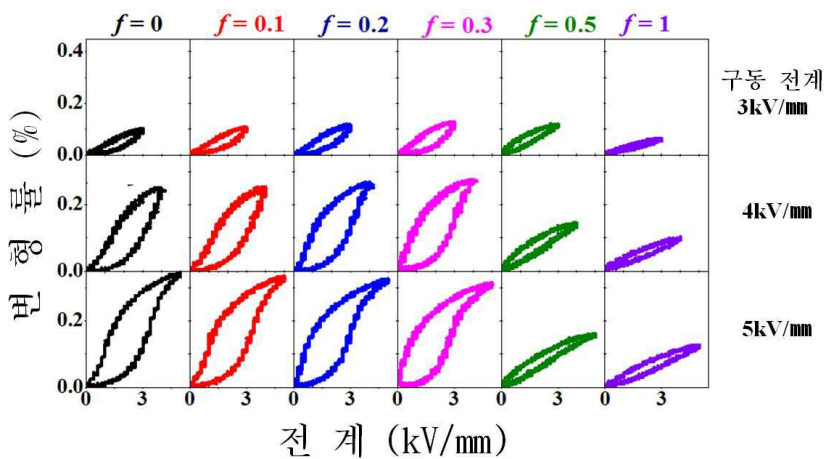
[0177] 따라서, 본 발명에 따른 무연 압전 세라믹 조성물은 화학식 1 또는 2로 표현되는 완화형 강유전체에 화학식 3 내지 5로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나로 표현되는 강유전체 입자가 특정 함량 범위로 분산된 구조를 가짐으로써 납을 포함하지 않아 환경친화적일 뿐만 아니라 실용 범위인 3 kV/mm 이하의 낮은 전계 조건에서도 전계유기 변형률이 우수하므로 압전 소재가 사용되는 다양한 분야의 압전 응용 소자에 유용하게 사용될 수 있다.

도면

도면1



도면2



도면3

