(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0003277
(43) 공개일자 2018년01월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 41/187 (2006.01) *H01L 41/08* (2006.01)
H01L 41/09 (2006.01) *H01L 41/107* (2006.01)
H01L 41/39 (2013.01) *H01L 41/43* (2013.01)
(52) CPC특허분류
H01L 41/1878 (2013.01)
H01L 41/0825 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0082892
(22) 출원일자 2016년06월30일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
울산대학교 산학협력단
울산광역시 남구 대학로 93(무거동)
(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
특허법인충정

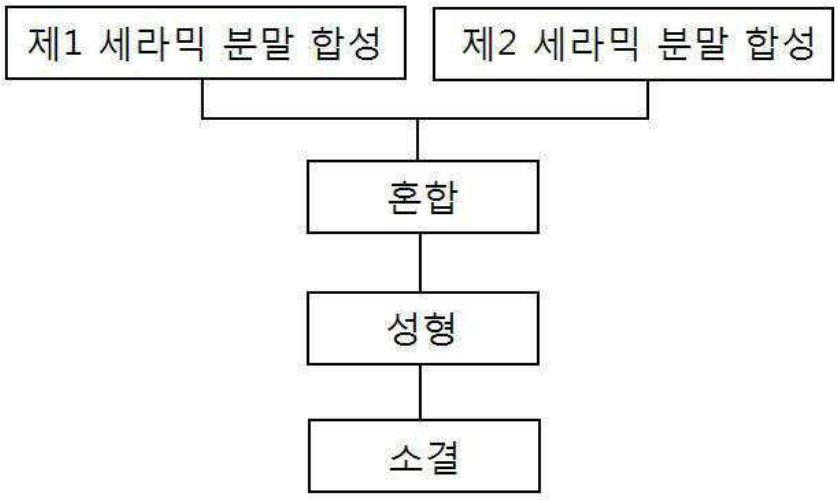
전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 **전계유기 변형특성이 우수한 무연 압전 세라믹스의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 전계유기 변형 특성이 우수한 무연 압전 세라믹스의 제조방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 비스무스(Bi)계 압전 세라믹에 $SrTiO_3$의 함량이 다른 두 가지 분말을 혼합하여 $(1-x)Bi_{1/2}Na_{1/2}TiO_3-xSrTiO_3$ 로 표시되는 조성을 갖는 무연 압전 세라믹스를 제조하는 방법에 관한 것이다. 본 발명에 따라 제조된 무연 압전 세라믹스는, 4 kV/mm의 낮은 전계 조건에서도 우수한 전계유기 변형 특성을 나타냄으로써 종래의 PZT계 압전 소재를 대체하여 압전 액츄에이터 분야를 비롯한 다양한 분야의 압전 응용 소자에 적용가능하며, 특히 소형화 및 고정밀도가 요구되는 분야에도 적용가능성을 나타낼 수 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
H01L 41/09 (2013.01)
H01L 41/107 (2013.01)
H01L 41/39 (2013.01)
H01L 41/43 (2013.01)

(72) 발명자
이창헌
울산광역시 울주군 범서읍 대리로 15-12, 104동 1005호(호반베르디움)
웬 호앙 티엔 코이
울산광역시 남구 대학로 93, 학생생활관 국제관 203호 (무거동)
딘치힌
울산광역시 남구 신복로23번길 6-13 (무거동)
즈엉 짱 안
울산광역시 남구 대학로27번길 21 (무거동)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 10047764
부처명 산업통상자원부
연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원
연구사업명 전략적핵심소재기술개발사업
연구과제명 모바일 정보기기 스마트 액추에이터용 무연 압전 세라믹 소재 개발
기 여 율 1/1
주관기관 (주) 모다이노칩
연구기간 2013.11.01 ~ 2018.10.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 무연 압전 세라믹스의 제조방법으로서,

$Bi_{1/2}Na_{1/2}TiO_3$에 $SrTiO_3$이 첨가되어 고용체를 이루며, $SrTiO_3$ 함량이 서로 다른 제1 세라믹 분말 및 제2 세라믹 분말을 각각 합성하는 단계;

상기 제1 세라믹 분말 및 제2 세라믹 분말을 50:50의 몰분율로 혼합하는 단계;

상기 혼합된 세라믹 분말을 압축 성형하여 성형체를 제조하는 단계; 및

상기 성형체를 소결하여 판상의 시편을 제조하는 단계;를 포함하는 무연 압전 세라믹스의 제조방법:

[화학식 1]

$(1-x)Bi_{1/2}Na_{1/2}TiO_3-xSrTiO_3$

여기서, 상기 화학식 1 중 x는 0.22 내지 0.26이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 제1 세라믹 분말은 하기 화학식 2로 표시되고, 상기 제2 세라믹 분말은 하기 화학식 3으로 표시되는 것을 특징으로 하는 무연 압전 세라믹스의 제조방법.

[화학식 2]

$(1-(x-y))Bi_{1/2}Na_{1/2}TiO_3-(x-y)SrTiO_3$

[화학식 3]

$(1-(x+y))Bi_{1/2}Na_{1/2}TiO_3-(x+y)SrTiO_3$

여기서, x는 0.22 내지 0.26이고, y는 0.01 내지 0.04이다.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 제1 및 제2 세라믹 분말의 합성 단계는 Bi_2O_3, Na_2CO_3, TiO_2, 및 $SrCO_3$ 분말을 각각 칭량하고, 습식 혼합하여 밀링하는 단계; 및 상기 밀링된 혼합물을 800℃ 내지 900℃의 온도에서 하소시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 무연 압전 세라믹스의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 혼합 단계는, 상기 혼합된 세라믹 분말을 습식 분쇄하고 건조시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 무연 압전 세라믹스의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 소결은 1000℃ 내지 1200℃의 온도에서 1 내지 6시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 무연 압전 세라믹스의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 무연 압전 세라믹스는, 4 kV/mm의 구동 전계에서 250 pm/V 이상의 전계유기 변형률(S_{max}/E_{max})을 갖는 무연 압전 세라믹스의 제조방법.

청구항 7

제1항에 따라 제조된 무연 압전 세라믹스를 포함하는 압전 응용 소자.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 무연 압전 세라믹스의 제조방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 납을 함유하지 않고, 전계유기 변형특성이 우수한 비스무스계 압전 세라믹스의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 압전 세라믹스는 우수한 압전 및 유전 특성으로 전자산업과 메카트로닉스 분야에서 중요한 역할을 하며, 통신기기 분야에서 필터, 압전 트랜스포머 등에 사용되는 것을 비롯하여 의료기기 분야, 센서기기 분야, 가정용 전자기기 분야, 정밀계측기기 분야 등에서 유용하게 사용되고 있다. 특히, 최근에는 고정밀 액츄에이터(actuator)나 초음파 응용 소자 또는 정보통신 소자에 적용가능한 소재로서 각광받고 있다.

[0004] 현재, 압전 세라믹 소재로는 $Pb(Zr,Ti)O_3$(이하, 'PZT'라고 함)계 세라믹 소재가 널리 이용되고 있다. 상기 PZT계 세라믹 소재는 압전 특성이 우수하고 가격이 저렴하면서 제조 공정기술이 잘 알려져 있어, 다양한 압전 센서 및 액추에이터에 적용되고 있으며, 이외에도 압전 트랜스듀서(piezoelectric transducer), 센서, 진동자(resonator) 등의 전자 소자에 활용하기 위한 연구 개발이 광범위하게 이루어져 왔다.

[0005] 그러나, 현재 사용되고 있는 대부분의 PZT계 세라믹 소재는 중량비로 50% 이상을 차지하는 납(Pb)을 포함하는 조성을 가지고 있어, 인체에 해로우며 환경오염을 유발시킬 수 있는 문제점이 있다. 또한, 최근에는 전 세계적으로 납이 함유된 소재의 사용이 규제되고 있는 실정이나, 전자 산업에 있어서 PZT계 세라믹 소재를 대체할 수 있는 무연 소재가 개발되지 않아 규제 대상에서 제외되고 있는 실정이다. 이를 근본적으로 해결하기 위한 방안으로, 원천적으로 납을 포함하지 않는 무연(Pb-free) 계통의 세라믹 소재를 개발하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있으나, 기존의 PZT계 소재를 대체할 수 있는 수준의 무연 계통의 소재에 대해서는 보고된 바가 없다.

[0006] 한편, 최근까지 개발된 무연 압전 세라믹 소재로서, 비스무스(Bi)계 무연 압전 세라믹인 $(Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO_3$(BNT) 및 $(Bi_{1/2}K_{1/2})TiO_3$(BKT)가 있으며, 이들은 페로브스카이트(perovskite) 구조를 가지며 우수한 압전 특성을 나타내는 것으로 알려져 있다. 그러나, 항전계(coercive field)가 높고 절연 파괴 전압(breakdown voltage)이 낮아서 분극이 어렵다는 단점으로 인하여 실용적인 소자로 활용되기에는 압전 특성이 미흡하다는 문제점이 있다. 이에 따라, 이들 물질에 $BaZrO_3$, CeO_2, BiO_2, $SrCO_3$ 등을 첨가 및 치환시키는 화학적 개량에 대한 연구가 수행되고 있으나, 지금까지 연구된 무연 압전 세라믹은 5 kV/mm 이상의 높은 전계에서는 PZT계 압전 소재에 비해 높은 변형률을 나타내는 반면, 실용범위인 4 kV/mm 이하의 낮은 전계에서는 전계유기 변형률이 현저히 낮아, 실용화하

기 위해서는 전기적 특성의 개선이 추가적으로 필요한 실정이다(특허문헌 1 및 2 참조).

[0007] 또한, 여러 가지 압전특성 중에서도 압전 액츄에이터 분야에 적용하기 위해서는 전계를 인가할 때 높은 변형율을 나타내는 것이 요구되며, 특히 휴대폰, 현미경 및 정밀기기와 같이 소형화 및 고정밀도를 필요로 하는 액츄에이터에 적용하기 위해서는 저전계에서도 우수한 변형 특성을 나타내는 것이 필수적이나, 이러한 특성을 가진 무연 압전 세라믹 소재에 대해서는 알려진 바가 없다.

선행기술문헌

특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 제10-2011-0038600호

(특허문헌 0002) 대한민국 공개특허 제10-2012-0134928호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 이에, 본 발명의 목적은 비스무스(Bi)계 압전 세라믹에 $SrTiO_3$의 함량이 다른 두 가지 분말을 혼합하여 무연 압전 세라믹스를 제조함으로써, 납을 포함하지 않으면서 저전계에서도 전계유기 변형 특성이 우수한 무연 압전 세라믹스의 제조방법을 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

[0012] 상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명의 일 측면에 따른 하기 화학식 1로 표시되는 무연 압전 세라믹스의 제조방법은, $Bi_{1/2}Na_{1/2}TiO_3$에 $SrTiO_3$이 첨가되어 고용체를 이루며, $SrTiO_3$ 함량이 서로 다른 제1 세라믹 분말 및 제2 세라믹 분말을 각각 합성하는 단계; 상기 제1 세라믹 분말 및 제2 세라믹 분말을 50:50의 몰분율로 혼합하는 단계; 상기 혼합된 세라믹 분말을 압축 성형하여 성형체를 제조하는 단계; 및 상기 성형체를 소결하여 판상의 시편을 제조하는 단계를 포함한다.

[0013] [화학식 1]

[0014] $(1-x)Bi_{1/2}Na_{1/2}TiO_3-xSrTiO_3$

[0015] 여기서, 상기 화학식 1 중 x는 0.22 내지 0.26이다.

[0016] 또한, 상기 제1 세라믹 분말은 하기 화학식 2로 표시되고, 상기 제2 세라믹 분말은 하기 화학식 3으로 표시될 수 있다.

[0017] [화학식 2]

[0018] $(1-(x-y))Bi_{1/2}Na_{1/2}TiO_3-(x-y)SrTiO_3$

[0019] [화학식 3]

[0020] $(1-(x+y))Bi_{1/2}Na_{1/2}TiO_3-(x+y)SrTiO_3$

[0021] 여기서, x는 0.22 내지 0.26이고, y는 0.01 내지 0.04이다.

[0022] 상기 제1 및 제2 세라믹 분말의 합성 단계는 Bi_2O_3, Na_2CO_3, TiO_2, 및 $SrCO_3$ 분말을 각각 칭량하고, 습식 혼합하여 밀링하는 단계; 및 상기 밀링된 혼합물을 800℃ 내지 900℃의 온도에서 하소시키는 단계를 포함할 수 있다.

[0023] 상기 혼합 단계는 상기 혼합된 세라믹 분말을 습식 분쇄하고 건조시키는 단계를 포함할 수 있다.

[0024] 상기 소결은 1000℃ 내지 1200℃의 온도에서 수행될 수 있다.

[0025] 상기 무연 압전 세라믹스는, 4 kV/mm의 구동 전계에서 250 pm/V 이상의 전계유기 변형률(S_{max}/E_{max})을 가질수 있다.

[0027] 본 발명의 다른 측면에 따른 압전 응용 소자는 상기에 따라 제조된 무연 압전 세라믹스를 포함한다.

발명의 효과

[0029] 이상과 같이, 본 발명에 따른 무연 압전 세라믹스의 제조방법은 인체에 유해하고 환경오염을 유발시키는 종래의 납 계통의 PZT와는 달리 비스무스 계통의 압전 세라믹 소재를 제공하므로 환경 친화적이며, 비스무스(Bi)계 압전 세라믹에 $SrTiO_3$의 함량이 다른 두 가지 분말을 혼합하여 무연 압전 세라믹스를 제조함으로써, 저전계에서도 높은 변형율을 나타내어 압전 특성이 향상된 압전 세라믹스를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0031] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 무연 압전 세라믹스의 제조방법을 나타낸 개략도이다.

도 2는 종래의 단일상을 이용하여 제조된 압전 세라믹스 시료와 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된, 화학식 1의 조성을 갖는 압전 세라믹스 시료의 전계유기 변형 특성을 비교하여 나타낸 그래프이다.

도 3은 종래의 단일상을 이용하여 제조된 압전 세라믹스 시료와 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된, 화학식 1의 조성을 갖는 압전 세라믹스 시료의 전계유기 변형률(S-E) 곡선을 비교하여 나타낸 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. 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.

[0033] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함" 한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[0034] 본원 명세서 전체에서 사용되는 용어 "~(하는) 단계" 또는 "~의 단계"는 "~ 를 위한 단계"를 의미하지 않는다. 본원 명세서 전체에서, "A 및/또는 B"의 용어는 "A 또는 B, 또는 A 및 B"를 의미한다.

[0035] 본원 명세서 전체에서, 마쿠시 형식의 표현에 포함된 "이들의 조합"의 용어는 마쿠시 형식의 표현에 기재된 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 혼합 또는 조합을 의미하는 것으로서, 상기 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 의미한다.

[0037] 본 발명은 전계유기 변형특성이 우수한 비스무스계 무연 압전 세라믹스의 제조방법에 관한 것이다.

[0038] 무연 압전 세라믹은 납이 포함되어 있는 PZT계 압전 세라믹을 대체할 수 있는 환경친화적인 소재로서 주목되면서, 우수한 압전 특성을 나타내는 무연 압전 세라믹을 개발하기 위한 연구가 진행되어 왔으며, 대표적으로 $(Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO_3$(BNT)를 포함한 비스무스(Bi)계 세라믹이 개발되었다.

[0039] 비스무스(Bi)계 무연 압전 세라믹은 조성적으로 ABO_3로 표현되며, BNT의 경우, A자리에 Bi^{3+}와 Na^{+}이 공존하는 A위치 복합 페로브스카이트 구조를 갖는다. BNT는 실온에서 능면정(rhombohedral) 상구조의 강유전 압전체로서 큰 잔류분극(remnant polarization)을 갖고 있다는 장점이 있으나, 항전계가 높고 절연파괴전압이 낮아서 분극이 어렵다는 단점으로 인하여 실용적인 소자로 활용되기에는 압전 특성이 미흡하다는 문제점이 있다.

[0040] 한편, ABO_3 페로브스카이트 구조에서 화학양론적 조성은 상술한 바와 같이, A자리에 Bi^{3+}=1/2이고, Na^{+}=1/2이며,

B자리에 Ti^{4+}=1.0이 되어 양이온 총가전자 수가 +6이 되어 산소이온 3개의 -6과 더불어 전기적으로 중성을 유지한다. 여기서 가전자 1^{+}의 Na 조성을 1/2로부터 벗어나는 비화학양론적 조성으로 변화시켜서 세라믹을 제조하면, ABO_3상의 형성 시 양이온 부족에 따른 불순물이 발생하지 않는 한도 내에서 전하보상이 이루어진다. 이때 전기적으로 중성이 유지되려면 자체적으로 Bi^{3+}가 Bi^{5+}로 천이되거나 또는 음이온 산소 빈자리가 형성되는데 그 과정에 수반하여 압전상수의 변화가 나타나서 압전 특성이 향상된다. 이와 같이, 비스무스(Bi) 계통의 무연 압전 세라믹은 납을 사용하지 않으면서 압전 특성이 향상된 압전 세라믹소재를 제공하므로 종래의 납(Pb) 계통의 압전 소재 부품들을 전부 또는 부분적으로 대체할 수 있어 경제적인 절감은 물론 환경 친화성을 가져올 수 있다.

[0041] 본 발명에서는, 비스무스(Bi)계 압전 세라믹인 $Bi_{1/2}Na_{1/2}TiO_3$의 모체에 $SrTiO_3$의 함량이 다른 두 가지 분말을 혼합하여 무연 압전 세라믹스를 제조하였으며, 상기 세라믹스는 낮은 전계에서도 우수한 전계유기 변형률을 나타낼 수 있어 실용적으로 이용 가능함을 발견하였다. 본 발명은 이에 기초한다.

[0043] 이하, 본 발명을 자세히 설명한다.

[0044] 본 발명의 일 측면은 하기 화학식 1로 표시되는 조성을 갖는 무연 압전 세라믹스의 제조방법으로서, $Bi_{1/2}Na_{1/2}TiO_3$에 $SrTiO_3$이 첨가되어 고용체를 이루며, $SrTiO_3$ 함량이 서로 다른 제1 세라믹 분말 및 제2 세라믹 분말을 각각 합성하는 단계, 상기 제1 세라믹 분말 및 제2 세라믹 분말을 50:50의 몰분율로 혼합하는 단계, 상기 혼합된 세라믹 분말을 압축 성형하여 성형체를 제조하는 단계, 및 상기 성형체를 소결하여 판상의 시편을 제조하는 단계를 포함한다.

[0045] [화학식 1]

[0046] $(1-x)Bi_{1/2}Na_{1/2}TiO_3-xSrTiO_3$

[0047] 여기서, 상기 화학식 1 중 x는 0.22 내지 0.26이다.

[0048] 상기 제1 및 제2 세라믹 분말의 합성 단계는 Bi_2O_3, Na_2CO_3, TiO_2, 및 $SrCO_3$ 분말을 각각 칭량하고, 습식 혼합하여 밀링하는 단계 및 상기 밀링된 혼합물을 800℃ 내지 900℃의 온도에서 하소시키는 단계를 포함할 수 있다.

[0049] 상기 혼합 단계는, 제1 세라믹 분말 및 제2 세라믹 분말의 혼합 후, 상기 혼합된 세라믹 분말을 습식 분쇄하고 건조시키는 단계를 포함할 수 있다.

[0050] 또한, 상기 제조된 성형체는 1000℃ 내지 1200℃, 바람직하게는 1100℃ 내지 1200℃의 온도 범위에서 소결할 수 있다.

[0052] 본 발명에 따른 무연 압전 세라믹스의 제조방법은 일반적인 단일 분말 소재를 사용하는 것과는 달리, 상기 화학식 1로 표시되는 세라믹스를 제조하기 위하여 $Bi_{1/2}Na_{1/2}TiO_3$에 $SrTiO_3$이 첨가되어 고용체를 이루며, $SrTiO_3$ 함량이 서로 다른 제1 세라믹 분말 및 제2 세라믹 분말을 각각 합성한 후, 이를 혼합하여 제조하게 된다.

[0053] 구체적으로, 상기 제1 세라믹 분말 및 제2 세라믹 분말은 하기 화학식 2 및 화학식 3으로 각각 표시될 수 있다.

[0054] [화학식 2]

[0055] $(1-(x-y))Bi_{1/2}Na_{1/2}TiO_3-(x-y)SrTiO_3$

[0056] [화학식 3]

[0057] $(1-(x+y))Bi_{1/2}Na_{1/2}TiO_3-(x+y)SrTiO_3$

[0058] 여기서, x는 0.22 내지 0.26이고, y는 0.01 내지 0.04이다.

[0059] 예를 들어, $SrTiO_3$의 조성 x가 0.24인 분말을 제조하고자 할 경우 (x-0.02)인 $0.78Bi_{1/2}Na_{1/2}TiO_3$-0.22 $SrTiO_3$ 분말과 (x+0.02)인 $0.74Bi_{1/2}Na_{1/2}TiO_3-0.26SrTiO_3$ 분말을 만든 후, 50:50의 몰분율로 이들 분말을 혼합하여 세라믹스를 제조할 수 있다. 즉, 아래와 같은 조건에 따라 두 가지 세라믹 분말을 각각 제조한 후, 이를 혼합하여 원

하는 평균 조성을 가진 세라믹스 제조하는 방법을 통하여 보다 우수한 유기전계 변형률을 갖는 압전 세라믹스를 얻을 수 있게 된다.

[0060] 1/2 {(제1 세라믹 분말의 조성) + (제2 세라믹 분말의 조성)} = (원하는 조성)

[0062] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 본 발명에 따른 무연 압전 세라믹스의 제조방법은, Bi_2O_3, Na_2CO_3, TiO_2, 및 $SrCO_3$ 분말을 칭량한 후, 이를 혼합하여 고상 화학법(solid-state process)으로 제1 세라믹 분말 및 제2 세라믹 분말을 각각 제조한다. 그 다음, 이를 혼합하여 상기 화학식 1의 조성을 갖도록 제조한다. 구체적으로, 공업용으로 사용되는 순도의 Bi_2O_3, Na_2CO_3, TiO_2, 및 $SrCO_3$ 분말을 상기 화학식 2 및 화학식 3의 조성을 갖도록 칭량하고, 이를 혼합 및 밀링한 후, 제조되는 반죽 형태의 혼합물을 고상 화학 반응(solid-state process)을 수행하기 위하여 800 내지 900℃의 온도에서 1 내지 3시간 동안 하소하여, 상기 화학식 2으로 표시되는 제1 세라믹 분말 및 상기 화학식 3으로 표시되는 제2 세라믹 분말을 각각 합성한다. 그 다음, 이를 50:50의 몰분율로 혼합하여 상기 화학식 1의 조성을 갖는 압축 성형체를 제조하고, 소결 공정을 거쳐 판상의 시편을 제조한다.

[0063] 이때, 상기 Na_2CO_3는 흡습성을 가지므로 보관 중 주변 환경으로부터 수분을 흡수하여 무게가 증가할 수 있으며, 칭량 전 건조가 충분하지 않으면 함유하고 있는 수분의 양만큼 조성이 달라지게 되어 이에 따라 압전 특성도 변할 수 있다. 따라서, Na_2CO_3 분말을 80 내지 100℃의 건조 오븐에서 20 내지 28시간 동안 충분히 건조시킨 후, 이미 함유된 수분의 건조에 따른 무게감소가 더 이상 없는 상태, 즉 완전 건조의 상태를 확인한 후 칭량할 수 있다.

[0064] 또한, 상기 밀링은, 당 업계에서 통상적으로 사용되는 방법 또는 조건이라면 특별히 제한되지 않고 사용될 수 있다. 예를 들어, 볼 밀링법으로 수행할 수 있으며, 볼 밀링법으로 수행할 경우 무수 에탄올, 에탄올, 아세톤과 같은 유기 용매를 이용하여 24시간 동안 습식 혼합할 수 있다.

[0065] 나아가, 상기 밀링된 혼합물을 하소시키는 단계 이전에, 밀링된 혼합물을 80 내지 90℃에서 건조시키는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0066] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 본 발명에 따른 무연 압전 세라믹스의 제조방법은, 상기 제조된 제1 및 제2 세라믹 분말을 50:50의 부피분율로 혼합한 다음, 이를 압축 성형하여 성형체를 제조하는 단계 및 상기 성형체를 소결하여 판상의 시편을 제조하는 단계를 포함할 수 있다.

[0067] 상기 제1 및 제2 세라믹 분말의 혼합은 혼합된 세라믹 분말을 습식 분쇄하고 건조시키는 단계를 포함할 수 있으며, 상기 성형체를 제조하는 단계에 있어서, 상기 성형체는 건조된 분말에 폴리비닐 알콜(polyvinyl alcohol, PVA), 폴리비닐 부티랄(polyvinyl butyral, PVB) 또는 폴리에틸렌 글리콜(polyethylene glycol, PEG)과 같은 바인더를 혼합하고 성형하여 제조할 수 있다.

[0068] 또한, 상기 소결 공정은, 상기 성형체를 1100 내지 1200 ℃의 온도에서 1 내지 6시간 동안 소결하여 수행할 수 있으며, 이를 통해 판상의 시편을 제조할 수 있다. 상기 소결 조건은 본 발명에 따른 압전 세라믹스의 구조가 변형되지 않는 조건이라면 특별히 제한되는 것은 아니다.

[0069] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 본 발명에 따라 제조된 무연 압전 세라믹스는 4 kV/mm의 낮은 구동 전계에서 250 pm/V 이상의 높은 전계유기 변형률(S_{max}/E_{max})을 나타낼 수 있다. 구체적으로, 본 발명에 따른 무연 압전 세라믹스는 실용 조건인 4 kV/mm의 구동 전계에서도 실용 조건인 250 pm/V를 초과하는 전계유기 변형률을 갖는 것으로 확인되었다(하기 표 1 참조).

[0070] 한편, 압전 소재에서 가장 중요한 물성은 전계유기 변형률(S_{max}/E_{max}, 단위는 pm/V) 값이다. 본 발명에 따른 무연 압전 세라믹스는, 납을 사용하지 않고도 우수한 전계유기 변형률을 나타낼 수 있으며, 상기 전계유기 변형률은 낮은 전계에서도 300 pm/V 이상의 값을 나타내므로, 현재 상용화되고 있는 PZT의 전계유기 변형률이 250 pm/V인 점을 감안할 때, 실용성 면에서 적합성이 뛰어남을 알 수 있다.

[0072] 또 다른 측면에 따르면, 본 발명은 상기 무연 압전 세라믹스를 포함하는 압전 응용 소자를 제공한다.

[0073] 본 발명에 따른 압전 응용 소자는, 압전 응용 소자의 압전 특성이 발휘되도록 하기 위해 본 발명에 따른 압전

세라믹스를 포함하는 압전 세라믹 제품을 일컫는다. 상기 압전 응용 소자는, 본 발명에 따른 조성을 갖는 비스무스(Bi) 계통의 무연 압전 세라믹스를 포함함으로써, 낮은 전계 조건에서도 우수한 전계유기 변형률을 나타낼 수 있어, 다양한 분야에 적용할 수 있다. 적용 가능한 분야로는 우리의 생활과 밀접하게 관련되어 있는 휴대폰, 자동차, TV 디스플레이 등으로부터 각종 의료기기, 정밀기기의 부품에 이르기까지 다양한 분야에 적용할 수 있으며, 필터, 압전 공진기, 진동자, 센서, 액츄에이터, 변압기, 압전 발전 소자(energy harvesting devices) 등의 용도 및 형태로도 적용할 수 있다.

[0075] 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.

[0077] **실시예 1: 무연 압전 세라믹스의 제조**

[0078] 공업용으로 통상 사용되는 순도의 Bi_2O_3, Na_2CO_3, TiO_2, 및 $SrCO_3$의 세라믹 분말을 사용하여 표 1과 같은 조성의 제1 및 제2 세라믹 분말을 갖도록 평량하고 볼 밀링(ball milling) 방법으로 24시간 습식 혼합을 수행하였다. 반죽상태의 각각의 혼합물을 건조시킨 후, 고상 화학반응을 일으키기 위하여 건조된 혼합물을 약 850℃에서 2시간 동안 하소(calcination)하여 제1 세라믹 분말 및 제2 세라믹 분말을 합성하였다. 그 후에 상기 합성된 제1 세라믹 분말 및 제2 세라믹 분말을 50:50의 몰분율로 혼합하고, 혼합된 세라믹 분말을 습식 분쇄하고 조립한 다음, 프레스를 이용하여 압축 성형법으로 성형하였다. 성형시 직경이 12 mm인 금형을 사용하여 약 100 MPa의 압력으로 성형하였고, 성형체를 전기로에서 1050 내지 1175℃의 온도범위에서 2시간 동안 소결하여 판상의 시편을 제조하였다. 그 후, 제조된 소결체를 분극하기 위하여 두께가 약 1.0 mm가 되도록 가공한 다음, 양면에 인쇄 도포법으로 은(Ag) 전극을 바르고 소분하여 전극을 형성하였다.

[0080] **실시예 2 : 무연 압전 세라믹스의 압전 특성**

[0081] 전계유기 변형률은 시편의 양면에 고전압을 인가하면서 선형가변 미분변환기(linear variable differential transducer; LVDT)를 이용하여 측정하였으며, 측정된 전계유기 변형 곡선(도 2 및 도 3)에서 정규화된 변형률(normalized strain; S_{max}/E_{max})을 계산하였다. 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

[0082]

시료	세라믹 조성			S_{max}/E_{max}(pm/V)	비고
	조성 1의 x	조성 2의 x	조성 2 분말의 분율	4 kV/mm	
1	0.22	-	-	184	*
2	0.20	0.24	0.5	256	
3	0.23	-	-	238	*
4	0.22	0.24	0.5	266	
5	0.24	-	-	281	*
6	0.20	0.28	0.5	388	
7	0.22	0.26	0.5	354	
8	0.25	-	-	464	*
9	0.22	0.28	0.5	619	
10	0.24	0.26	0.5	866	
11	0.26	-	-	345	*
12	0.24	0.28	0.5	505	
13	0.27	-	-	319	*
14	0.24	0.30	0.5	235	*
* : 특허 청구 범위 밖임.					

[0084] 상기 표 1에 나타낸 바와 같이, 본 발명에 따른 무연 압전 세라믹스는 4 kV/mm의 낮은 전계에서도 전계유기 변

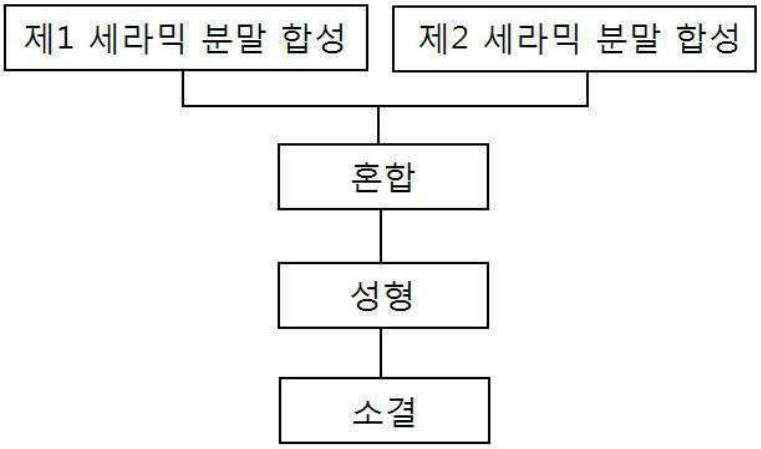
형률이 우수한 것을 알 수 있다. 구체적으로, 상기 실시예 1에 따라 제조된 세라믹스들은 4 kV/mm의 낮은 구동 전계에서도 250 pm/V 이상의 높은 전계유기 변형률을 나타내며, 단일 조성으로 제조된 세라믹보다 $SrTiO_3$ 함량이 서로 다른 세라믹 분말을 합성한 후, 이의 평균 조성이 단일 조성의 세라믹 분말과 동일하도록 제조한 경우, 단일 조성으로 제조된 세라믹 분말보다 우수한 전계유기 변형특성을 나타냄을 확인하였다. 특히, 상기 실시예 1에 따른 세라믹스 중에서, 시료 10(화학식 1로 표시되는 $(1-x)Bi_{1/2}Na_{1/2}TiO_3-xSrTiO_3(x=0.25)$)의 세라믹스는 $SrTiO_3$ 의 조성을 각각 0.24 및 0.26로 하여 제1 및 제2 세라믹스를 합성한 후, 50:50의 몰분율로 혼합하여 제조된 것으로서, 4 kV/mm의 구동 전계에서 866 pm/V의 변형률을 나타내었으나, 시료 8에서 x=0.25인 단일 조성으로 제조된 세라믹스는 4 kV/mm의 구동 전계에서 464 pm/V의 변형률을 보였고, 이러한 결과로부터 동일한 조성을 갖는 압전 세라믹스라도 본원발명에 따라 제조된 무연 압전 세라믹스가 보다 월등한 유기전계 변형특성을 나타냄을 확인할 수 있었다 (표 1, 도 2 및 도 3 참조).

[0086] 상기 결과로부터, 본 발명에 따라 제조된 압전 세라믹스는 실용 조건인 4 kV/mm의 구동 전계 및 250 pm/V 이상의 보다 우수한 전계유기 변형률을 충족시킬 수 있어 실용화가 가능함으로써 소형화 및 고정밀도를 필요로 하는 액츄에이터에 유용하게 사용될 수 있음을 알 수 있다. 또한, 본 발명의 압전 세라믹스는 기존의 PZT계 소재와 달리 인체에 유해한 납을 함유하지 않음으로써 PZT를 대체할 수 있는 압전 세라믹 소재로서의 적용가능성을 나타냄을 확인하였다.

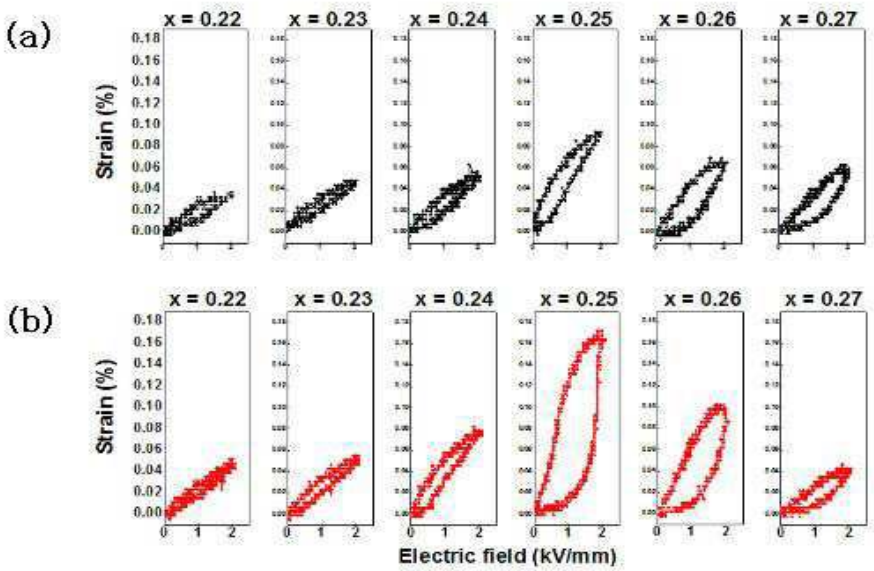
[0088] 이제까지 본 발명에 대하여 그 바람직한 실시예들을 중심으로 살펴보았다. 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 본 발명의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 변형된 형태로 구현될 수 있음을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 개시된 실시예들은 한정적인 관점이 아니라 설명적인 관점에서 고려되어야 한다. 본 발명의 범위는 전술한 설명이 아니라 특허청구범위에 나타나 있으며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 차이점은 본 발명에 포함된 것으로 해석되어야 할 것이다.

도면

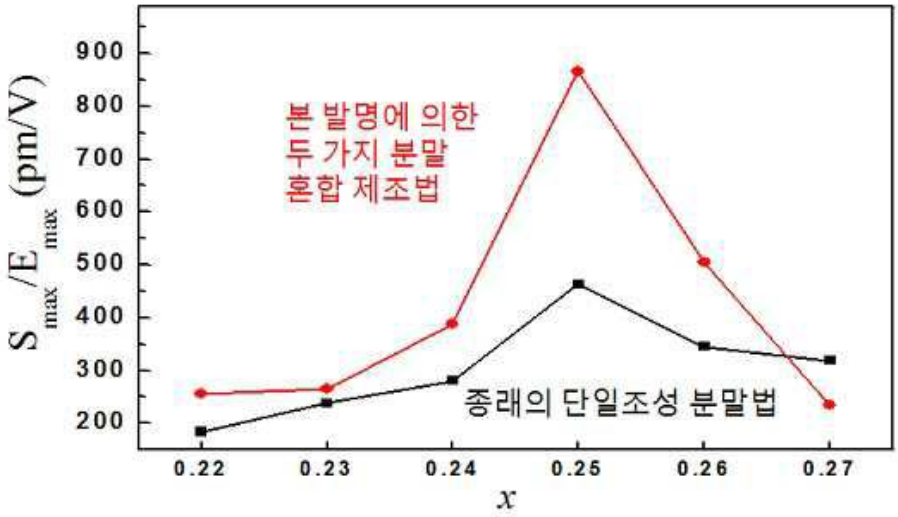
도면1



도면2


(a)
(b)
x = 0.22
x = 0.23
x = 0.24
x = 0.25
x = 0.26
x = 0.27
Strain (%)
Electric field (kV/mm)

도면3


S_{max}/E_{max} (pm/V)
x
본 발명에 의한
두 가지 분말
혼합 제조법
종래의 단일조성 분말법