



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0136143
(43) 공개일자 2012년12월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01L 41/24 (2006.01) H01L 41/187 (2006.01)

B28B 3/00 (2006.01) C04B 35/64 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2011-0055177

(22) 출원일자 2011년06월08일

심사청구일자 2011년06월08일

(71) 출원인

고려대학교 산학협력단

서울 성북구 안암동5가 1

(72) 발명자

남산

서울특별시 강남구 삼성로 212, 20동 1003호 (대치동, 은마아파트)

성태현

서울특별시 성동구 행당1동 17번지 한양대학교 공업센터 별관(전기공학) 410호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인충현

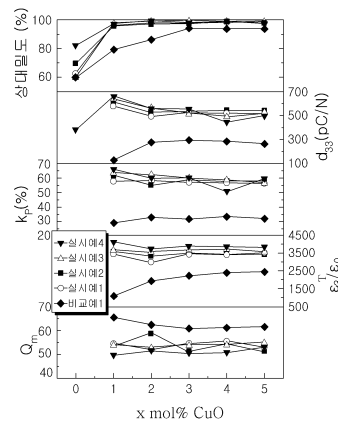
전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 저온 소결용 압전체의 제조방법 및 이를 이용한 압전체

(57) 요약

본 발명은 저온소결용 압전체의 제조방법 및 이를 이용한 압전체에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Ni}, \text{Nb})\text{O}_3$ (이하, PZT-PNN)의 조성식을 갖는 압전체를 제조하는데 있어, 산화니켈을 과량 사용하여 두 단계의 하소화 과정을 한 단계로 줄이고, 산화물을 소결조제로서 첨가하여 저온에서 소결함으로써 전기기계 결합계수와 압전상수가 최대로 되는 저온소결용 압전체의 제조방법 및 이를 이용한 압전체에 관한 것이다.

대표도 - 도3



(72) 발명자

서인태

강원도 원주시 복원로2425번길 41, 삼호아파트 10
2동 203호 (우산동)

차유정

서울특별시 성동구 마조로3나길 15 (행당동)

강인영

서울특별시 중구 청계천로 318, 동평화아파트 신관
603호 (신당동)

특허청구의 범위

청구항 1

- 1) Pb_2O , ZrO_2 , TiO_2 , NiO 및 Nb_2O_5 를 용매에 넣고 습식혼합하여 혼합물을 제조하는 단계;
- 2) 상기 혼합물을 건조 후 하소(calcination)하여 제1분말을 형성하는 단계;
- 3) 상기 제1분말에 산화물을 첨가하여 습식혼합하고 건조하여 제2분말을 형성하는 단계; 및
- 4) 상기 제2분말을 가압 성형 후, 소결온도 700 내지 1000 °C에서 1 시간 내지 10 시간 동안 소결하여 압전체를 형성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 저온 소결용 압전체의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 1) 단계에서 Pb_2O , ZrO_2 , TiO_2 , NiO 및 Nb_2O_5 의 함량은 Pb_2O 1몰에 대하여 ZrO_2 0.1-1 몰, TiO_2 0.1-1 몰, NiO 2-5 몰, Nb_2O_5 0.1-1 몰인 것을 특징으로 하는 저온 소결용 압전체의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 1) 단계에서 상기 Pb_2O , ZrO_2 , TiO_2 , NiO 및 Nb_2O_5 원료분말들을 자아(jar)에 넣고 15-50 시간 동안 습식 혼합하고, 상기 휘발성 용매는 알코올 용매 또는 증류수인 것을 특징으로 하는 저온 소결용 압전체의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 2) 단계에서, 상기 혼합물을 700-1000 °C에서 1 시간 내지 5 시간 동안 하소시키는 것을 특징으로 하는 저온 소결용 압전체의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 3) 단계에서, 상기 제1 분말에 산화물을 첨가하고 휘발성 용매를 사용하여 15-50 시간 동안 습식혼합하고 건조하고, 상기 산화물은 CuO , ZnO 및 MnO_2 로부터 선택되고, 상기 산화물은 0.1-10 몰% 함유하는 것을 특징으로 하는 저온 소결용 압전체의 제조방법.

청구항 6

제1항 내지 제 5항 중 어느 한 항에 따른 압전체의 제조방법에 의해 제조된 압전체는 $(1-y)Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3 - yPb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3 + z \text{ mol\% 산화물}$ ($0 < x < 0.7$, $0.2 < y < 0.4$, $1 \leq z \leq 10$)의 조성을 가지는 것을 특징으로 하는 압전체.

청구항 7

제1항 내지 제 5항 중 어느 한 항에 따른 압전체의 제조방법에 의해 제조된 압전체는 $0.65Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3 - 0.35Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3 + y \text{ mol\% 산화물}$ ($0 < x < 0.7$, $1 \leq y \leq 10$)의 조성을 가지는 것을 특징으로 하는 압전체.

명세서

기술분야

본 발명은 저온소결용 압전체의 제조방법 및 이를 이용한 압전체에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 $Pb(Zr, Ti)O_3$ - $Pb(Ni, Nb)O_3$ (이하, PZT-PNN)의 조성식을 갖는 압전체를 제조하는데 있어, 산화니켈을 과량 사용하여 두 단계의 하소화 과정을 한 단계로 줄이고, 산화물을 소결조제로서 첨가하여 저온에서 소결함으로써 전기기계 결합계수와 압전상수가 최대로 되는 저온소결용 압전체의 제조방법 및 이를 이용한 압전체에 관한 것이다.

[0001]

배경 기술

- [0002] 현재 PZT계 압전재료는 초음파 기기, 영상기기, 음향기기, 센서, 통신기기 등에 광범위하게 적용이 되는 우수한 압전 및 유전특성을 갖는 압전변압기, 초음파진동자, 전기기계 초음파 트랜듀서, 초음파 모터 및 액추에이터, 필터 및 레조네이터 등에 널리 응용되고 있으며, 전자제품의 소형화 및 경량화추세에 따라 많은 기업 및 연구소에서 그에 관한 활발한 연구가 진행되고 있다.
- [0003] 그러나, 종래에는 PZT계 압전재료를 제조할 때에 컬럼바이트(columbite) 방법에 따라 하소화 단계를 2회 수행하는데, 반응 공정이 2단계로 나뉘어져 공정이 복잡하고 경제적으로 손실이 크다.
- [0004] 또한, 압전 조성측면에서 기존에 잘 알려진 $Pb(Zr,Ti)O_3$ [PZT]를 기반으로 하여 PZT에 특정 릴랙서(relaxor)를 고용하여 압전 특성을 높이고 산화물 계열 첨가제를 이용하여 저온 소결을 이루는 기술 등이 종래 기술로 존재하는데, 이는 환경오염에 대한 문제가 대두되면서, 1000℃ 이상의 온도에서 급격히 휘발되는 PbO의 휘발을 억제하기 위한 연구가 주목받고 있으면서 활성화된 방법이다.
- [0005] 따라서, 기존 PZT계열의 재료는 소결 온도가 비교적 높아 값싼 내부 전극을 사용한 적층 공정에 적용하기 힘들고, 소결 온도가 낮은 경우에는 압전 특성이 심각하게 낮은 단점이 있고, 특히 하소화 단계를 2회 수행하여 반응공정이 복잡하고 경제적으로 손실이 큰 문제점이 있다. 따라서, 새로운 기술에 의한 압전체의 제조방법의 개발의 필요성이 요구된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0006] 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 산화물을 소결조제로 첨가하여 저온에서 소결가능하고 기존의 컬럼바이트 방법으로 하소 단계를 2회 수행하는 방법 대신에 산화니켈의 양을 조절하여 하소 단계를 1회로 감소시켜 시간과 비용을 줄여 공정이 간단하며 실제 소자 적용을 위하여 일반적인 세라믹 공정으로 제조하기 용이(저온 소결)하면서, 압전 및 유전 특성의 저하가 없는 PZT 계열의 저가 압전체의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0007] 본 발명은 첫 번째 기술적 과제를 해결하기 위하여,
- [0008] 1) Pb_2O , ZrO_2 , TiO_2 , NiO 및 Nb_2O_5 를 용매에 넣고 습식혼합하여 혼합물을 제조하는 단계;
- [0009] 2) 상기 혼합물을 건조 후 하소(calcination)하여 제1분말을 형성하는 단계;
- [0010] 3) 상기 제1분말에 산화물을 첨가하여 습식혼합하고 건조하여 제2분말을 형성하는 단계; 및
- [0011] 4) 상기 제2분말을 가압 성형 후, 소결온도 700 내지 1000 ℃에서 1 시간 내지 10 시간 동안 소결하여 압전체를 형성하는 단계를 포함하는 저온 소결용 압전체의 제조방법을 제공한다.
- [0012] 본 발명은 두 번째 기술적 과제를 해결하기 위하여,
- [0013] 본 발명에 따른 압전체의 제조방법에 의해 제조된 $(1-y)Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3-yPb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3 + z \text{ mol\% 산화물}$ ($0 < x < 0.7$, $0.2 < y < 0.4$, $1 \leq z \leq 10$)의 조성을 가지는 PZT-PNN 압전체를 제공한다.
- [0014] 본 발명은 세 번째 기술적 과제를 해결하기 위하여,
- [0015] 본 발명에 따른 압전체의 제조방법에 의해 제조된 $0.65Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3-0.35Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3 + y \text{ mol\% 산화물}$ ($0 < x < 0.7$, $1 \leq y \leq 10$)의 조성을 가지는 PZT-PNN 압전체를 제공한다.
- [0016] 본 발명은 네 번째 기술적 과제를 해결하기 위하여,
- [0017] 본 발명에 따른 압전체의 제조방법에 의해 제조된 압전체를 포함하는 적층형 액추에이터를 제공한다.
- [0018] <용어의 정의>
- [0019] 상기 압전재료란 그에 가해지는 전기적 에너지와 기계적 에너지를 서로 간에 변화할 수 있는 특성을 지닌 물질

을 말하며, 압전 효과는 가해진 전기적 에너지에 대한 기계적 에너지로 변환되는 효율을 나타내는 전기기계결합 계수(k_p)와 가해진 전기적 에너지에 대한 자체의 변형을 또는 가해진 기계적 에너지에 대한 자체의 전하 축적량인 d_{33} (압전전하상수)로 나타낼 수 있다. 따라서 우수한 전기기계결합 계수 및 d_{33} 를 가지는 압전 재료는 전기-기계 에너지간 선형적인 변화가 가능하므로, 기계적 변환량의 정확한 제어가 가능하며, 역으로 외부의 진동 신호를 정확한 선형적 전기 신호로 받을 수 있다. 또한 이러한 변환이 재료 자체의 특성에 의해 나타나는 것이므로 구조가 간단해 진다는 장점이 있다.

발명의 효과

- [0020] 본 발명에 따른 PZT계 압전재료의 제조방법은 산화니켈을 과량첨가하여 2단계의 하소 과정을 1단계의 하소 과정으로 줄여 시간과 비용을 줄이고 공정이 간단하며 산화물을 0.1-10 몰% 첨가함으로써 700-1000 °C에서 소결가능하여 고온으로 소결하지 않아 PbO 휘발물질이 휘발되지 않고, 압전성이 높고, 유전율이 높아 우수한 압전 및 유전특성을 갖는 압전변압기, 초음파진동자, 전기기계 초음파 트랜듀서, 초음파 모터 및 액추에이터, 필터 및 레조네이터 등에 널리 응용가능한 효과를 갖는다.
- [0021] 또한, 본 발명에 따른 PZT계 압전재료의 제조방법은 NiO를 과량으로 첨가하여 하소 과정을 1단계의 하소 과정으로 줄이고 저온소결하여 압전체를 제조하여, 상기 압전체가 Ag 전극과 동시에 소성이 가능함으로써 동시 소성시 다른 고가의 첨가제를 첨가할 필요없이 낮은 단가로 제조가능한 효과를 갖는다.
- [0022] 따라서, 본 발명에 따른 PZT계 압전재료의 제조방법은 압전체와 Ag 전극이 동시소성이 가능함으로써 공정이 간단하고 매우 낮은 단가로 적층되어 이루어지는 실제 부품에 적용할 수 있다는 큰 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

- [0023] 도 1은 본 발명에 따른 압전체의 제조방법을 도시한 공정도이다.
- 도 2는 본 발명에 따른 압전체 조성물의 CuO를 첨가하지 않고 1200 °C에서 소결한 경우 Zr/Ti 비율 변화에 따른 압전 특성변화를 도시한 그래프이다.
- 도 3은 실시예 1 내지 4 및 비교예 1의 압전 특성 변화를 도시한 그래프이다.
- 도 4는 실시예 3의 열처리 온도에 따른 압전 특성 변화를 도시한 그래프이다.
- 도 5는 본 발명에 따른 압전체 제조방법에 따라 제조된 압전체의 전극과의 반응성 정도를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0024] 본 발명은 $Pb(Zr, Ti)O_3$ - $Pb(Ni, Nb)O_3$ (이하, PZT-PNN) 압전체를 제조하는데 있어, 산화니켈의 함량을 조절하여 두 단계의 하소화 과정을 한 단계로 조절하고 산화물을 소결조제로서 첨가하여 저온에서 소결가능한 것을 확인하였다.
- [0025] 본 발명에 따른 저온 소결용 압전체의 제조방법은
- [0026] 1) Pb_2O , ZrO_2 , TiO_2 , NiO 및 Nb_2O_5 를 용매에 넣고 습식혼합하여 혼합물을 제조하는 단계;
- [0027] 2) 상기 혼합물을 건조 후 하소(calcination)하여 제1분말을 형성하는 단계;
- [0028] 3) 상기 제1분말에 산화물을 첨가하여 습식혼합하고 건조하여 제2분말을 형성하는 단계; 및
- [0029] 4) 상기 제2분말을 가압 성형 후, 소결온도 700 내지 1000 °C에서 1 시간 내지 10 시간 동안 소결하여 압전체를 형성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0030] 본 발명에 있어서, 상기 1) 단계에서 Pb_2O , ZrO_2 , TiO_2 , NiO 및 Nb_2O_5 의 함량은 Pb_2O 1몰에 대하여 ZrO_2 0.1-1 몰, TiO_2 0.1-1 몰, NiO 2-5 몰, Nb_2O_5 0.1-1 몰인 것이 바람직한데, 상기 범위를 벗어나면 NiO- Nb_2O_5 의 반응속도보다 PbO- Nb_2O_5 의 반응속도가 더 빨라져 $Pb_2Nb_2O_7$ 및 NiO의 이차상이 발생하여 바람직하지 않다.
- [0031] 상기 NiO를 상기 첨가량과 같이 과량으로 첨가하지 않을 경우에는 NiO- Nb_2O_5 의 반응속도가 PbO- Nb_2O_5 의 반응속도보다 더욱 빨라 상 합성 시 순수한 $PbNi_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ 이 생기지 않고 $Pb_2Nb_2O_7$ 및 NiO의 이차상이 생기게 되며 반응속

은 하기와 같다.

- [0032] $APbNi_{1/3}Nb_{2/3}O_3 \rightleftharpoons BPb_2Nb_2O_7 + CNiO : A, B, C \text{는 상수} \dots\dots \textcircled{1}$
- [0033] 이때 반응이 대부분 오른쪽으로 진행되기 때문에 상기에서 언급한 이차상이 생기게 된다. 상기와 같은 방법을 해결하기 위하여 종래에는 컬럼바이트(Columbite) 방법을 사용하였는데, 이 방법은 반응 속도가 느린 $Ni_2Nb_2O_7$ 을 먼저 합성한 후 이를 다른 시작물질과 재합성하여 균일한 $0.65Pb(Zr_{0.42}Ti_{0.58})O_3-0.35Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 을 얻는 방법으로, 공정 순서는 하기와 같다.
- [0034] $Ni_2Nb_2O_7$ 1차 합성 => PbO , $Ni_2Nb_2O_7$, Nb_2O_5 , ZrO_2 , TiO_2 의 평량 => 2차 합성
- [0035] 그러나, 컬럼바이트 방법은 반응 공정이 2단계로 나뉘어져 공정이 복잡해진다.
- [0036] 따라서, 본 발명에서는 상기와 같은 컬럼바이트 방법을 사용하지 않고 단일 공정으로 합성한다. 이러한 경우, 이차상이 사라지고 본 발명에서 목적하고자 하는 $PbNi_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ 상을 얻을 수 있다. 따라서, 본 발명은 상기 NiO 를 과량으로 첨가함으로써 종래의 2개로 나뉘어진 하소단계를 1단계로 줄여 본 발명이 목적하는 효과를 상승적으로 향상시킬 수 있다는 측면에서 매우 바람직하다.
- [0037] 상기 1) 단계에서, 상기 Pb_2O , ZrO_2 , TiO_2 , NiO 및 Nb_2O_5 의 원료분말의 순도는 98.0% 이상인 것이 바람직하고, 상기 Pb_2O , ZrO_2 , TiO_2 , NiO 및 Nb_2O_5 원료분말들을 자아(jar)에 넣고 15-50 시간 동안 습식 혼합을 실시할 수 있다. 본 발명에서는 PZT-PNN의 조성을 최적으로 설계하여 물성이 우수한 압전체를 제조할 수 있다.
- [0038] 상기 습식 혼합에서 지르코니아 불과 휘발성 용매를 사용하여 상기 원료분말을 분쇄/혼합하여 혼합물을 마련할 수 있다. 여기에서, 상기 휘발성 용매는 종류에 한정이 없고, 예를 들면 알코올 용매를 사용할 수 있으며, 증류수도 사용가능하다.
- [0039] 본 발명에 있어서, 상기 2) 단계에서, 상기 1) 단계에서 사용된 휘발성 용매를 휘발시키기 위한 건조공정을 실시하기 위하여 혼합물을 700-1000 °C에서 1 시간 내지 5시간 동안 하소시키는 것이 바람직하는데, 700 °C 미만이면 공급되는 열 에너지가 부족하여 균일한 상 합성이 일어나지 않아 바람직하지 않고, 1000 °C를 초과하면 PbO 의 휘발에 의해 균일한 상 합성이 일어나지 않아 바람직하지 않다.
- [0040] 상기 2) 단계에서 형성된 압전체의 조성식은 $(1-y)Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3-yPb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3 (0 < x < 0.7, 0.2 < y < 0.4)$ 일 수 있고, 바람직하게는 $0.65Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3-0.35Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3 (0 < x < 0.7)$ 일 수 있다.
- [0041] 본 발명에 있어서, 상기 3) 단계에서, 상기 제1 분말에 산화물을 첨가하고 휘발성 용매를 사용하여 15-50 시간 동안 습식혼합하고 건조할 수 있고, 상기 휘발성 용매는 알코올 용매 또는 증류수일 수 있다. 상기 습식 혼합을 다시 실행함으로써 상기 혼합분말의 혼합 및 분말의 형상을 최소화시킬 수 있다.
- [0042] 상기 산화물은 CuO , ZnO 및 MnO_2 로부터 선택될 수 있고, 상기 산화물은 0.1-10 몰% 함유하는 것이 바람직하는데, 상기 범위를 벗어나면 유전 및 압전 특성의 개선이 없고 고온에서 반응시켜야 함으로 바람직하지 않다.
- [0043] 상기 산화물 첨가량에 의해 유전 및 압전특성이 변화됨을 발견하고, 이에 따라 산화물을 적정량 첨가함으로써 여러 가지 물성이 향상된 PZT-PNN 압전체를 제조할 수 있다. 상기 산화물 중, 특히 CuO 는 0.1-10 몰% 까지 고용시키면 소결조제로서 작용함으로써 밀도의 증가와 함께 유전 및 압전 특성을 증가시킬 수 있다.
- [0044] 본 발명에 있어서, 상기 4) 단계에서, 제2분말을 700-1000 °C에서 1 시간 내지 10 시간 동안 소결함으로써 압전성이 높고 유전율이 높으며, 항전계가 적고 기계적 품질계수(Q_m)가 작은 압전체를 형성할 수 있다.
- [0045] 본 발명에 따른 압전체의 제조방법에 의해 제조된 PZT-PNN 압전체는 $(1-y)Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3-yPb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3 + z \text{ mol\% 산화물} (0 < x < 0.7, 0.2 < y < 0.4, 1 \leq z \leq 10)$ 의 조성을 가지는 것을 특징으로 한다.
- [0046] 본 발명에 따른 압전체의 제조방법에 의해 제조된 PZT-PNN 압전체는 $0.65Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3-0.35Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3 + y \text{ mol\% 산화물} (0 < x < 0.7, 1 \leq y \leq 10)$ 의 조성을 가지는 것을 특징으로 한다.
- [0047] 다음은 본 발명의 이해를 돕기 위해 바람직한 실시예를 제시한다. 하기의 실시예들은 본 발명을 보다 쉽게 이해

하기 위하여 제공되는 것일 뿐 본 발명은 하기의 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0048] **실시예 및 비교예**

[0049] **실시예 1**

[0050] 원료분말로 순도 98% 이상의 $Pb_2O(223.2\text{ g})$, $ZrO_2(40.1\text{ g})$, $TiO_2(26.0\text{ g})$, $NiO(9.6\text{ g})$ 및 $Nb_2O_5(31.0\text{ g})$ 을 나일론 자아에서 지르코니아 불과 함께 24시간 동안 에탄올을 사용하여 습식 혼합하였다. 상기 습식 혼합하여 분쇄한 혼합물을 건조시킨 후 $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 3 시간 동안 하소하여 $0.65PZ_{1-x}T_x-0.35PNN$ 조성의 상을 합성하여 제1분말을 제조하였다. 상기 제1분말에 각각 1, 2, 3, 4 및 5 몰%의 CuO 를 첨가 후 48 시간 동안 알코올을 사용하여 습식혼합하고 건조하여 제2분말을 제조하였다. 상기 제2분말을 직경 16 mm, 높이 1.2 mm인 실린더 형상의 성형체로 가압 성형하였다. 그런 다음, 성형된 제2분말을 $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 4 시간 동안 소결하였다. 상기 제2분말을 성형하고 소결하여 본 발명에 따른 압전체를 각각 형성하였다.

[0051] 상기 소결공정을 거친 시료를 연마하고, 전극물질을 도포한 후에 실리콘 오일 속 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 4 kV/mm DC 바이어를 1시간 동안 제공한 후 24 시간 지난 후에 상기 압전체의 특성을 측정하였고 결과를 도 3에 나타내었다.

[0052] **실시예 2**

[0053] 성형된 제2분말을 $875\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 4 시간 동안 소결한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 제조하였고 제조된 압전체의 특성을 측정하였고 결과를 도 3에 나타내었다.

[0054] **실시예 3**

[0055] 성형된 제2분말을 $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 4 시간 동안 소결한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 제조하였고 제조된 압전체의 특성을 측정하였고 결과를 도 3 및 도 4에 나타내었다.

[0056] **실시예 4**

[0057] 성형된 제2분말을 $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 4 시간 동안 소결한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 제조하였고 제조된 압전체의 특성을 측정하였고 결과를 도 3에 나타내었다.

[0058] **비교예 1**

[0059] 성형된 제2분말을 $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 4 시간 동안 소결한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 제조하였고 제조된 압전체의 특성을 측정하였고 결과를 도 3에 나타내었다.

[0060] **비교예 2**

[0061] $NiO\ 8.7\text{ g}$ 을 첨가하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 제조하였고, 그 결과 실시예 1로부터 제조된 압전체와 달리 비교예 2는 $Pb_2Nb_2O_7$ 및 NiO 의 이차상이 발생한 것을 확인하였다.

[0062] **조성분석**

[0063] CuO 가 첨가되지 않은 $0.65PZ_{1-x}T_x-0.35PNN$ 의 x 의 변화량(Zr/Ti 비율 변화량)에 상기 압전체의 특성이 변화가능하여 상기 압전체 조성의 변화에 따라 변화되는 압전 특성을 관찰하기 위해 조성 분석을 실시하였다.

[0064] 도 2는 압전체의 제조방법에 있어서, CuO 가 첨가되지 않고 $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 소결한 경우의 Zr/Ti 비율 변화량에 따

른 압전 특성 변화를 도시한 도면이다.

- [0065] 도 2를 살펴보면, 본 발명에 따른 압전체의 제조방법과 달리 CuO가 첨가되지 않고 1200 °C에서 소결한 경우의 Zr/Ti 비율 변화량에 따른 상대밀도를 도시한 도면으로서, Zr/Ti 비율에 관계없이 모두 95% 이상의 높은 값을 나타내었다.
- [0066] 상기 상대밀도는 시편의 소결 유무를 판단하는 척도로 이용될 수 있으며, 1200 °C에서 소결한 경우 Zr/Ti 비율에 관계없이 모두 소결이 잘된 것으로 판단할 수 있다. 따라서 이후 Zr/Ti 비율 변화에 따라 발생하는 압전 특성의 변화는 소결 정도의 변화가 아닌 구조 변화에 따른 것임을 확인할 수 있다.
- [0067] 도 2는 본 발명에 따른 압전체의 제조방법과 달리 CuO를 첨가하지 않고 1200 °C에서 소결한 경우의 압전전하상수(d_{33}), k_p , 상대 유전율, 유전 손실, 그리고 Q_m 을 나타내었다.
- [0068] Ti의 비율이 0.58일 경우에 Q_m 을 제외한 모든 값들은 최대를 나타내었고 Q_m 은 최소를 나타내었다. 일반적으로 Zr/Ti비율 변화에 따라 능방정에서 정방정으로 구조의 변화가 나타난다. 따라서 약 0.58의 Ti 비율인 경우 정방정과 정방정의 상 공존이 일어났음을 확인할 수 있고 그에 따라 압전 특성이 향상된 것으로 판단된다. 그러나, 1200 °C의 온도로 소결하였을 경우, PbO가 급격히 휘발함을 확인하였다.
- [0069] 도 3은 실시예 1 내지 4 및 비교예 1의 CuO 첨가량 및 소결온도에 따른 압전 특성 변화를 도시한 도면이다.
- [0070] 도 3을 참조하면 650 °C에서 소결한 시편의 경우(비교예 1)는 소결 온도가 부족하여 상대 밀도가 매우 낮게 측정되었고 그에 따라 압전 및 유전 특성이 매우 낮은 것을 확인할 수 있었다. 그러나 850 °C 이상에서 소결한 시편의 경우(실시예 1 내지 4) CuO가 첨가됨에 따라 상대 밀도가 상승하여 1 몰% 이상의 CuO가 첨가되면 모든 시편이 약 98% 이상의 상대 밀도를 가지게 된다. 이는 CuO첨가에 따른 액상 형성 때문에 액상 소결이 일어나 시편의 치밀화가 일어났기 때문으로 판단된다.
- [0071] 도 3에서 나타난 압전 특성은 650 °C에서 소결한 시편의 경우(비교예 1) 매우 낮은 것을 확인할 수 있고 이는 낮은 상대 밀도로 미루어 보아 상기 온도에서 소결도가 낮은 것에 기인한 것임을 알 수 있다. 그 이상의 소결 온도에서는 1 몰% 정도까지의 CuO 첨가에 따라 압전 특성이 증가하여 그 이후로 포화되는 것을 알 수 있다. 이는 소결도의 증가와 증가한 입도 사이즈를 가지는 미세구조 때문이다. 따라서, 도 3을 참조하면 1 몰% 이상의 CuO가 첨가된 시편의 경우 900 °C의 낮은 온도 소결(실시예 3)에도 $d_{33}=620\text{pC/N}$, $k_p=0.64$, 상대 유전율=3750의 높은 압전 특성을 나타내었고, 그 외에 CuO를 첨가한 경우, 도 1000 °C 이하의 낮은 온도 소결에도 압전상수, 전기기계 결합계수, 유전상수의 값이 높게 나타나 높은 압전 특성이 나타남을 확인하였다.
- [0072] 상기 압전 특성에서, 종전에 특정한 첨가제를 사용하지 않고 일반적인 소결 방법에 의해 제조된 PNN 계열 압전 세라믹스의 경우 소결 온도 1200 °C 정도의 고온에서 소결이 가능하나, 이 온도에서는 PbO의 휘발에 따른 조성의 불균일이 나타나 많은 재현의 어려움을 가지고 있다. 또한 휘발에 따른 공정상의 환경 문제도 나타난다. 추가적으로 높은 소결온도 때문에 적층 공정에 적용이 어려운 것도 큰 문제이다. 본 발명에 따른 압전체의 제조방법에 따라 제조된 압전체 조성물(실시예 3)은 900°C의 저온에서 소결이 가능하며, 저온 소결된 시편에서도 압전상수가 620pC/N 정도로 나타나, 특성의 저하가 나타나지 않음을 알 수 있다. 일반적으로 소결온도가 900°C 이하인 압전체 조성물을 멀티 레이어로 제작하면, Ag전극의 사용가능 및 적층 시 구조의 안정성을 가지므로 본 발명에 따른 압전체는 실제 압전 장치에 다양한 응용 가능성을 갖는다.
- [0073] 도 4는 실시예 3의 후 열처리 온도에 따른 압전 특성 변화를 도시한 그래프이다.
- [0074] 도 4를 참조하면, 상기 조성 중 가장 좋은 압전 특성을 나타낸 900 °C에서 소결한 $0.65\text{PZ}_{0.42}\text{T}_{0.58}-0.35\text{PNN} + x \text{ mol\% CuO}$ 조성(x 는 1-5)(실시예 3)의 경우 200 °C 까지도 $d_{33}=500 \text{ pC/N}$ 의 높은 값을 유지하는 것을 알 수 있다. 이는 본 조성의 입방정으로 상 전이 온도가 약 200 °C에 걸쳐져 있기 때문이다. 즉 본 조성은 200 °C까지의 온도 범위에서도 압전 특성의 큰 변화 없이 사용할 수 있는 것으로 기대된다.
- [0075] 일반적으로 적층 공정 및 소자 제작 공정에 있어서 공정 온도는 약 160 °C까지 올라가기 때문에 200 °C 이하에서 특성 변화에 대한 평가는 필수적이다. 본 발명에서는 PNN의 함량을 줄임으로써 기존의 낮은 상 전이 온도를 상승시킴으로써 상기 특성 변화를 안정적으로 하였다.
- [0076] 도 5는 본 발명에 따른 압전체의 제조방법에 의해 제조된 압전체의 전극과의 반응성 정도를 나타낸다.
- [0077] 도 5의 전극과의 XRD패턴을 참조하면, 전극과 세라믹으로 판단되는 피크 외에 다른 이차상이 발견되지 않았다.

이로 미루어 보아 900 ℃의 온도에서 Ag전극과 동시 소성 시 세라믹과 전극사이에 추가적인 반응이 일어나지 않는 것을 알 수 있다. 또한 동시 소성 후 실시한 EDX line scan 에서도 전극과 세라믹의 계면이 깔끔하게 형성되었으며, 전극 원소와 세라믹 원소간의 확산도 전혀 없음을 알 수 있다. 따라서 본 발명에서 언급한 조성은 900 ℃에서 Ag전극을 사용하였을 경우 충분히 적층 공정에 적용할 수 있음을 알 수 있다.

[0078] 상기에서 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 압전체의 제조방법은 NiO의 함량을 과량을 사용하여 2단계의 하소화 과정을 1단계로 줄이고 산화물을 첨가함으로써 소결온도를 700-1000 ℃의 저온에서 소결가능하도록 함으로써 반응시 이차상이 나타나지 않으면서도 저온에서도 소결가능하여 PbO의 휘발물질이 휘발되지 않음을 확인하였다.

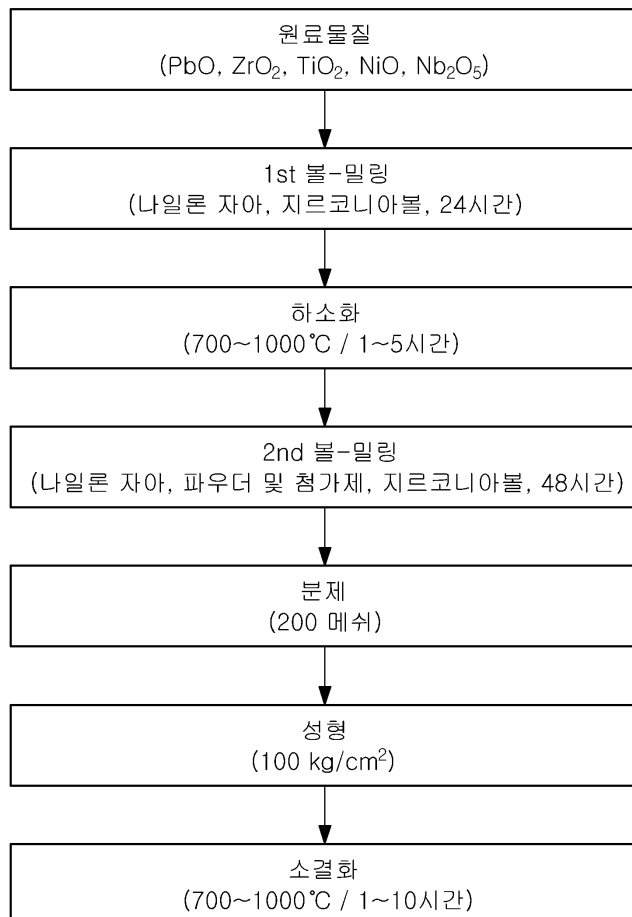
[0079] 또한, 본 발명에 따른 압전체의 제조방법에 따라 제조된 압전체는 900 ℃에서 Ag전극을 사용하였을 경우 충분히 적층 공정에 적용가능함을 확인하여 압전성이 높고, 유전율이 높아 우수한 압전 및 유전특성을 갖는 압전변압기, 초음파진동자, 전기기계 초음파 트랜듀서, 초음파 모터 및 액츄에이터, 필터 및 레조네이터에 응용가능함을 확인하였다.

[0080] 따라서, 실시예 1 내지 4로부터 얻어진 압전체는 비교예 1 및 2로부터 얻어진 압전체보다 압전 및 유전 특성이 매우 우수함을 확인하였다.

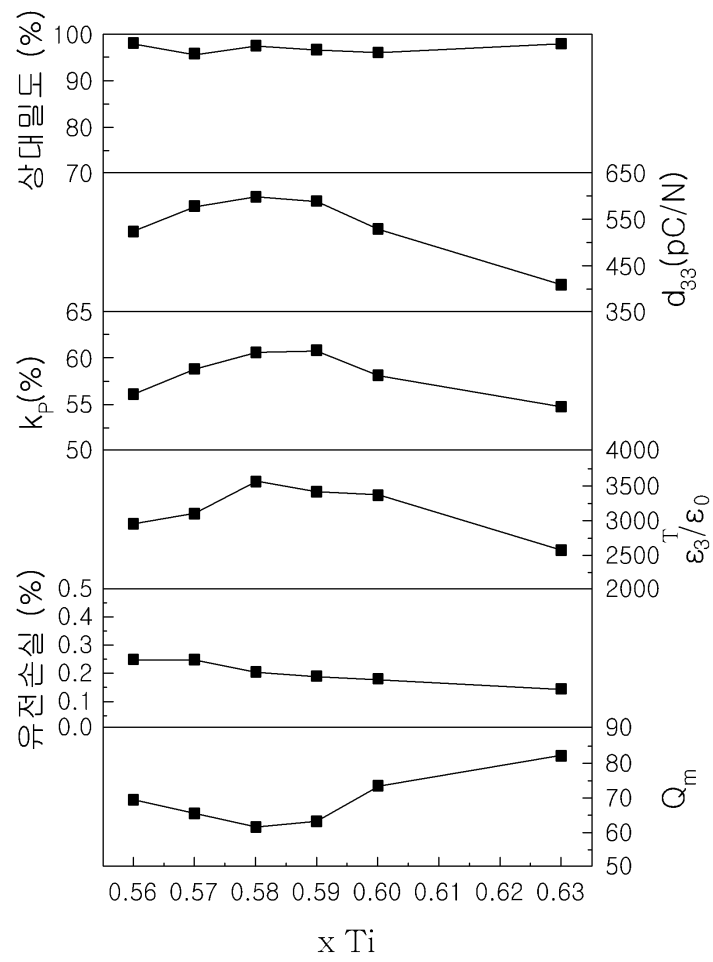
[0081] 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시예들을 참조하면 명확해질 것이다. 그러나 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 것이며, 단지 본 실시예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이며, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다. 명세서 전체에 걸쳐 동일 참조 부호는 동일 구성요소를 지칭한다.

도면

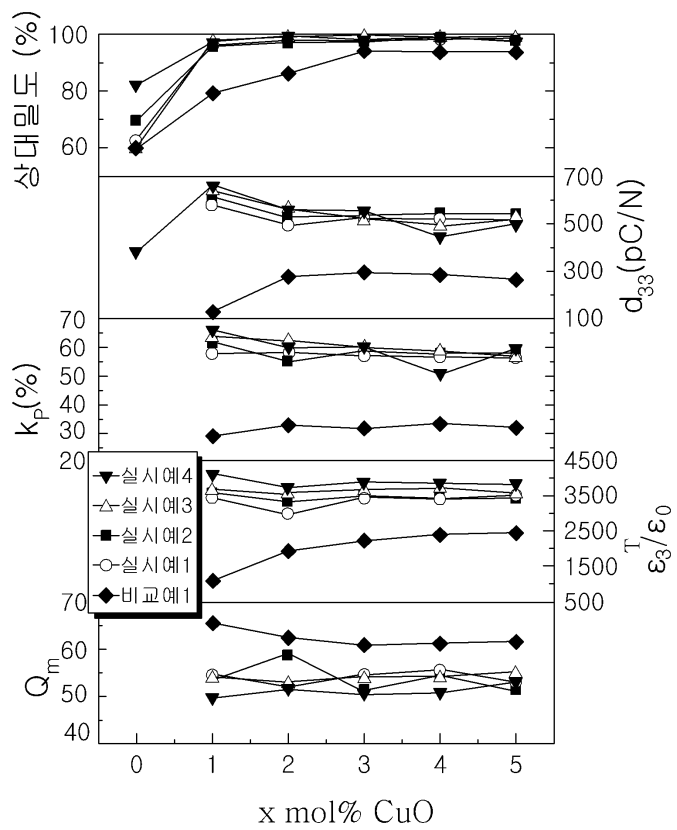
도면1



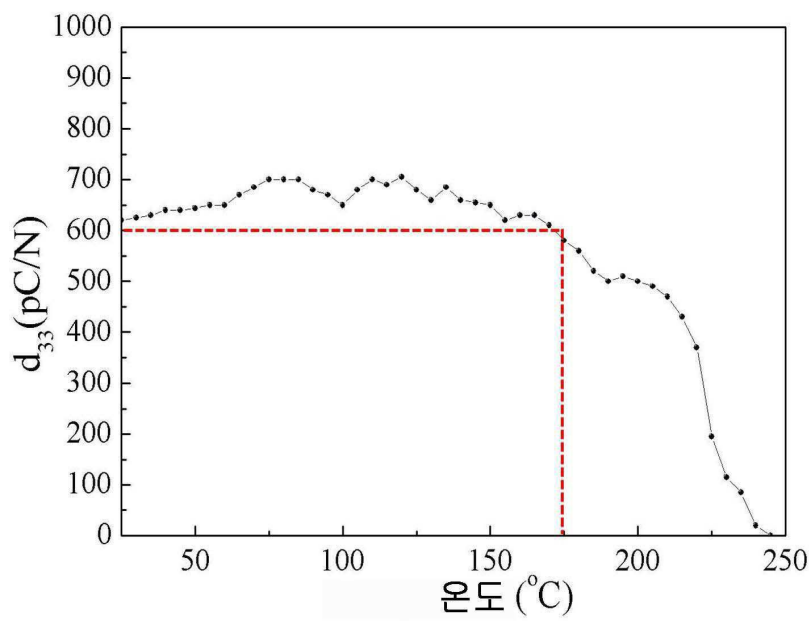
도면2



도면3



도면4



도면5

