



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0129389
(43) 공개일자 2015년11월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C04B 35/475 (2006.01) C04B 35/48 (2006.01)

C04B 35/49 (2006.01) H01L 41/187 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-0056293

(22) 출원일자 2014년05월12일

심사청구일자 2014년05월12일

(71) 출원인

울산대학교 산학협력단

울산광역시 남구 대학로 93

(72) 발명자

이재신

울산광역시 울주군 범서읍 장검길 123, 102-1202호 (문수마을 동문굿모닝힐아파트)

김일원

울산광역시 남구 북부순환도로 35, 104동 2005호 (무거동, 무거워브자이아파트)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인다나

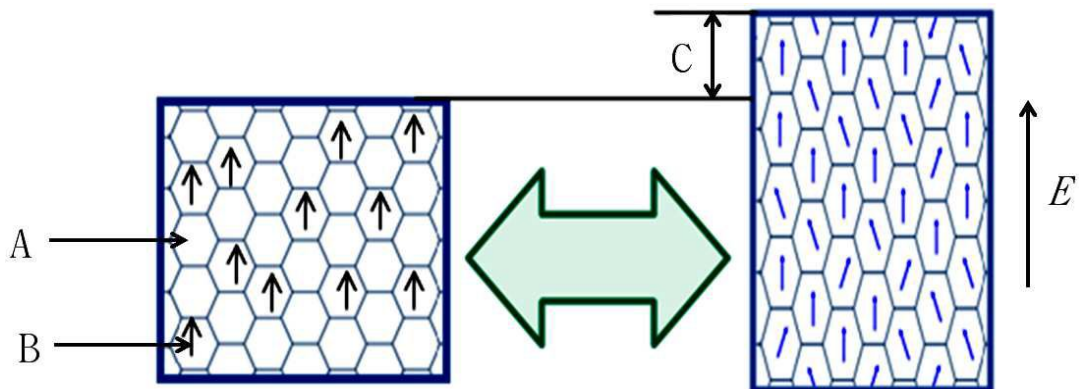
전체 청구항 수 : 총 14 항

(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, 매질 역할을 수행하는 완화형 강유전체에 강유전체 입자가 분산된 구조를 가짐으로써 4 kV/mm 이하의 낮은 전계 조건에서도 전계유기 변형률이 우수하므로, 압전 소재가 사용되는 다양한 분야의 압전 응용 소자에 유용하게 사용될 수 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

안창원

울산광역시 중구 남외3길 33, 102동 104호 (남외동, 남외푸르지오1차아파트)

강진규

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

홍창효

울산광역시 남구 대암로129번길 11-6 (야음동)

이현영

울산광역시 울주군 범서읍 장검길 123, 102동 1202호 (문수마을 동문굿모닝힐아파트)

딘치헌

울산광역시 남구 대학로 93 목련학사 1008호

허대준

울산광역시 남구 어은로22번길 15

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 G01201311010111

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 한국산업기술평가원

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

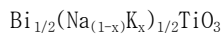
비스무스(Bi)계 완화형 강유전체를 매질로 하여 비스무스(Bi)계 강유전체 입자가 분산된 구조를 갖는 무연 압전 세라믹 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서,

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

[화학식 1]



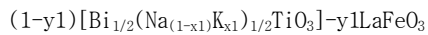
상기 화학식 1에 있어서, x는 0.16-0.22이다.

청구항 3

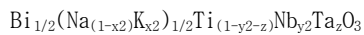
제1항에 있어서,

비스무스(Bi)계 완화형 강유전체는, 하기 화학식 2 및 화학식 3으로 나타내는 화합물 중 어느 하나 이상인 것을 특징으로 하는 무연 압전 세라믹 조성물:

[화학식 2]



[화학식 3]



상기 화학식 2 및 화학식 3에 있어서,

x1 및 x2는 서로 독립적으로 0.16-0.25이고; 및

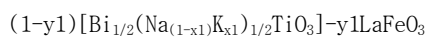
y1 및 y2+z는 서로 독립적으로 0.018-0.035이다.

청구항 4

제1항에 있어서,

강유전체는, 하기 화학식 2로 나타내는 완화형 강유전체 100 부피부에 대하여 5 내지 55 부피부로 포함되는 무연 압전 세라믹 조성물:

[화학식 2]



상기 화학식 2에 있어서,

x1은 0.16-0.25이고; 및

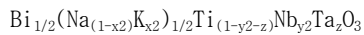
y1은 0.018-0.035이다.

청구항 5

제1항에 있어서,

강유전체는, 하기 화학식 3으로 나타내는 완화형 강유전체 100 부피부에 대하여 5 내지 15 부피부로 포함되는 무연 압전 세라믹 조성물:

[화학식 3]



상기 화학식 3에 있어서,

x2는 0.16-0.25이고; 및

y2+z는 0.018-0.035이다.

청구항 6

제1항에 있어서,

무연 압전 세라믹 조성물은,

4 kV/mm 이하의 구동 전계에서 전계유기 변형률($S_{\text{max}}/E_{\text{max}}$) 평가 시,

하기 수학적 1의 조건을 만족하는 무연 압전 세라믹 조성물:

[수학적 1]

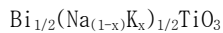
$$S_{\text{max}}/E_{\text{max}} \geq 250$$

여기서, $S_{\text{max}}/E_{\text{max}}$ 는 무연 압전 세라믹 조성물의 전계유기 변형률이고, 단위는 pm/V이다.

청구항 7

완화형 강유전체 및 하기 화학식 1로 나타내는 강유전체를 혼합하여 성형하는 단계를 포함하는 무연 압전 세라믹 조성물의 제조방법:

[화학식 1]



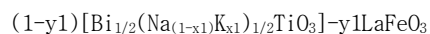
상기 화학식 1에 있어서, x는 0.16-0.22이다.

청구항 8

제7항에 있어서,

강유전체는, 하기 화학식 2로 나타내는 완화형 강유전체 100 부피부에 대하여 5 내지 55 부피부로 혼합되는 것을 특징으로 하는 무연 압전 세라믹 조성물의 제조방법:

[화학식 2]



상기 화학식 2에 있어서,

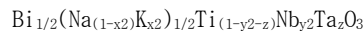
x1은 0.16-0.25이고; 및
y1은 0.018-0.035이다.

청구항 9

제7항에 있어서,

강유전체는, 하기 화학식 3으로 나타내는 완화형 강유전체 100 부피부에 대하여 5 내지 15 부피부로 혼합되는 것을 특징으로 하는 무연 압전 세라믹 조성물의 제조방법:

[화학식 3]



상기 화학식 3에 있어서,

x2는 0.16-0.25이고; 및
y2+z는 0.018-0.035이다.

청구항 10

제7항에 있어서,

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 제조되는 것을 특징으로 하는 무연 압전 세라믹 조성물의 제조방법.

청구항 11

제10항에 있어서,

금속 산화물 혼합분말은 La_2O_3 와 Fe_2O_3 의 혼합분말 또는 Ta_2O_5 와 Nb_2O_5 의 혼합분말인 것을 특징으로 하는 무연 압전 세라믹 조성물의 제조방법.

청구항 12

제7항에 있어서,

화학식 1로 나타내는 강유전체는,

Bi_2O_3 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 및 TiO_2 를 각각 칭량하고, 습식 혼합하여 밀링하는 단계;

밀링된 혼합물을 하소하는 단계를 포함하는 방법에 의해 제조되는 것을 특징으로 하는 무연 압전 세라믹 조성물의 제조방법.

청구항 13

제12항에 있어서,

하소하는 단계 이후에,

NaCl을 하소된 혼합물과 혼합하여 밀링하는 단계;

밀링된 혼합물을 소결하는 단계; 및

소결된 생성물을 물에 용해시켜 NaCl을 제거하는 단계를 더 포함하는 무연 압전 세라믹 조성물의 제조방법.

청구항 14

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, 보다 구체적으로 매질 역할을 수행하는 완화형 강유전체에 강유전체 입자가 분산된 구조를 가짐으로써, 낮은 전계에서도 우수한 전계유기 변형률을 나타내는 무연 압전 세라믹 조성물 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

일반적으로 압전 세라믹은 전자산업과 메카트로닉스 분야에서 중요한 역할을 하며, 초음파 송수신용, 비파괴용 초음파 트랜스듀스, 어군 탐지기, 광세트, 광변조기 컬러필터, 연소가스 조정용 액추에이터를 비롯한 특수용 압전체에 이용된다

[0003]

상기 압전 세라믹에 있어서, $Pb(Zr,Ti)O_3$ (이하, 'PZT'라고 함) 세라믹 소재는 압전 특성이 우수하고 가격이 저렴하면서 제조 공정기술이 잘 알려져 있는 압전 재료로서 많은 응용분야에서 이용되고 있다. 그러나, 현재 사용하고 있는 대부분의 세라믹 소재들은 $1000^\circ C$ 이상에서 PbO 가 급격히 휘발함으로 인해 생기는 조성의 변동을 방지하기 위해 과잉으로 PbO 를 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, PZT계 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.

[0004]

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.

[0005]

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 절연과파전압(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 , $SrCO_3$, $BaZrO_3$, $CaZrO_3$ 등을 첨가 및 치환시키는 화학적 개량에 대한 많은 연구가 수행되고 있다(특허문헌 1 및 2). 그러나, 지금까지 연구된 무연 압전 세라믹스들은 도 2에 나타낸 바와 같이, 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

[0007] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 제10-2011-0038600호;
(특허문헌 0002) 대한민국 공개특허 제10-2013-0047875호.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명의 목적은 PZT계 압전 소재들을 대체할 수 있는 친환경적이고, 낮은 전계에서도 높은 변형률을 나타내는 무연 압전 세라믹을 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 이용하여 제조되는 압전 응용 소자를 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

[0011] 상기 목적을 달성하기 위하여,

[0012] 본 발명은 하나의 실시예에서, 비스무스(Bi)계 완화형 강유전체; 및

[0013] 비스무스(Bi)계 완화형 강유전체를 매질로 하여 비스무스(Bi)계 강유전체 입자가 분산된 구조를 갖는 무연 압전 세라믹 조성물을 제공한다.

[0014] 또한, 본 발명은 하나의 실시예에서,

[0015] 완화형 강유전체 및 하기 화학식 1로 나타내는 강유전체를 혼합하여 성형하는 단계를 포함하는 상기 무연 압전 세라믹 조성물의 제조방법을 제공한다:

[0016] [화학식 1]

[0017] $\text{Bi}_{1/2}(\text{Na}_{(1-x)}\text{K}_x)_{1/2}\text{TiO}_3$

[0018] 상기 화학식 1에 있어서, x는 본 명세서에서 정의한 바와 같다.

[0019] 나아가, 본 발명은 하나의 실시예에서, 상기 무연 압전 세라믹 조성물을 이용하여 제조되는 압전 응용 소자를 제공한다.

발명의 효과

[0020] 본 발명에 따른 무연 압전 세라믹 조성물은, 납을 포함하지 않아 환경친화적일 뿐만 아니라, 매질 역할을 수행하는 완화형 강유전체에 강유전체 입자가 분산된 구조를 가짐으로써 4 kV/mm 이하의 낮은 전계조건에서도 전계유기 변형률이 우수하므로, 압전 소재가 사용되는 다양한 분야의 압전 응용 소자에 유용하게 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0021] 도 1은 본 발명에 따른 무연 압전 세라믹 조성물의 전계 인가 시의 전계유기 변형 원리를 나타내는 이미지이다: 여기서, A는 완화형 강유전체, B는 강유전체, C는 전계유기 변형률, E는 외부 전계(E)의 인가방향을 나타낸다;
- 도 2는 유연계 압전 소재와 무연의 비스무스(Bi)계 압전 소재의 전계유기 변형특성 곡선을 도시한 그래프이다;
- 도 3은 본 발명에 따른 하나의 실시예에서, 화학식 2로 나타내는 완화형 강유전체 $((1-y_1)[\text{Bi}_{1/2}(\text{Na}_{(1-x_1)}\text{K}_{x_1})_{1/2}\text{TiO}_3]-y_1\text{LaFeO}_3, x_1=0.22, y_1=0.02)$ 를 사용한 경우, 강유전체의 함량에 따른 단극성 전계유기 변형특성 곡선을 도시한 그래프이다: 여기서, A는 강유전체의 함량이 0%인 경우, B는 10%인 경우, C는 20%인 경우, D는 30%인 경우, E는 50%인 경우, F는 100%인 경우를 나타내며, 및 I는 구동 전계가 3 kV/mm인 경우, II는 4 kV/mm인 경우, III은 5 kV/mm인 경우, IV는 6 kV/mm인 경우를 나타낸다;
- 도 4는 본 발명에 따른 다른 하나의 실시예에서, 화학식 2로 나타내는 완화형 강유전체 $((1-y_1)[\text{Bi}_{1/2}(\text{Na}_{(1-x_1)}\text{K}_{x_1})_{1/2}\text{TiO}_3]-y_1\text{LaFeO}_3, x_1=0.22, y_1=0.03)$ 를 사용한 경우, 강유전체의 함량에 따른 단극성 전계유기 변형특성 곡선을 도시한 그래프이다: 여기서, A는 강유전체의 함량이 0%인 경우, B는 10%인 경우, C는 20%인 경우, D는 30%인 경우, E는 50%인 경우, F는 100%인 경우를 나타내며, 및 I는 구동 전계가 3 kV/mm인 경우, II는 4 kV/mm인 경우, III은 5 kV/mm인 경우, IV는 6 kV/mm인 경우를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0022] 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 상세한 설명에 상세하게 설명하고자 한다.
- [0023] 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.
- [0024] 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.
- [0025] 또한, 본 발명에서 첨부된 도면은 설명의 편의를 위하여 확대 또는 축소하여 도시된 것으로 이해되어야 한다.
- [0026] 이하, 본 발명에 대하여 도면을 참고하여 상세하게 설명하고, 도면 부호에 관계없이 동일하거나 대응하는 구성요소는 동일한 참조 번호를 부여하고 이에 대한 중복되는 설명은 생략하기로 한다.
- [0027] 본 발명은 무연 압전 세라믹 조성물 및 이의 제조방법에 관한 것이다.
- [0028] 일반적으로 압전 세라믹은 전자산업과 메카트로닉스 분야에서 중요한 역할을 하며, 초음파 송수신용, 비파괴용 초음파 트랜스듀스, 어군 탐지기, 광세트, 광변조기 컬러필터, 연소가스 조정용 액추에이터를 비롯한 특수용 압전체에 이용된다
- [0029] 상기 압전 세라믹에 있어서, 납을 포함하는 $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ (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.
- [0030] 최근까지 개발된 무연 압전 세라믹스 중에서 Bi계 무연 압전 세라믹스 재료는 크게 $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3(\text{BNT})$ 와 $(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3(\text{BKT})$ 가 있으며, 이들은 페로브스카이트(Perovskite) 구조를 가지며 우수한 압전 특성을 가진다. 그러나, 지금까지 연구된 무연 압전 세라믹스들은 5 kV/mm 이상의 높은 전계에서는 PZT계 압전 소재들 보다 높은 변형률을 나타내나, 실용적인 범위인 4 kV/mm 이하의 낮은 전계에서는 전계유기 변형률이 현저히 낮으므로, 실용화하기 위해서는 전기적 특성의 개선이 더 요구되고 있는 실정이다.

- [0031] 이에, 본 발명은 매질 역할을 수행하는 완화형 강유전체에 강유전체 입자가 분산된 구조를 갖는 무연 압전 세라믹 조성물 및 이의 제조방법을 제안한다.
- [0032] 본 발명에 따른 무연 압전 세라믹 조성물은 납을 포함하지 않아 환경친화적일 뿐만 아니라, 매질 역할을 수행하는 완화형 강유전체에 강유전체 입자가 분산된 구조를 가짐으로써 4 kV/mm 이하의 낮은 전계조건에서도 전계유기 변형률이 우수하므로, 압전 소재가 사용되는 다양한 분야의 압전 응용 소자에 유용하게 사용될 수 있다.
- [0033] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.
- [0034] 본 발명은 하나의 실시예에서,
- [0035] 비스무스(Bi)계 완화형 강유전체를 매질로 하여 비스무스(Bi)계 강유전체 입자가 분산된 구조를 갖는 무연 압전 세라믹 조성물을 제공한다.
- [0036] 본 발명에 따른 상기 무연 압전 세라믹 조성물은 페로브스카이트 구조의 비스무스(Bi)계 완화형 강유전체를 매질로 하여, 상기 매질에 화학식 1로 나타내는 강유전체가 분산된 구조를 가질 수 있다.
- [0037] 일반적으로 무연계 압전소재는 낮은 전계에서 전계유기 변형률이 낮은 문제가 있다. 그러나, 본 발명에 따른 무연 압전 세라믹 조성물은 도 1에 나타난 바와 같이, 완화형 강유전체에 강유전체가 분산된 형태의 구조를 가짐으로써, 낮은 전계에서도 우수한 전계유기 변형률을 가질 수 있다. 보다 구체적으로, 본 발명에 따른 무연 압전 세라믹 조성물에 낮은 전계가 인가될 경우, 완화형 강유전체 내에 분산되어 있던 화학식 1로 나타내는 강유전체가, 완화형 강유전체를 강유전체로 상전이하도록 유도하므로, 낮은 전계유기 변형률을 향상시킬 수 있다.
- [0038] 이때, 본 발명에 따른 상기 비스무스(Bi)계 완화형 강유전체는 하기 화학식 1로 나타내는 화합물일 수 있다:
- [0039] [화학식 1]
- [0040] $\text{Bi}_{1/2}(\text{Na}_{(1-x)}\text{K}_x)_{1/2}\text{TiO}_3$
- [0041] 상기 화학식 1에 있어서, x는 0.16-0.22이다.
- [0042] 또한, 본 발명에 따른 상기 비스무스(Bi)계 완화형 강유전체는, 하기 화학식 2 및 화학식 3으로 나타내는 화합물 중 어느 하나 이상일 수 있다:
- [0043] [화학식 2]
- [0044] $(1-y)\text{[Bi}_{1/2}(\text{Na}_{(1-x1)}\text{K}_{x1})_{1/2}\text{TiO}_3]-y\text{LaFeO}_3$
- [0045] [화학식 3]
- [0046] $\text{Bi}_{1/2}(\text{Na}_{(1-x2)}\text{K}_{x2})_{1/2}\text{Ti}_{(1-y2-z)}\text{Nb}_{y2}\text{Ta}_{z}\text{O}_3$
- [0047] 상기 화학식 2 및 화학식 3에 있어서,
- [0048] x1 및 x2는 서로 독립적으로 0.16-0.25이고; 및
- [0049] y1 및 y2+z는 서로 독립적으로 0.018-0.035이다.
- [0050] 또한, 본 발명에 따른 무연 압전 세라믹 조성물은 화학식 2로 나타내는 완화형 강유전체를 포함하는 경우, 화학식 1로 나타내는 강유전체를 완화형 강유전체 100 부피부에 대하여 5 내지 55 부피부로 포함할 수 있다. 또한, 화학식 3으로 나타내는 완화형 강유전체를 포함하는 경우에는, 화학식 1로 나타내는 강유전체를 완화형 강유전

체 100 부피부에 대하여 5 내지 15 부피부로 포함할 수 있다.

[0051] 본 발명에 따른 무연 압전 세라믹 조성물은 상기 범위 내에서 저전계 변형성이 저하되거나, 고전계에서의 최대 변형률이 감소하는 것을 방지하며, 4 kV/mm 이하의 낮은 구동 전계에서의 전계유기 변형률을 극대화 할 수 있다.

[0052] 나아가, 본 발명에 따른 무연 압전 세라믹 조성물은,

[0053] 4 kV/mm 이하의 구동 전계에서 전계유기 변형률($S_{\max}/E_{\max}$) 평가 시,

[0054] 하기 수학적 1의 조건을 만족시킬 수 있다:

[0055] [수학적 1]

[0056] $S_{\max}/E_{\max} \geq 250$

[0057] 여기서, $S_{\max}/E_{\max}$ 는 무연 압전 세라믹 조성물의 전계유기 변형률이고, 단위는 pm/V이다.

[0058] 본 발명에 따른 하나의 실시예에서, 본 발명에 따른 무연 압전 세라믹 조성물의 전계유기 변형률을 평가하였다. 그 결과, 본 발명에 따른 무연 압전 세라믹 조성물은 4 kV/mm 이하의 낮은 전계에서도 전계유기 변형률이 우수한 것을 알 수 있다.

[0059] 구체적으로, 본 발명에 따른 무연 압전 세라믹 조성물은 4 kV/mm를 초과하는 구동 전계에서 뿐만 아니라, 실용 조건인 4 kV/mm 이하의 구동 전계에서도 실용 조건인 250 pm/V 이상의 전계유기 변형률을 갖는 것으로 확인되었다. 이로부터 본 발명에 따른 무연 압전 세라믹 조성물은 매질 역할을 수행하는 화학식 2 또는 화학식 3으로 나타내는 완화형 강유전체 및 이에 분산되는 화학식 1로 나타내는 강유전체 입자를 포함함으로써, 실용 조건 내에서 우수한 전계유기 변형률을 가지므로 실용화가 가능하다는 것을 알 수 있다(실험예 1 참조).

[0060] 또한, 본 발명은 하나의 실시예에서,

[0061] 완화형 강유전체 및 하기 화학식 1로 나타내는 강유전체를 혼합하여 성형하는 단계를 포함하는 무연 압전 세라믹 조성물의 제조방법을 제공한다:

[0062] [화학식 1]

[0063] $\text{Bi}_{1/2}(\text{Na}_{(1-x)}\text{K}_x)_{1/2}\text{TiO}_3$

[0064] 상기 화학식 1에 있어서, x는 상기에서 정의한 바와 같다.

[0065] 본 발명에 따른 상기 무연 압전 세라믹 조성물의 제조방법은 완화형 강유전체와 화학식 1로 나타내는 강유전체를 혼합하여 완화형 강유전체에 강유전체가 분산된 형태의 혼합물을 제조하고, 얻어진 혼합물에 바인더를 첨가하여 성형하는 단계를 포함하여 수행될 수 있다.

[0066] 보다 구체적으로, 본 발명에 따른 상기 제조방법은 완화형 강유전체에 강유전체 입자가 분산된 구조의 무연 압전 세라믹 조성물을 제조하기 위하여 화학식 2로 나타내는 완화형 강유전체와 화학식 1로 나타내는 강유전체; 또는 화학식 3으로 나타내는 완화형 강유전체와 화학식 1로 나타내는 강유전체를 균일하게 혼합하고, 얻어진 혼합물에 폴리비닐 알코올(polyvinyl alcohol, PVA), 폴리비닐 부티랄(polyvinyl butyral, PVB), 폴리에틸렌 글리콜(polyethylene glycol, PEG) 등의 바인더를 혼합하여 성형한 후, 성형된 혼합물을 소결시켜 무연 압전 세라믹 조성물을 제조할 수 있다.

[0067] 이때, 상기 소결은 완화형 강유전체 매질에 강유전체가 분산된 구조의 변형이 발생되지 않는 조건이라면 특별히 제한하는 것은 아니나, 구체적으로 예를 들면, 1100 내지 1250℃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.

- [0068] 본 발명에 따른 완화형 강유전체는,
- [0069] Bi_2O_3 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 및 TiO_2 와 금속 산화물 혼합분말을 각각 칭량하고, 습식 혼합하여 밀링하는 단계; 및
- [0070] 밀링된 혼합물을 하소하는 단계를 포함하는 방법에 의해 제조될 수 있다.
- [0071] 보다 구체적으로, 상기 완화형 강유전체는 화학식 2 또는 화학식 3의 구성에 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.
- [0072] 이때, 상기 완화형 강유전체의 제조방법에 있어서, 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.
- [0073] 또한, 상기 금속 산화물은 혼합분말은 La_2O_3 와 Fe_2O_3 의 혼합분말 또는 Ta_2O_5 와 Nb_2O_5 의 혼합분말일 수 있다. 상기 금속 산화물로서 La_2O_3 와 Fe_2O_3 의 혼합분말을 사용하는 경우, 화학식 2로 나타내는 완화형 강유전체를 제조할 수 있으며, Ta_2O_5 와 Nb_2O_5 의 혼합분말을 사용하는 경우에는 화학식 3으로 나타내는 완화형 강유전체를 제조할 수 있다.
- [0074] 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.
- [0075] 또한, 상기 완화형 강유전체를 제조방법은 밀링된 혼합물을 하소하는 단계 이전에 밀링된 혼합물을 80 내지 90℃에서 건조시키는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0076] 본 발명에 따른 화학식 1로 나타내는 강유전체는,
- [0077] Bi_2O_3 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 및 TiO_2 를 각각 칭량하고, 습식 혼합하여 밀링하는 단계; 및
- [0078] 밀링된 혼합물을 하소하는 단계를 포함하는 제조방법에 의해 제조될 수 있다.
- [0079] 보다 구체적으로, 상기 강유전체는 화학식 1 구성에 따라 Bi_2O_3 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 및 TiO_2 를 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.
- [0080] 이때, 상기 강유전체의 제조방법에 있어서, 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.
- [0081] 또한, 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.
- [0082] 나아가, 상기 강유전체를 제조하는 방법은,
- [0083] 하소하는 단계 이후에,
- [0084] NaCl 을 하소된 혼합물과 혼합하여 밀링하는 단계;
- [0085] 밀링된 혼합물을 소결하는 단계; 및

- [0086] 소결된 생성물을 물에 용해시켜 NaCl을 제거하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0087] 보다 구체적으로, 상기 단계는 하소된 혼합물을 98.0 내지 99.999% 순도의 NaCl을 혼합하여 밀링하고, 이를 약 80 내지 90℃에서 건조시킨 다음, 1000 내지 1200℃에서 소결할 수 있다. 그 후, 소결된 생성물을 60 내지 70℃의 온도에서 1일에 약 3 L의 물을 가하고 4일간 방치하여 NaCl이 제거된 강유전체를 얻을 수 있다.
- [0088] 본 발명에 따른 상기 강유전체를 제조하는 방법은, 하소된 혼합물을 NaCl과 혼합하여 소결시킴으로써 유전체의 입자를 성장시킬 수 있으며, 상기 유전체 입자는 하소된 혼합물과 혼합되는 NaCl의 사용량과 함께 소결시간에 의존하여 그 입도를 조절할 수 있다.
- [0089] 이때, 상기 NaCl은, 그 형태를 특별히 제한하는 것은 아니나, 구체적으로 분말 형태의 것을 사용할 수 있다. 또한, 상기 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.
- [0090] 한편, 무연 압전 세라믹 조성물의 제조방법에 있어서, 본 발명에 따른 강유전체는, 하기 화학식 2로 나타내는 완화형 강유전체 100 부피부에 대하여 5 내지 55 부피부로 혼합될 수 있고, 하기 화학식 3으로 나타내는 완화형 강유전체 분말 100 부피부에 대하여 5 내지 15 부피부로 혼합될 수 있다:
- [화학식 2]
- [0092] $(1-y_1)[Bi_{1/2}(Na_{(1-x_1)}K_{x_1})_{1/2}TiO_3]-y_1LaFeO_3$
- [화학식 3]
- [0094] $Bi_{1/2}(Na_{(1-x_2)}K_{x_2})_{1/2}Ti_{(1-y_2-z)}Nb_{y_2}Ta_zO_3$
- [0095] 상기 화학식 2 및 화학식 3에 있어서, x_1 , x_2 , y_1 및 y_2+z 는 상기에서 정의한 바와 같다.
- [0096] 본 발명에 따른 무연 압전 세라믹 조성물은 상기 범위 내에서 무연 압전 세라믹 조성물에 대한 4 kV/mm 이하의 낮은 구동 전계에서의 전계유기 변형률을 극대화 할 수 있다.
- [0097] 나아가, 본 발명은 하나의 실시예에서, 상기 무연 압전 세라믹 조성물을 이용하여 제조되는 압전체; 및
- [0098] 상기 압전체에 접촉되어 지지되는 적어도 한 쌍의 전극으로 구성되는 압전 응용 소자를 제공한다.
- [0099] 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.
- [0100] 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, 본 발명에 따른 상기 압전 응용 소자는 2 이상의 압전체가 라미네이트된 형상을 가질 수도 있다.
- [0101] 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.
- [0102] 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.

[0103] 또한, 상기 전극의 형성 공정은 당업계에서 일반적으로 사용되는 방법으로 수행될 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 전극 각각은 임의의 소망하는 압전체 표면에 도전성 페이스트를 도포하고 상기 도전성 페이스트를 소부함으로써 형성할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0104] 본 발명에 따른 상기 압전 응용 소자는 비스무스 계통의 무연 압전 세라믹 조성물을 사용함으로써, 낮은 전계조건에서도 우수한 전계유기 변형률을 가지므로, 다양한 분야에 적용할 수 있다. 적용 가능한 분야로는 우리의 생활과 밀접하게 관련되어 있는 휴대폰, 자동차, TV 디스플레이 등에서부터 물론 각종 의료기기들의 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.

[0105] 이하, 본 발명을 실시예 및 실험예에 의해 보다 상세히 설명한다.

[0106] 단, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예 및 실험예에 한정되는 것은 아니다.

[0107] **제조예 1. 강유전체인 $\text{Bi}_{1/2}(\text{Na}_{(1-x)}\text{K}_x)_{1/2}\text{TiO}_3$ 분말의 제조**

[0108] 본 발명에 따른 강유전체인 $\text{Bi}_{1/2}(\text{Na}_{(1-x)}\text{K}_x)_{1/2}\text{TiO}_3$ 을 고상반응법(solid-state process)으로 제조하였다. 먼저, $\text{Bi}_{1/2}(\text{Na}_{(1-x)}\text{K}_x)_{1/2}\text{TiO}_3$ 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 혼합하였다. 그 후, 반죽 형태의 혼합물을 80 내지 90℃에서 건조시키고, 고상 화학반응을 유도하기 위하여, 건조된 혼합물을 약 850℃에서 2시간 동안 하소하였다. 하소되어 얻어진 분말을 99.995% 순도의 NaCl 분말과 중량 대비 1:1로 혼합하여 밀링한 다음, 80 내지 90℃에서 재건조시켰다. 재건조된 분말은 입자를 성장시키기 위하여 1100℃까지 승온시켜 소결하였다. 소결된 분말로부터 NaCl을 제거하기 위하여, 60 내지 70℃의 온도에서 1일 약 3 L의 물에 용해시켜 4일간 방치한 후, 물을 제거하고, 100℃에서 건조하여 강유전체 분말을 제조하였다.

[0109] **제조예 2 및 3. 완화형 강유전체인 $(1-y_1)[\text{Bi}_{1/2}(\text{Na}_{(1-x_1)}\text{K}_{x_1})_{1/2}\text{TiO}_3]-y_1\text{LaFeO}_3$ 분말의 제조**

[0110] 본 발명에 따른 강유전체인 $(1-y_1)[\text{Bi}_{1/2}(\text{Na}_{(1-x_1)}\text{K}_{x_1})_{1/2}\text{TiO}_3]-y_1\text{LaFeO}_3$ 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_3 및 Fe_2O_3 의 분말을 하기 표 1에 나타난 조성을 갖도록 각각 칭량하고, 에탄올을 사용하여 24시간 동안 볼 밀링법으로 혼합한 후, 반죽 형태의 혼합물을 80 내지 90℃에서 건조시켰다. 그런 다음, 고상 화학반응을 유도하기 위하여, 건조된 혼합물을 약 850℃에서 2시간 동안 하소하여 $(1-y_1)[\text{Bi}_{1/2}(\text{Na}_{(1-x_1)}\text{K}_{x_1})_{1/2}\text{TiO}_3]-y_1\text{LaFeO}_3$ 의 완화형 강유전체 분말을 제조하였다.

표 1

	x1	y1	구조식
제조예 2	0.22	0.02	$(0.98)[\text{Bi}_{1/2}(\text{Na}_{(0.22)}\text{K}_{(0.78)})_{1/2}\text{TiO}_3]-(0.02)\text{LaFeO}_3$
제조예 3	0.22	0.03	$(0.97)[\text{Bi}_{1/2}(\text{Na}_{(0.22)}\text{K}_{(0.78)})_{1/2}\text{TiO}_3]-(0.03)\text{LaFeO}_3$

[0112] **제조예 4 및 5. 완화형 강유전체인 $\text{Bi}_{1/2}(\text{Na}_{(1-x_2)}\text{K}_{x_2})_{1/2}\text{Ti}_{(1-y_2-z)}\text{Nb}_y\text{Ta}_z\text{O}_3$ 의 제조**

[0113] 본 발명에 따른 강유전체인 $\text{Bi}_{1/2}(\text{Na}_{(1-x_2)}\text{K}_{x_2})_{1/2}\text{Ti}_{(1-y_2-z)}\text{Nb}_y\text{Ta}_z\text{O}_3$ 을 고상반응법(solid-state process)으로 제조하였다. 먼저, 공업용으로 통상적으로 사용되는 순도의 Bi_2O_3 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 , TiO_2 , Nb_2O_5 및 Ta_2O_5 의 분말을 하기 표 2에 나타난 조성을 갖도록 각각 칭량하고, 에탄올을 사용하여 24시간 동안 볼 밀링법으로 혼합한 후, 반죽 형태

의 혼합물을 80 내지 90℃에서 건조시켰다. 그런 다음, 고상 화학반응을 유도하기 위하여, 건조된 혼합물을 약 850℃에서 2시간 동안 하소하여 $\text{Bi}_{1/2}(\text{Na}_{(1-x)}\text{K}_x)_{1/2}\text{Ti}_{(1-y-z)}\text{Nb}_y\text{Ta}_z\text{O}_3$ 의 완화형 강유전체 분말을 제조하였다.

표 2

	x2	y2	z	구조식
제조예 4	0.18	0.03	0	$\text{Bi}_{1/2}(\text{Na}_{(0.18)}\text{K}_{0.82})_{1/2}\text{Ti}_{(1-y-z)}\text{Nb}_y\text{Ta}_z\text{O}_3$
제조예 5	0.18	0	0.025	$\text{Bi}_{1/2}(\text{Na}_{(0.18)}\text{K}_{0.82})_{1/2}\text{Ti}_{(1-y-z)}\text{Nb}_y\text{Ta}_z\text{O}_3$

실시예 1 내지 실시예 12.

상기 제조예 1에서 제조된 $\text{Bi}_{1/2}(\text{Na}_{(1-x)}\text{K}_x)_{1/2}\text{TiO}_3$ 강유전체와 제조예 2 내지 5에서 제조된 완화형 강유전체를 하기 표 3에 나타난 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	완화형 강유전체 및 강유전체의 혼합 비율 (v/v)
실시예 1	제조예 2의 완화형 강유전체	100 : 10
실시예 2	제조예 2의 완화형 강유전체	100 : 20
실시예 3	제조예 2의 완화형 강유전체	100 : 30
실시예 4	제조예 2의 완화형 강유전체	100 : 50
실시예 5	제조예 3의 완화형 강유전체	100 : 10
실시예 6	제조예 3의 완화형 강유전체	100 : 20
실시예 7	제조예 3의 완화형 강유전체	100 : 30
실시예 8	제조예 3의 완화형 강유전체	100 : 50
실시예 9	제조예 4의 완화형 강유전체	100 : 5
실시예 10	제조예 4의 완화형 강유전체	100 : 10
실시예 11	제조예 5의 완화형 강유전체	100 : 5
실시예 12	제조예 5의 완화형 강유전체	100 : 10

비교예 1 내지 비교예 7.

상기 제조예 1에서 제조된 $\text{Bi}_{1/2}(\text{Na}_{(1-x)}\text{K}_x)_{1/2}\text{TiO}_3$ 강유전체와 제조예 2 내지 5에서 제조된 완화형 강유전체를 하기 표 4에 나타난 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 4

	완화형 강유전체	완화형 강유전체 및 강유전체의 혼합 비율 (v/v)
비교예 1	제조예 2의 완화형 강유전체	100 : 0
비교예 2	제조예 3의 완화형 강유전체	100 : 0
비교예 3	제조예 3의 완화형 강유전체	0 : 100
비교예 4	제조예 4의 완화형 강유전체	100 : 0
비교예 5	제조예 4의 완화형 강유전체	100 : 20
비교예 6	제조예 5의 완화형 강유전체	100 : 0
비교예 7	제조예 5의 완화형 강유전체	100 : 20

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.

[0123]

본 발명에서는 상기와 같이 제조된 무연 압전 세라믹 조성물의 압전 특성을 측정하기 위하여, 실시예 1 내지 실시예 12, 및 비교예 1 내지 비교예 7에서 제조된 세라믹 조성물 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 세라믹 조성물 시편에 대하여 압전 특성을 측정하였다.

[0124]

상기 측정은 분극처리된 각 시편의 전계유도 변형율은 선형가변 미분변환기(LVDT: linear variable differential transducer)를 이용하여 시편의 양면에 3 내지 6 kV/mm의 전압을 인가하면서 측정하였으며, 측정된 전계유기 변형 곡선으로부터 전계유기 변형률(S_{max}/E_{max})을 도출하였다. 그 결과를 도 3, 도 4, 표 5 및 표 6에 나타내었다. 이때, 도 3, 도 4 및 표 5는 완화형 강유전체로서 화학식 3으로 나타내는 완화형 강유전체를 사용한 경우의 결과를, 표 6은 완화형 강유전체로서 화학식 4로 나타내는 완화형 강유전체를 사용한 경우의 결과를 나타내었다.

표 5

[0125]

	구동 전력 (kV/mm)	전계유기 변 형률 (pm/V)		구동 전력 (kV/mm)	전계유기 변 형률 (pm/V)
실시예 1	3	501	실시예 7	3	257
	4	459		4	595
	5	406		5	618
	6	361		6	585
실시예 2	3	353	실시예 8	3	466
	4	328		4	485
	5	329		5	430
	6	309		6	374
실시예 3	3	310	비교예 1	3	241
	4	315		4	377
	5	292		5	562
	6	283		6	583
실시예 4	3	232	비교예 2	3	189
	4	270		4	224
	5	266		5	237
	6	253		6	244
실시예 5	3	387	비교예 3	3	275
	4	709		4	270
	5	675		5	274
	6	639		6	274
실시예 6	3	248			
	4	419			
	5	618			
	6	578			

표 6

[0126]

	구동 전력 (kV/mm)	전계유기 변 형률 (pm/V)		구동 전력 (kV/mm)	전계유기 변 형률 (pm/V)
실시예 9	3	172	비교예 4	3	158
	4	390		4	294
	5	784		5	773
	6	682		6	729
실시예 10	3	217	비교예 5	3	110

실시예 11	4	567	비교예 6	4	240
	5	388		5	264
	6	346		6	244
	3	136		3	137
	4	295		4	155
실시예 12	5	745	비교예 7	5	224
	3	147		3	137
	4	390		4	155
	5	331		5	224

[0127] 표 5, 표 6, 도 3 및 도 4에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 무연 압전 세라믹 조성물은 4 kV/mm 이하의 낮은 전계에서도 전계유기 변형률이 우수한 것을 알 수 있다.

[0128] 구체적으로, 도 3, 도 4 및 표 5를 참고하면 본 발명에 따른 실시예 1 내지 실시예 8의 시편들은 4 kV/mm를 초과하는 구동 전계에서 뿐만 아니라, 4 kV/mm 이하의 구동 전계에서도 250 pm/V 이상의 전계유기 변형률을 나타내는 것으로 확인되었다. 특히, 화학식 1로 나타내는 강유전체를 10 부피부로 포함하는 실시예 1 및 실시예 5의 시편은 4 kV/mm 이하의 구동 전계에서 약 390 pm/V 이상의 전계유기 변형률을 갖는 것으로 나타났다. 반면, 완화형 강유전체 또는 강유전체만을 포함하는 비교예 1 내지 비교예 3의 시편의 경우, 4 kV/mm를 초과하는 구동 전계에서만 전계유기 변형률이 우수하거나, 4 kV/mm 이하의 구동 전계에서 250 pm/V 이상의 값을 갖더라도 그 값이 크지 않는 것으로 나타났다.

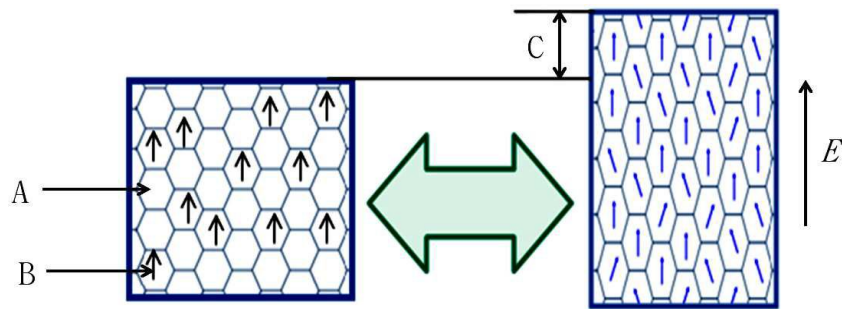
[0129] 또한, 표 6을 참고하면 본 발명에 따른 실시예 9 내지 실시예 12의 시편들은 4 kV/mm를 초과하는 구동 전계에서 약 330 pm/V 이상의 높은 전계유기 변형률을 갖는 것으로 나타났으며, 4 kV/mm의 구동 전계에서 약 300 pm/V 이상의 높은 전계유기 변형률을 갖는 것을 확인할 수 있다. 특히, 화학식 3으로 나타내는 완화형 강유전체에 있어서, 그 조성이 $x=0.82$, $y=0.03$ 및 $z=0$ 인 실시예 9 및 실시예 10의 시편의 경우, 4 kV/mm의 구동 전계에서 각각 390 pm/V, 567 pm/V의 전계유기 변형률을 나타내어 현저히 우수한 변형 특성을 나타내는 것을 알 수 있다. 반면, 완화형 강유전체로만 이루어진 비교예 4 및 비교예 6의 시편은 4 kV/mm를 초과하는 구동 전계에서는 약 730 pm/V 이상의 우수한 전계유기 변형률을 가지나, 4 kV/mm 이하의 구동 전계에서는 낮은 전계유기 변형률을 갖는 것으로 나타났다. 또한, 본 발명에 따른 완화형 강유전체의 조성범위를 벗어나는 비교예 5 및 비교예 7의 경우에는 3 내지 6 kV/mm의 구동 전계에서 전반적으로 약 250 pm/V 이하의 현저히 낮은 전계유기 변형률을 갖는 것으로 확인되었다.

[0130] 이로부터 실시예의 시편들은 실용 조건인 4 kV/mm 이하의 구동 전계 및 250 pm/V 이상의 전계유기 변형률을 만족시키나, 비교예의 시편들은 그렇지 못한 것을 알 수 있다. 이는 본 발명에 따른 무연 압전 세라믹 조성물이 매질 역할을 수행하는 화학식 2 또는 화학식 3으로 나타내는 완화형 강유전체 및 이에 분산되는 화학식 1로 나타내는 강유전체 입자를 포함함으로써, 실용 조건 내에서 우수한 전계유기 변형률을 가지므로 실용화가 가능하다는 것을 의미한다.

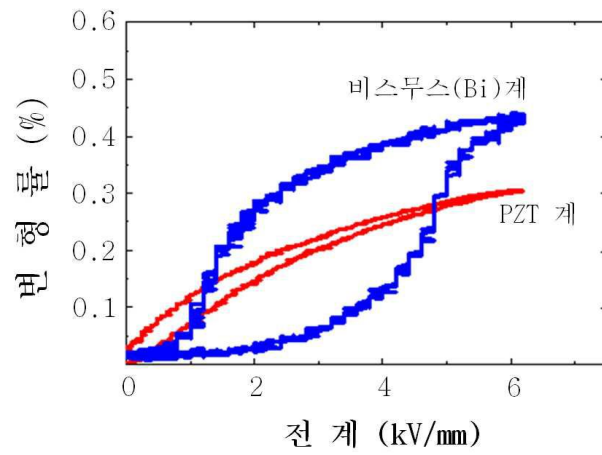
[0131] 따라서, 본 발명에 따른 무연 압전 세라믹 조성물은, 매질 역할을 수행하는 완화형 강유전체 및 이에 분산되는 강유전체 입자를 포함함으로써, 납을 포함하지 않아 환경친화적일 뿐만 아니라, 낮은 전계조건에서도 전계유기 변형률이 우수하므로, 압전 소재가 사용되는 다양한 분야의 압전 응용 소자에 유용하게 사용될 수 있다.

도면

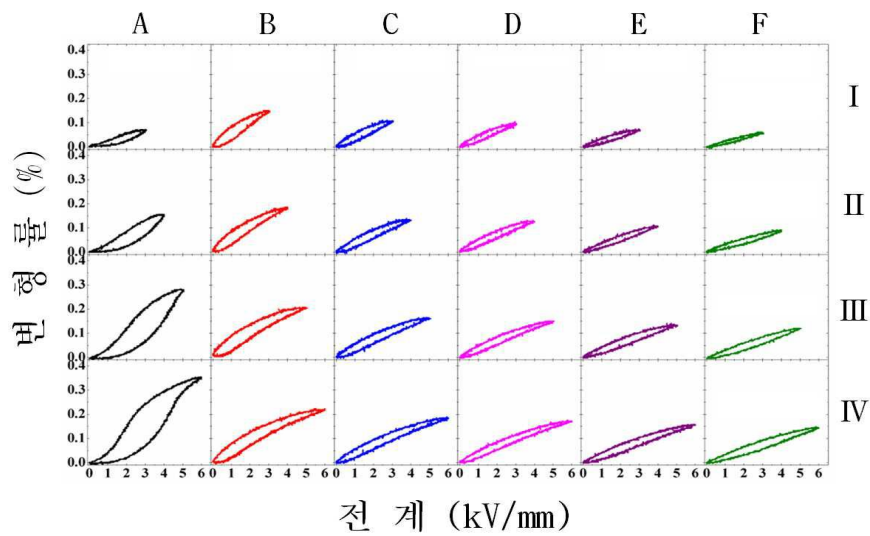
도면1



도면2



도면3



도면4

