(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0116690
(43) 공개일자 2019년10월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 41/187 (2006.01) *H01L 41/43* (2013.01)
(52) CPC특허분류
H01L 41/187 (2013.01)
H01L 41/43 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0039640
(22) 출원일자 2018년04월05일
심사청구일자 2018년04월05일

(71) 출원인
울산대학교 산학협력단
울산광역시 남구 대학로 93(무거동)
(72) 발명자
이재신
울산광역시 울주군 범서읍 장검길 123, 102동 1202호(문수마을 동문굿모닝힐)
한형수
울산광역시 남구 옥현로 92-13, 101동 201호(무거동, 옥현주공1단지아파트)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인다나

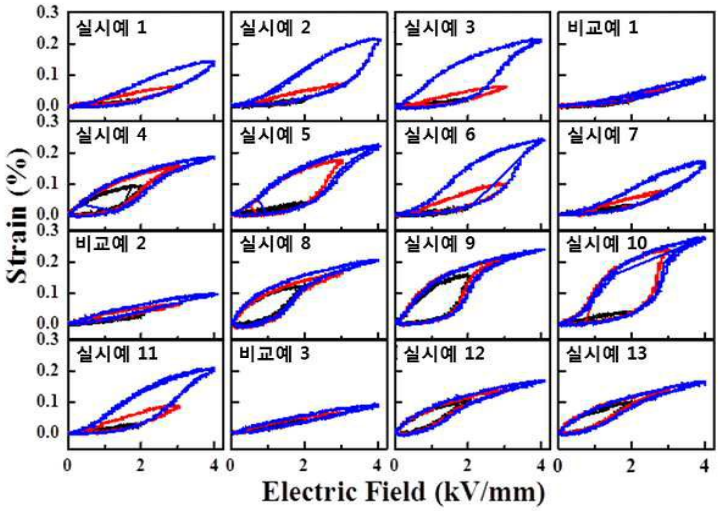
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 **무연 압전 세라믹 조성물 및 이의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 무연 압전 세라믹 조성물 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명에 따른 무연 압전 세라믹 조성물은 비스무스계 완화형 강유전체 및 상기 비스무스계 완화형 강유전체에 고용되어 있는 페로브스카이트 화합물을 포함하고, 상기 무연 압전 세라믹 조성물은 화학식 1 또는 2로 나타남으로써 납을 포함하지 않아 환경친화적일 뿐만아니라, 실용 범위인 3kV/㎜ 이하의 낮은 전계 조건에서도 전계유기 변형률이 우수하므로 압전 소재가 사용되는 다양한 분야의 압전 응용 소자에 유용하게 사용될 수 있다.

대 표 도 - 도1



(72) 발명자

홍용환

울산광역시 남구 봉월로28번길 17-7, 402호(신정동, 동양아트빌라)

왕국

울산 남구 대학로93, 43호관 203호 (무거동)

박영석

울산광역시 동구 동해안로 98울산광역시 동구 안산로 50, 109동 1403호(동부동, 현대패밀리동부아파트)

정광휘

울산광역시 북구 두부곡4길 17, 101동 504호(연암동, 엘지진로아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1345261775
부처명	교육부
연구관리전문기관	한국연구재단
연구사업명	지역대학우수과학자지원사업
연구과제명	1.3 nm/V 급 거대 전계유기변형률 무연 압전 세라믹 소재 개발
기 여 율	1/1
주관기관	울산대학교 산학협력단
연구기간	2017.06.01 ~ 2018.02.28

명 세 서

청구범위

청구항 1

비스무스계 완화형 강유전체 및 상기 비스무스계 완화형 강유전체에 고용되어 있는 페로브스카이트 화합물을 포함하는 무연 압전 세라믹 조성물에 있어서,

화학식 1 또는 화학식 2로 나타내는 무연 압전 세라믹 조성물:

[화학식 1]

$(1-x_1-y)Bi_{1/2}Na_{1/2}TiO_3 - x_1SrTiO_3 - yKTaO_3$

화학식 1에서,

x_1는 0.15 내지 0.3의 범위 내에 있는 수이고,

y는 0 내지 0.03의 범위 내에 있는 수이다;

[화학식 2]

$(1-x_2-z)Bi_{1/2}Na_{1/2}TiO_3 - x_2SrTiO_3 - zLiTaO_3$

화학식 2에서,

x_2는 0.15 내지 0.3의 범위 내에 있는 수이고,

z는 0 내지 0.03의 범위 내에 있는 수이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

3kV/mm 이하의 조건에서 측정되는 전계유기 변형률이 200 pm/V 이상인 무연 압전 세라믹 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서,

비스무스계 완화형 강유전체는 정방정-능면정 상경계 영역의 결정상인 것을 특징으로 하는 무연 압전 세라믹 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서,

화학식 1에서,

x_1는 0.18 내지 0.25의 범위 내에 있는 수이고,

y는 0 내지 0.02의 범위 내에 있는 수이며,

화학식 2에서,

x_2는 0.18 내지 0.25의 범위 내에 있는 수이고,

z는 0 내지 0.02의 범위 내에 있는 수인 것을 특징으로 하는 무연 압전 세라믹 조성물.

청구항 5

하기 화학식 1 및 화학식 2 중 어느 하나의 조성에 따라 Bi_2O_3, Na_2CO_3, TiO_2, $SrCO_3$, K_2CO_3, Ta_2O_5 및 Li_2CO_3 중

어느 하나 이상의 세라믹 분말을 각각 칭량하고, 습식 혼합하여 밀링하는 단계; 및 밀링된 혼합물을 하소하는 단계를 포함하는 무연 압전 세라믹 조성물의 제조방법:

[화학식 1]

$(1-x_1-y)Bi_{1/2}Na_{1/2}TiO_3 - x_1SrTiO_3 - yKTaO_3$

화학식 1에서,

x_1는 0.15 내지 0.3의 범위 내에 있는 수이고,

y는 0 내지 0.03의 범위 내에 있는 수이다;

[화학식 2]

$(1-x_2-z)Bi_{1/2}Na_{1/2}TiO_3 - x_2SrTiO_3 - zLiTaO_3$

화학식 2에서,

x_2는 0.15 내지 0.3의 범위 내에 있는 수이고,

z는 0 내지 0.03의 범위 내에 있는 수이다.

청구항 6

제5항에 있어서,

습식 혼합하여 밀링하는 단계는 하기 화학식 1의 조성에 따라 Bi_2O_3, Na_2CO_3, TiO_2, $SrCO_3$, K_2CO_3 및 Ta_2O_5의 세라믹 분말을 각각 칭량하고, 습식 혼합하여 밀링하는 것을 특징으로 하는 무연 압전 세라믹 조성물의 제조방법:

[화학식 1]

$(1-x_1-y)Bi_{1/2}Na_{1/2}TiO_3 - x_1SrTiO_3 - yKTaO_3$

화학식 1에서,

x_1는 0.18 내지 0.25의 범위 내에 있는 수이고,

y는 0 내지 0.02의 범위 내에 있는 수이다.

청구항 7

제5항에 있어서,

습식 혼합하여 밀링하는 단계는 하기 화학식 2의 조성에 따라 Bi_2O_3, Na_2CO_3, TiO_2, $SrCO_3$, Ta_2O_5 및 Li_2CO_3의 세라믹 분말을 각각 칭량하고, 습식 혼합하여 밀링하는 것을 특징으로 하는 무연 압전 세라믹 조성물의 제조방법:

[화학식 2]

$(1-x_2-z)Bi_{1/2}Na_{1/2}TiO_3 - x_2SrTiO_3 - zLiTaO_3$

화학식 2에서,

x_2는 0.18 내지 0.25의 범위 내에 있는 수이고,

z는 0 내지 0.02의 범위 내에 있는 수이다.

청구항 8

제5항에 있어서,

밀링된 혼합물을 하소하는 단계는 750℃ 내지 950℃에서 1 내지 3시간 동안 하소하여 수행하는 무연 압전 세라믹 조성물의 제조방법.

청구항 9

제5항에 있어서,

하소하는 단계를 거친 세라믹 조성물을 압축 성형하는 단계를 더 포함하는 무연 압전 세라믹 조성물의 제조방법.

청구항 10

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

발명의 설명

기 술 분 야

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

배 경 기 술

[0003] 압전 세라믹스는 전자산업, 특히 메카트로닉스 분야와 같은 정밀한 미세컨트롤 영역에서 중요한 역할을 한다. 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.

[0004] 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. 그러나, 상기 재료는 강한 압전성, 실온에서 큰 잔류분극(remnant polarization), 높은 상전이점을 갖고 있다는 장점이 있으나, 항전계(coercive field)가 높고 절연파괴전압(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.

[0005] 그러나, 지금까지 연구된 무연 압전 세라믹스들은 5 kV/mm 이상의 높은 전계에서는 PZT계 압전 소재들보다 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.

과제의 해결 수단

[0011] 본 발명은 일 실시예에서, 비스무스계 완화형 강유전체 및 상기 비스무스계 완화형 강유전체에 고용되어 있는 페로브스카이트 화합물을 포함하는 무연 압전 세라믹 조성물에 있어서,

[0012] 화학식 1 또는 화학식 2로 나타내는 무연 압전 세라믹 조성물을 제공한다:

[0013] [화학식 1]

[0014] $(1-x_1-y)Bi_{1/2}Na_{1/2}TiO_3 - x_1SrTiO_3 - yKTaO_3$

[0015] 화학식 1에서,

[0016] x_1는 0.15 내지 0.3의 범위 내에 있는 수이고,

[0017] y는 0 내지 0.03의 범위 내에 있는 수이다;

[0018] [화학식 2]

[0019] $(1-x_2-z)Bi_{1/2}Na_{1/2}TiO_3 - x_2SrTiO_3 - zLiTaO_3$

[0020] 화학식 2에서,

[0021] x_2는 0.15 내지 0.3의 범위 내에 있는 수이고,

[0022] z는 0 내지 0.03의 범위 내에 있는 수이다.

[0023] 또한, 본 발명은 일실시예에서, 상기 화학식 1 및 화학식 2 중 어느 하나의 조성에 따라 Bi_2O_3, Na_2CO_3, TiO_2, $SrCO_3$, K_2CO_3, Ta_2O_5 및 Li_2CO_3 중 어느 하나 이상의 세라믹 분말을 각각 칭량하고, 습식 혼합하여 밀링하는 단계; 및 밀링된 혼합물을 하소하는 단계를 포함하는 무연 압전 세라믹 조성물의 제조방법을 제공한다.

[0024] 나아가, 본 발명은 일실시예에서, 상기 무연 압전 세라믹 조성물을 함유하는 압전체를 포함하는 압전 응용 소자를 제공한다.

발명의 효과

[0026] 본 발명에 따른 무연 압전 세라믹 조성물은 화학식 1 또는 2로 나타나는 화합물을 포함함으로써, 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

[0028] 도 1은 본 발명에 따른 화학식 1로 표현되는 무연 압전 세라믹 조성물의 강유전체 몰 분율에 따른 전계유기 변형률을 나타낸 그래프이다.

도 2는 본 발명에 따른 화학식 1로 표현되는 무연 압전 세라믹 조성물의 강유전체 몰 분율에 따른 전계유기 변형률을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0029] 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 상세한 설명에 상세하게 설명하고자 한다.

[0030] 그러나, 이는 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포

함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[0031] 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.

[0032] 또한, 본 발명에서 첨부된 도면은 설명의 편의를 위하여 확대 또는 축소하여 도시된 것으로 이해되어야 한다.

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

[0037] 이에, 본 발명은 비스무스계 완화형 강유전체의 조성을 적절히 조절하여, 전술한 문제점을 극복하고, 낮은 전계에서도 높은 유기 전계 변형률을 달성할 수 있는 무연 압전 세라믹 조성물 및 이의 제조방법을 제공한다.

[0038] 즉, 본 발명에 따른 무연 압전 세라믹 조성물은 화학식 1 또는 2로 나타내며, 비스무스계 완화형 강유전체에 페로브스카이트 화합물이 고용된 구조를 가짐으로써 납을 포함하지 않아 환경친화적일 뿐만 아니라, 실용 범위인 4 kV/㎜는 물론, 이보다 낮은 3 kV/㎜ 이하의 낮은 전계 조건에서도 전계유기 변형률이 우수하므로 압전 소재가 사용되는 다양한 분야의 압전 응용 소자에 유용하게 사용될 수 있다.

[0040] 이하, 본 발명을 보다 상세히 설명한다.

[0042] **무연 압전 세라믹 조성물**

[0043] 본 발명에 따른 상기 무연 압전 세라믹 조성물은 정방정-능면정 상경계 영역의 결정성 구조를 갖는 비스무스(Bi)계 완화형 강유전체(이하, "완화형 강유전체"라 함)를 고용체로 하여 상기 고용체에 페로브스카이트 구조의 화합물이 고용된 구조를 가진다.

[0044] 종래 일반적인 무연계 압전소재는 낮은 전계, 예를 들면 4 kV/㎜ 이하, 또는 3 kV/㎜ 이하의 전계 조건에서 전계유기 변형률이 낮은 문제가 있다. 그러나, 본 발명에 따른 무연 압전 세라믹 조성물은 완화형 강유전체에 페로브스카이트 화합물이 고용된 구조를 가짐으로써, 낮은 전계에서도 우수한 전계유기 변형률을 가질 수 있다. 구체적으로, 본 발명에 따른 무연 압전 세라믹 조성물에 3 kV/㎜ 이하의 낮은 전계가 인가될 경우, 완화형 강유전체 내에 고용된 강유전성 페로브스카이트 화합물이 완화형 강유전체를 강유전체로 용이하게 상전이 하도록 유도하므로 3 kV/㎜ 이하의 낮은 조건에서도 향상된 전계유기 변형률을 나타낸다.

[0045] 이와 같은 물성을 가지는, 본 발명에 따른 무연 압전 세라믹 조성물은 비스무스계 완화형 강유전체 및 비스무스계 완화형 강유전체에 고용되어 있는 페로브스카이트 화합물을 포함하고, 상기 무연 압전 세라믹 조성물은 화학식 1 또는 2로 표현될 수 있다:

[0046] [화학식 1]

[0047] $(1-x_1-y)Bi_{1/2}Na_{1/2}TiO_3 - x_1SrTiO_3 - yKTaO_3$

[0048] 화학식 1에서,

[0049] x_1는 0.15 내지 0.3의 범위 내에 있는 수이고,

[0050] y는 0 내지 0.03의 범위 내에 있는 수이다;

[0051] [화학식 2]

[0052] $(1-x_2-z)Bi_{1/2}Na_{1/2}TiO_3 - x_2SrTiO_3 - zLiTaO_3$

[0053] 화학식 2에서,

[0054] x_2는 0.15 내지 0.3의 범위 내에 있는 수이고,

[0055] z는 0 내지 0.03의 범위 내에 있는 수이다.

[0056] 또한, 상기 무연 압전 세라믹 조성물은 3 kV/mm의 전계에서 전계 유기 변형률이 200 pm/V 이상이다. 구체적으로, 상기 무연 압전 세라믹 조성물은 3 kV/mm의 전계에서 전계 유기 변형률이 250 pm/V 이상, 300 pm/V 이상, 400 pm/V 이상 또는 500 pm/V 이상일 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 무연 압전 세라믹 조성물은 3 kV/mm의 전계에서 전계유기 변형률이 250 pm/V 내지 800 pm/V일 수 있다.

[0057] 하나의 예로서, 상기 비스무스계 완화형 강유전체는 정방정-능면정 상경계 영역의 결정상을 형성할 수 있다. 이때, 상기 비스무스계 완화형 강유전체는 상경계 영역에서 영역 밖의 완화형 강유전체보다 우수한 압전 특성을 나타낼 수 있다.

[0058] 하나의 예로서, 본 발명의 무연 압전 세라믹 조성물은 비스무스계 완화형 강유전체가 고용체로 페로브스카이트 화합물이 고용된 구조일 수 있다.

[0059] 상기와 같은 비스무스계 완화형 강유전체 내에 페로브스카이트 화합물이 고용됨으로써, 목적하는 낮은 전계, 구체적으로 3 kV/mm 이하의 전계 조건에서, 높은 유기 전계 변형률, 구체적으로 200 pm/V 이상의 유기 전계 변형률을 달성할 수 있다.

[0060] 다른 하나의 예로서, 상기 무연 압전 세라믹 조성물은 화학식 1에서 완화형 강유전체 입자의 함량은 완화형 강유전체에 함유된 고용체 즉, $SrTiO_3$의 몰 분율(x_1)와 $KTaO_3$의 몰 분율(y)에 따라 상이할 수 있다.

[0061] 구체적으로, 화학식1에서 완화형 강유전체에 함유된 $SrTiO_3$의 몰 분율(x_1)은 0.18 내지 0.25 또는 0.20 내지 0.25 의 범위 내에 있는 수이고, $KTaO_3$의 몰 분율(y)은 0 내지 0.02, 0.005 내지 0.02 또는 0.005 내지 0.015의 범위 내에 있는 수일 수 있다.

[0062] 또한, 상기 무연 압전 세라믹 조성물은 화학식 2에서 완화형 강유전체 입자의 함량은 완화형 강유전체에 함유된 고용체 즉, $SrTiO_3$의 몰 분율(x_2)와 $LiTaO_3$의 몰 분율(z)에 따라 상이할 수 있다.

[0063] 구체적으로, 화학식2에서 완화형 강유전체에 함유된 $SrTiO_3$의 몰 분율(x_2)은 0.18 내지 0.25 또는 0.20 내지 0.25 의 범위 내에 있는 수이고, $LiTaO_3$의 몰 분율(z)은 0 내지 0.02, 0.005 내지 0.02 또는 0.005 내지 0.015의 범위 내에 있는 수일 수 있다.

[0064] 예를 들어, 화학식 1 및 화학식 2에서 y 및 z의 몰 분율은 독립적으로 0.02이며 x 몰 분율은 0.23 이하일 수 있고, y 및 z의 몰 분율은 독립적으로 0.01이며 x몰 분율은 0.20 이상일 수 있고, y 및 z의 몰 분율이 독립적으로 0.005 이며 x몰 분율은 0.24 이상일 수 있고, 이로 인해 전계유기 변형률이 향상될 수 있다.

[0065] 본 발명은 화학식 1 및 2로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나로 표현되는 무연 압전 세라믹 조성물에서 강유전체 입자의 함량을 상기 범위로 조절함으로써 3 kV/mm 이하의 낮은 전계 조건에서도 완화형 강유전체의 상전이를 극대화하여 전계유기 변형률을 200 pm/V 이상, 250 pm/V 이상 또는 300 pm/V 이상으로 향상시킬 수 있다.

[0066] 하나의 예로서, 본 발명의 완화형 강유전체의 평균 입도는 1 내지 50㎛이고, 완화형 강유전체는 1 내지 100㎛의 입도 범위에서 입도 분포가 하기 일반식 1의 조건을 만족하며, 단봉형(unimodal)의 입도 분포를 나타낼 수 있다:

[0067] [일반식 1]

[0068] $\triangle DP \leq 70㎛$

[0069] △DP는 완화형 강유전체의 빈도가 90% 이상인 영역의 최대 입도와 최소 입도의 편차를 나타낸다.

[0070] 구체적으로 상기 완화형 강유전체의 평균 입도는 1 내지 45㎛; 1 내지 40㎛; 1 내지 30㎛; 1 내지 20㎛; 또는 1 내지 10㎛일 수 있으며, 완화형 강유전체는 1 내지 100㎛의 입도 범위에서 입도 분포가 상기 일반식 1의 조건을 만족할 수 있으며, 상기 최대입도와 최소입도의 편차는 70㎛ 이하, 60㎛ 이하, 또는 50㎛ 이하일 수 있다.

[0072] **무연 압전 세라믹 조성물의 제조방법**

[0073] 또한, 본 발명은 화학식 1 및 2 중 어느 하나의 조성에 따라 Bi_2O_3, Na_2CO_3, TiO_2, $SrCO_3$, K_2CO_3 및 Li_2CO_3 중 어느 하나 이상의 세라믹 분말을 각각 칭량하고, 습식 혼합하여 밀링하는 단계; 및 밀링된 혼합물을 하소하는 단계를 포함하는 무연 압전 세라믹 조성물의 제조방법을 제공한다:

[0074] [화학식 1]

[0075] $(1-x-y)Bi_{1/2}Na_{1/2}TiO_3 - xSrTiO_3 - yKTaO_3$

[0076] 화학식 1에서,

[0077] x는 0.15 내지 0.3의 범위 내에 있는 수이고,

[0078] y는 0 내지 0.03의 범위 내에 있는 수이다;

[0079] [화학식 2]

[0080] $(1-x-z)Bi_{1/2}Na_{1/2}TiO_3 - xSrTiO_3 - zLiTaO_3$

[0081] 화학식 2에서,

[0082] x는 0.15 내지 0.3의 범위 내에 있는 수이고,

[0083] z는 0 내지 0.03의 범위 내에 있는 수이다.

[0084] 예를 들어, 상기 무연 압전 세라믹 조성물은 화학식 1에서 완화형 강유전체 입자의 함량은 완화형 강유전체에 함유된 고용체 즉, $SrTiO_3$의 몰 분율(x_1)와 $KTaO_3$의 몰 분율(y)에 따라 상이할 수 있다.

[0085] 구체적으로, 화학식 1에서 완화형 강유전체에 함유된 $SrTiO_3$의 몰 분율(x_1)은 0.18 내지 0.25 또는 0.20 내지 0.25의 범위 내에 있는 수이고, $KTaO_3$의 몰 분율(y)은 0 내지 0.02, 0.005 내지 0.02 또는 0.005 내지 0.015의 범위 내에 있는 수일 수 있다.

[0086] 또한, 상기 무연 압전 세라믹 조성물은 화학식 2에서 완화형 강유전체 입자의 함량은 완화형 강유전체에 함유된 고용체 즉, $SrTiO_3$의 몰 분율(x_2)와 $LiTaO_3$의 몰 분율(z)에 따라 상이할 수 있다.

[0087] 구체적으로, 화학식2에서 완화형 강유전체에 함유된 $SrTiO_3$의 몰 분율(x_2)은 0.18 내지 0.25 또는 0.20 내지 0.25 의 범위 내에 있는 수이고, $LiTaO_3$의 몰 분율(z)은 0 내지 0.02, 0.005 내지 0.02 또는 0.005 내지 0.015 의 범위 내에 있는 수일 수 있다.

[0088] 구체적으로, 화학식 1 및 2 중 어느 하나의 조성에 따라 Bi_2O_3, Na_2CO_3, TiO_2, $SrCO_3$, K_2CO_3, Ta_2O_5 및 Li_2CO_3중 어느 하나 이상 금속 산화물 혼합분말을 칭량 및 혼합하여 밀링하고, 제조된 반죽 형태의 혼합물을 고상 화학반응을 수행하기 위하여 750 내지 950℃에서 1 내지 3시간 동안 하소하여 제조될 수 있다.

[0089] 이때, 상기 Na_2CO_3와 K_2CO_3는 흡습성을 가지므로 보관 중 주변 환경으로부터 수분을 흡수하여 무게가 증가할 수 있으며, 칭량 전 건조가 충분하지 않으면 함유하고 있는 수분의 양만큼 조성이 달라지므로 이에 따른 압전 특성도 변할 수 있다. 따라서, Na_2CO_3와 K_2CO_3 분말을 건조오븐에 넣어 80 내지 100℃에서 20 내지 28시간 동안 충분히 건조시키면서 이미 함유된 수분의 건조에 따른 무게감소가 없는 상태, 즉 완전 건조의 상태를 확인한 후 칭량할 수 있다.

[0090] 또한, 상기 금속 산화물 혼합분말은 $KTaO_3$ 또는 $LiTaO_3$일 수 있다. 화학식 1 및 화학식 2 중 어느 하나의 조성에 따라 선택될 수 있다.

[0091] 상기 금속 산화물로서 $KTaO_3$을 사용하는 경우, 화학식 1로 표현되는 무연 압전 조성물을 제조할 수 있으며, $LiTaO_3$을 사용하는 경우에는 화학식 2로 표현되는 무연 압전 조성물을 제조할 수 있다.

[0092] 아울러, 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.

[0093] 이와 더불어, 상기 완화형 강유전체를 제조방법은 밀링된 혼합물을 하소하는 단계 이전에 밀링된 혼합물을 80℃ 내지 90℃에서 건조시키는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0094] 하나의 예로서, 본 발명에 따른 무연 세라믹 조성물은 볼 밀링이 수행된 경우 완화형 강유전체의 평균 입도가 1 내지 50㎛이고, 1 내지 100㎛의 입도 범위에서 입도 분포가 하기 일반식 1의 조건을 만족하며, 단봉형(unimodal)의 입도 분포를 나타낼 수 있다:

[0095] [일반식 1]

[0096] $\triangle DP \leq 70㎛$

[0097] △DP는 완화형 강유전체의 빈도가 90% 이상인 영역의 최대 입도와 최소 입도의 편차를 나타낸다.

[0098] 구체적으로 상기 완화형 강유전체의 평균 입도는 1 내지 45㎛; 1 내지 40㎛; 1 내지 30㎛; 1 내지 20㎛; 또는 1 내지 10㎛일 수 있으며, 완화형 강유전체는 1 내지 100㎛의 입도 범위에서 입도 분포가 상기 일반식 1의 조건을 만족할 수 있으며, 상기 최대 입도와 최소 입도의 편차는 70㎛ 이하, 60㎛ 이하, 또는 50㎛ 이하일 수 있다.

[0099] 하나의 예로서, 하소하는 단계를 거친 세라믹 조성물을 압축 성형하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0100] 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.

[0101] 보다 구체적으로, 본 발명에 따른 상기 제조방법은 완화형 강유전체에 페로브스카이트 화합물이 고용된 구조의 무연 압전 세라믹 조성물을 제조하기 위하여 하소 단계를 거친 분말 형태의 세라믹 조성물을 지르코니아 볼과 에탄올을 적절하게 혼합하여 24시간 동안 볼 밀링한 다음, 프레스를 이용하여 압축 성형한 후 성형된 혼합물을 소결시켜 무연 압전 세라믹 조성물을 제조할 수 있다.

[0102] 이때, 상기 소결은 완화형 강유전체에 페로브스카이트 화합물이 고용된 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.

[0104] **압전 응용 소자**

[0105] 나아가, 본 발명은 상기 무연 압전 세라믹 조성물을 이용하여 제조되는 압전체를 포함하는 압전 응용 소자를 제공한다.

[0106] 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.

[0107] 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.

[0108] 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 형

성될 수 있고; 또는 압전체의 일면에 한 쌍의 전극이 함께 형성될 수 있다.

[0109] 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 표면 상에 전극을 형성하는 경우, 상기 전극은 빗살 형상 또는 반원형 형상을 가질 수 있다.

[0110] 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 소결하여 형성할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0111] 본 발명에 따른 상기 압전 응용 소자는 비스무스 계통의 무연 압전 세라믹 조성물을 사용함으로써, 3 kV/㎜ 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 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.

[0113] 이하, 본 발명을 실시예 및 실험예에 의해 보다 상세히 설명한다.

[0114] 단, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예 및 실험예에 한정되는 것은 아니다.

[0116] **실시예 1 내지 26.**

[0117] 상기 화학식 1 또는 화학식 2로 나타나는 조성물을 하기 표 1에 나타낸 바와 같이 칭량하고, 볼 밀링방법으로 24시간 습식 혼합을 하였다. 반죽상태의 혼합물을 건조시킨 다음 고상 화학반응을 일으키기 위하여 분말을 약 850℃에서 2시간 동안 하소하였다. 하소된 세라믹 조성물을 습식 분쇄하고 조립한 다음, 프레스를 이용하여 압축 성형법으로 성형하였다. 성형시 직경이 12 ㎜인 금형을 사용하여 약 2 ton의 압력으로 성형하였다. 성형체를 전기로에서 약 1175℃에서 2시간동안 소결하여 판상 형태의 무연 압전 세라믹 조성물 시편을 제조하였다.

표 1

[0118]

	x	y	z	구조식
실시예 1	0.18	0.02	0	$(1-x-y)\ Bi_{1/2}Na_{1/2}TiO_3 - xSrTiO_3 - yKTaO_3$
실시예 2	0.19	0.02	0	
실시예 3	0.20	0.02	0	
실시예 4	0.19	0.015	0	
실시예 5	0.20	0.015	0	
실시예 6	0.21	0.015	0	
실시예 7	0.22	0.015	0	
실시예 8	0.21	0.01	0	
실시예 9	0.215	0.01	0	
실시예 10	0.225	0.01	0	
실시예 11	0.235	0.01	0	
실시예 12	0.22	0.005	0	
실시예 13	0.24	0.005	0	

실시예 14	0.20	0	0.02	(1-*x*-*z*) $Bi_{1/2}Na_{1/2}TiO_3$ - *x*$SrTiO_3$ - *z*$LiTaO_3$
실시예 15	0.21	0	0.02	
실시예 16	0.22	0	0.02	
실시예 17	0.24	0	0.02	
실시예 18	0.22	0	0.015	
실시예 19	0.23	0	0.015	
실시예 20	0.24	0	0.015	
실시예 21	0.22	0	0.01	
실시예 22	0.235	0	0.01	
실시예 23	0.24	0	0.01	
실시예 24	0.245	0	0.01	
실시예 25	0.25	0	0.01	
실시예 26	0.25	0	0.005	

[0119] **비교예 1 내지 6**

[0120] 상기 화학식 1 또는 화학식 2로 나타나는 조성물을 하기 표 2에 나타낸 바와 같이 칭량하고, 볼 밀링방법으로 24시간 습식 혼합을 하였다. 반죽상태의 혼합물을 건조시킨 다음 고상 화학반응을 일으키기 위하여 분말을 약 850℃에서 2시간 동안 하소하였다. 하소된 세라믹 조성물을 습식 분쇄하고 조립한 다음, 프레스를 이용하여 압축 성형법으로 성형하였다. 성형시 직경이 12 ㎜인 금형을 사용하여 약 2 ton의 압력으로 성형하였다. 성형체를 전기로에서 약 1175℃에서 2시간동안 소결하여 판상 형태의 무연 압전 세라믹 조성물 시편을 제조하였다.

표 2

[0121]

	x	y	z	구조식
비교예 1	0.24	0.02	0	(1-*x*-*y*) $Bi_{1/2}Na_{1/2}TiO_3$ - *x*$SrTiO_3$ - *y*$KTaO_3$
비교예 2	0.20	0.01	0	
비교예 3	0.21	0.005	0	
비교예 4	0.21	0	0.015	(1-*x*-*z*) $Bi_{1/2}Na_{1/2}TiO_3$ - *x*$SrTiO_3$ - *z*$LiTaO_3$
비교예 5	0.23	0	0.005	
비교예 6	0.24	0	0.005	

[0123] **실험예 1. 무연 압전 세라믹 조성물의 전계유기 변형률 평가**

[0124] 본 발명에 따른 무연 압전 세라믹 조성물에 대한 낮은 전계에서의 전계유기 변형률을 평가하기 위하여 하기와 같은 실험을 수행하였다.

[0125] 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 ㎜의 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/㎜의 전계를 인가하여 분극처리하였다. 그런 다음, 분극처리하고, 24시간이 경과된 시편에 대하여 압전 특성을 측정하였다.

[0126] 상기 측정은 분극처리된 각 시편의 전계유도 변형률은 선형가변 미분변환기(LVDT: linear variable differential transducer)를 이용하여 시편의 양면에 3 내지 5 kV/㎜의 전압을 인가하면서 측정하였으며, 측정된 전계유기 변형 곡선으로부터 전계유기 변형률(S_{max}/E_{max})을 도출하였다. 그 결과를 표 2 및 3과 도 1 및 2 에 나타내었다.

[0127] 이때, 표 3 및 도 1은 실시예 1 내지 13 및 비교예 1 내지 3과 같이 화학식 1로 나타내는 무연 압전 세라믹 조성물의 결과를 나타낸 것이고, 표 4 및 도 2는 실시예 14 내지 26 및 비교예 4 내지 6과 같이 화학식 2로 나타내는 무연 압전 세라믹 조성물의 결과를 나타낸 것이다.

표 3

[0128]

시료	조성		전계유기변형 특성 (pm/V)		
	x	y	2 kV/mm	3 kV/mm	4 kV/mm
실시예 1	0.18	0.02	100	210	358
실시예 2	0.19	0.02	140	228	540
실시예 3	0.20	0.02	100	207	529
실시예 4	0.19	0.015	475	530	271
실시예 5	0.20	0.015	192	588	556
실시예 6	0.21	0.015	127	327	604
실시예 7	0.22	0.015	162	265	432
실시예 8	0.21	0.01	600	540	514
실시예 9	0.215	0.01	813	697	596
실시예 10	0.225	0.01	192	793	695
실시예 11	0.235	0.01	138	288	524
실시예 12	0.23	0.005	419	484	414
실시예 13	0.24	0.005	466	521	473
비교예 1	0.24	0.02	97	185	234
비교예 2	0.20	0.01	137	221	246
비교예 3	0.22	0.005	192	219	233

표 4

[0129]

시료	조성		전계유기 변형률 (pm/V)		
	x	z	2 kV/mm	3 kV/mm	4 kV/mm
실시예 14	0.20	0.02	318	325	304
실시예 15	0.21	0.02	331	339	323
실시예 16	0.22	0.02	551	584	513
실시예 17	0.24	0.02	109	245	396
실시예 18	0.22	0.015	333	333	320
실시예 19	0.23	0.015	600	537	489
실시예 20	0.24	0.015	365	666	583
실시예 21	0.22	0.01	345	333	322
실시예 22	0.235	0.01	585	556	492
실시예 23	0.24	0.01	788	671	597
실시예 24	0.245	0.01	358	800	653
실시예 25	0.25	0.01	311	713	615
실시예 26	0.25	0.005	500	451	417
비교예 4	0.21	0.015	230	223	224
비교예 5	0.23	0.005	195	226	227
비교예 6	0.24	0.005	280	289	287

[0131] 표 2 및 표 3과 도 1 및 도 2를 살펴보면, 화학식 1 또는 2로 표현되는 무연 압전 세라믹 조성물은 3 kV/㎜의 전계 조건에서 대부분 200 pm/V 이상, 250 pm/V 이상 또는 300 pm/V 이상의 높은 전계유기 변형률을 나타냈고, 4 kV/㎜의 전계 조건에서 대부분 250 pm/V 이상 또는 300 pm/V 이상의 높은 전계유기 변형률을 나타냈다.

[0132] 구체적으로, 화학식 1로 표현되는 무연 압전 소자의 경우는 x와 y 각각의 첨가가 세라믹 조성물(BNT)의 특성에 영향을 끼치는 정도가 다르므로 첨가 변화량이 다르게 나타나게 되어 단순하게 x+y이 총합으로는 경향을 명확하게 설명하기 어려우나, x, y 도펀트 모두 첨가되는 양이 낮은 영역은 강유전상이 안정화되어 변형특성이 낮고, 첨가되는 양이 증가됨에 따라 완화형 강유전체가 안정화되어 전계유기 변형률이 증가되었다가 너무 많은 양이 첨가되면 다시 전계유기 변형률이 감소되는 경향을 나타냈다. 따라서, 적정량의 x와 y의 몰 분율로 첨가되었을 때, 거대변형이 유도되며, 4 kV/㎜ 보다 낮은 3 kV/㎜ 이하의 전계 조건에서 높은 전계유기 변형률을 나타내는 것으로 확인되었다.

[0133] 또한, 화학식 2로 표현되는 무연 압전 소자의 경우는 x와 z 각각의 첨가가 세라믹 조성물(BNT)의 특성에 영향을 끼치는 정도가 다르므로 첨가 변화량이 다르게 나타나게 되어 단순한 x+y 총량으로 경향을 명확하게 설명하기 어려우나, x, z 도펀트 모두 첨가되는 양이 낮은 영역은 강유전상이 안정화되어 변형특성이 낮고, 첨가되는 양이 증가됨에 따라 완화형 강유전체가 안정화되어 전계유기 변형률이 증가되었다가 너무 많은 양이 첨가되면 다시 전계유기 변형률이 감소되는 경향을 나타냈다. 따라서, 적정량의 x와 y의 몰 분율로 첨가되었을 때, 거대변형이 유도되며, 3 kV/㎜의 전계 조건에서 높은 전계유기 변형률을 나타내는 것으로 확인되었다.

[0134] 표 3 및 표 4를 살펴보면, 비교예 1 내지 6에서 y 및 z의 몰 분율이 독립적으로 0.02인 경우 x 몰 분율이 0.24 이상이면 전계유기 변형률이 감소되고, y 및 z의 몰 분율이 0.01인 경우 x 몰 분율이 0.20 이하이면 전계유기 변형률이 감소되며, y 및 z의 몰 분율이 0.005인 경우 x 몰 분율이 0.24 이하이면 전계유기 변형률이 감소되는 것으로 확인되었다. 다시 말해, y 및 z의 몰 분율이 독립적으로 0.02이고, x 몰 분율이 0.23 이하인 경우에 전계유기 변형률이 향상되고, y 및 z의 몰 분율이 독립적으로 0.01이고, x 몰 분율이 0.20 이상에 전계유기 변형률이 향상되며, y 및 z의 몰 분율이 독립적으로 0.005인 경우 x 몰 분율이 0.24 이상인 경우에 전계유기 변형률이 향상되는 것을 확인하였다.

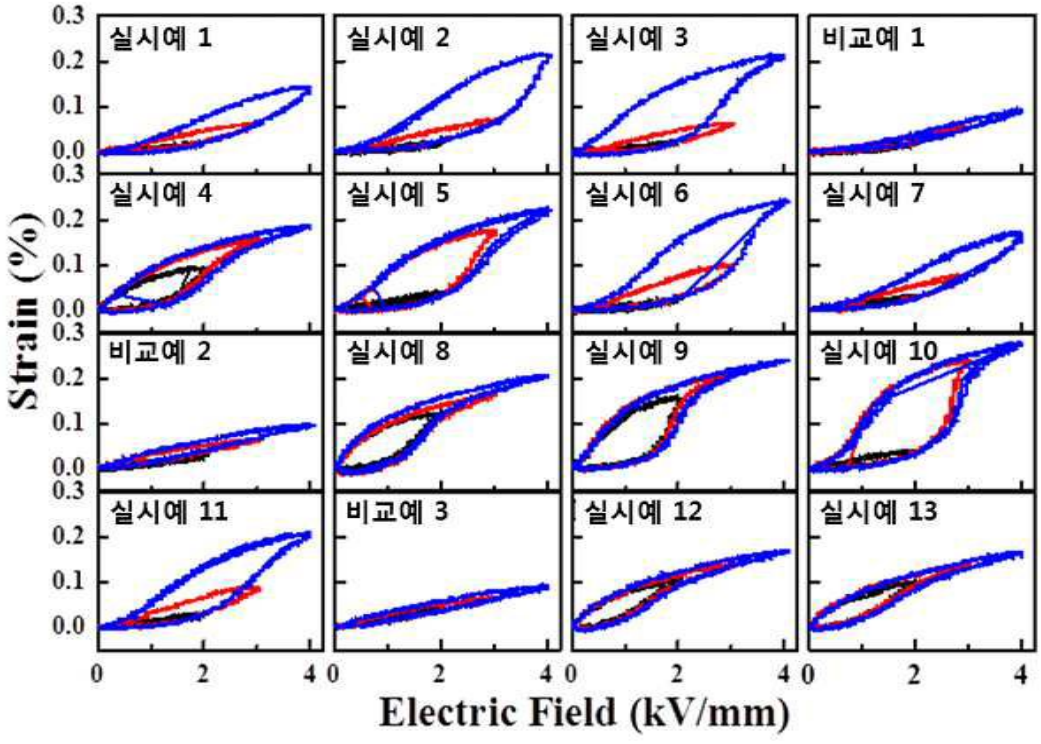
[0135] 강유전성이 많이 포함된 영역은 강유전성이 커 변형률이 낮고, 완화형 강유전성이 큰 영역은 전왜특성만 나타나거나 전계유기 변형을 일으키는데 요구되는 전계가 커져 측정된 전계내에서는 변형률이 낮다.

[0136] 이는 완화형 강유전체에 고용된 페로브스카이트가 3 kV/㎜ 이하의 낮은 전계 조건에서 완화형 강유전체의 상전이를 최대로 유도하기 위해서 완화형 강유전체 및 페로브스카이트 화합물의 종류에 따른 특정 함량 조건이 요구됨을 의미한다.

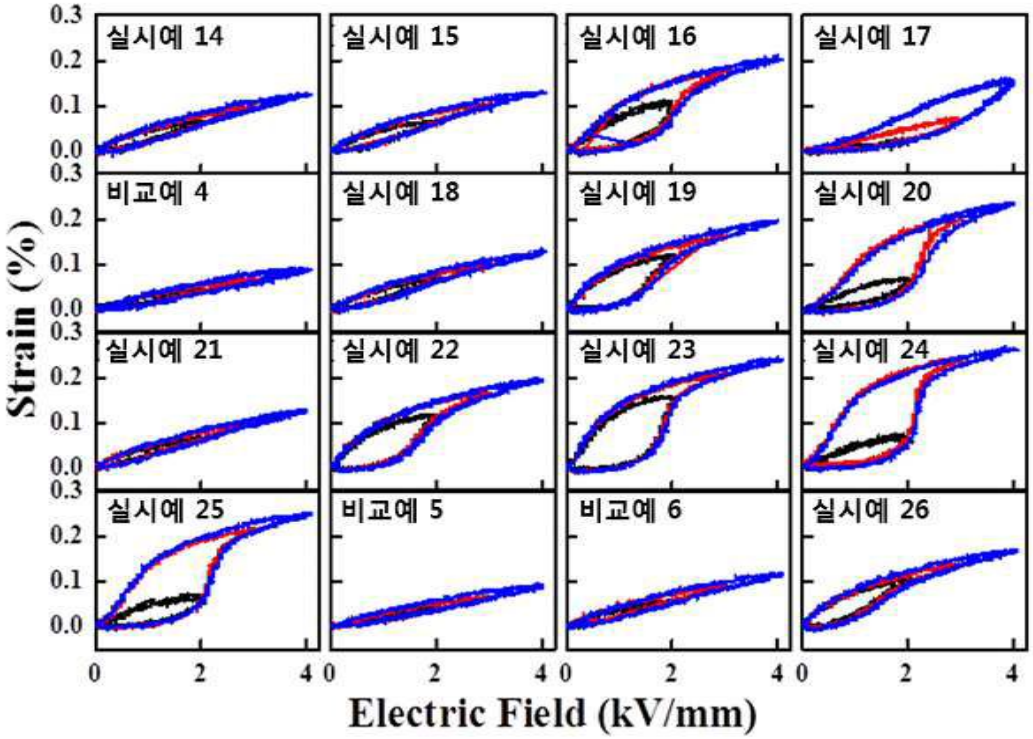
[0137] 따라서, 본 발명에 따른 무연 압전 세라믹 조성물은 화학식 1 또는 2로 표현되며, 완화형 강유전체에 페로브스카이트 화합물이 고용된 구조를 가짐으로써 납을 포함하지 않아 환경친화적일 뿐만 아니라 실용 범위인 3 kV/㎜ 이하의 낮은 전계 조건에서도 전계유기 변형률이 우수하므로 압전 소재가 사용되는 다양한 분야의 압전 응용 소자에 유용하게 사용될 수 있다.

도면

도면1



도면2


실시예 14
실시예 15
실시예 16
실시예 17
비교예 4
실시예 18
실시예 19
실시예 20
실시예 21
실시예 22
실시예 23
실시예 24
실시예 25
비교예 5
비교예 6
실시예 26
Strain (%)
Electric Field (kV/mm)
0.3
0.2
0.1
0.0
0
2
4