(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0005435
(43) 공개일자 2019년01월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 41/187 (2006.01) *H01L 41/04* (2006.01)
H01L 41/39 (2013.01)
(52) CPC특허분류
H01L 41/1876 (2013.01)
H01L 41/04 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0086068
(22) 출원일자 2017년07월06일
심사청구일자 2017년07월06일

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
(72) 발명자
남산
서울특별시 강남구 도곡로 413 삼환SOGOOD 801호
이태곤
서울특별시 성북구 안암로 145 고려대학교안암캠퍼스(인문사회계) 자연계캠퍼스 635호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
이동건

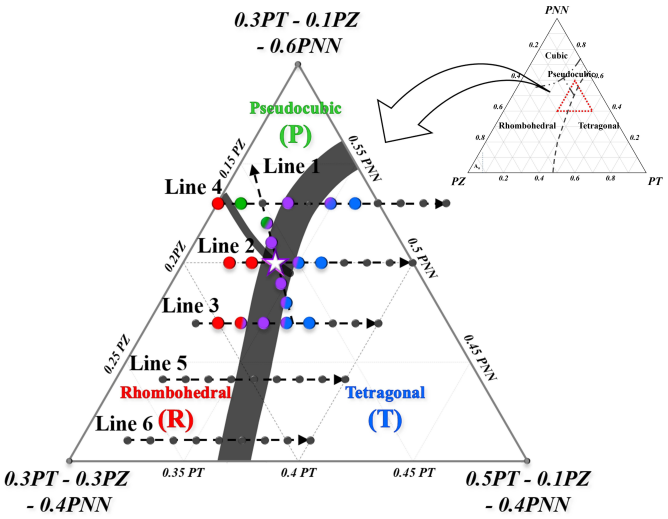
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 **압전 세라믹 조성물**

(57) 요 약

압전 세라믹 조성물은, $x \cdot PbTiO_3-(1-x-y) \cdot PbZrO_3-y \cdot Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ ($0.30 \leq x \leq 0.40$ 및 $0.41 \leq y \leq 0.53$ 범위의 실수)의 조성식을 가진다. 따라서, 압전 세라믹 조성물이 상당히 높은 압전 전하 상수(d_{33})를 확보할 수 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
H01L 41/39 (2013.01)
(72) 발명자
이호준
서울특별시 강서구 마곡서1로 146 마곡엠밸리2단지 203동 510호
김대현
서울특별시 성북구 안암로9가길 56

명 세 서

청구범위

청구항 1

$x \cdot PbTiO_3-(1-x-y) \cdot PbZrO_3-y \cdot Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ ($0.30 \leq x \leq 0.40$ 및 $0.41 \leq y \leq 0.53$ 범위의 실수)의 조성식을 갖는 압전 세라믹 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 상도표 상에 능면체 구조(rhombohedral structure) 및 정방 정계 구조(tetragoanl structure)가 공존하는 상 공존 경계(Morphotropic Phase Boundary; MPB) 영역에 위치하는 것을 특징으로 하는 압전 세라믹 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, 능면체 구조(rhombohedral structure) 및 정방 정계 구조(tetragoanl structure) 중 적어도 하나에 유사 정육면체 구조를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 압전 세라믹 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, 능면체 구조(rhombohedral structure), 정방 정계 구조(tetragoanl structure) 및 유사 정육면체 구조를 포함하는 3상 공존 영역을 포함하는 것을 특징으로 하는 압전 세라믹 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서, y=0.53 및 x=0.32 내지 x=0.35의 범위를 갖는 것을 특징으로 하는 압전 세라믹 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서, y=0.50 및 x=0.33 내지 x=0.35의 범위를 갖는 것을 특징으로 하는 압전 세라믹 조성물.

청구항 7

제1항에 있어서, y=0.47 및 x=0.34 내지 x=0.36의 범위를 갖는 것을 특징으로 하는 압전 세라믹 조성물.

청구항 8

제1항에 있어서, y=0.44 및 x=0.35 내지 x=0.36의 범위를 갖는 것을 특징으로 하는 압전 세라믹 조성물.

청구항 9

제1항에 있어서, y=0.41 및 x=0.36 내지 x=0.37의 범위를 갖는 것을 특징으로 하는 압전 세라믹 조성물.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 기계적인 에너지와 전기적인 에너지를 상호 변환시키는 압전 세라믹 조성물에 관한 것으로, 보다 상세하게는 이러한 변환 특성을 의미하는 압전 전하 상수(d_{33})가 매우 우수한 압전 세라믹 조성물에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 압전 세라믹 물질이란 기계적인 에너지와 전기적인 에너지를 상호 교환 가능한 물질이며 이미 많은 분야에 산업화가 이루어진 재료이다. 압전 세라믹 물질 중, 기계적인 에너지를 전기적인 에너지로 변환시킬 수 있는 정압전효과(direct piezoelectric effect)를 이용하여 상기 압전 세라믹 물질은 노킹 센서와 같이 진동 및 초음파 등의 물리적 진동을 감지하는 센서나 전기에너지를 생성하는 에너지 하베스터 등에 응용되고 있다. 반대로, 전

기적인 에너지를 기계적인 에너지로 변환하는 특성은 역압전효과(converse piezoelectric effect)를 이용하여, 상기 압전 세라믹 물질은 초음파 발생장치, 트렌스듀서, 카메라 조리개 모터, 스피커 등의 여러 가지 분야에 사용되고 있다.

[0003] 상기의 압전 효과를 직접적으로 나타내는 대표적인 특성은 압전 전하 상수(d_{33})이며 다음과 같다.

[0004] $$d_{33} = \frac{\text{전하}(charge)}{\text{응력}(stress)} = \frac{\text{변위}(strain)}{\text{전기장}(electricfield)} \quad \text{식(1)}$$

[0005] 상기 식(1)과 같이 압전 전하 상수(d_{33})는 정압전효과(direct piezoelectric effect)와 역압전효과(converse piezoelectric effect) 모두를 나타내는 특성으로 압전 재료와 이를 이용한 응용품의 성능에 직접적인 연관을 갖는다. 따라서, 우수한 압전 재료 및 응용품을 위해서는 고성능 압전 전하 상수(d_{33})가 필수적으로 요구되는 부분이다.

[0006] 이러한 압전 전하 상수(d_{33})는 물질의 유전율(ε^{T}_{33})과 잔류분극(P_r) 특성에 비래하여 아래의 식(2)과 같은 비례 관계를 갖는다.

[0007] $$d_{33} \propto \varepsilon^{T}_{33} \times P_r \quad \text{식(2)}$$

[0008] 따라서, 압전 전하 상수(d_{33})는 높은 유전율(ε^{T}_{33})과 잔류분극(P_r)에 비례한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명의 일 목적은 상대적으로 높은 압전 전하 상수(d_{33})를 갖는 $Pb(Zr,Ti)O_3$ 의 압전 세라믹 조성물을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명은 상기의 목적을 달성하기 위한 것으로, 본 발명의 일 실시예에 따른 압전 세라믹 조성물은, $x \cdot PbTiO_3$-$(1-x-y) \cdot PbZrO_3$-$y \cdot Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ ($0.30 \leq x \leq 0.40$ 및 $0.41 \leq y \leq 0.53$ 범위의 실수)의 조성식을 가진다.

[0011] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 압전 세라믹 조성물은 상도표 상에 능면체 구조(rhombohedral structure) 및 정방 정계 구조(tetragoanl structure)가 공존하는 상 공존 경계(Morphotropic Phase Boundary; MPB) 영역에 위치할 수 있다.

[0012] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 압전 세라믹 조성물은 능면체 구조(rhombohedral structure) 및 정방 정계 구조(tetragoanl structure) 중 적어도 하나에 유사 정육면체 구조를 더 포함할 수 있다.

[0013] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 압전 세라믹 조성물은 능면체 구조(rhombohedral structure), 정방 정계 구조(tetragoanl structure) 및 유사 정육면체 구조를 포함하는 3상 공존 영역을 포할 수 있다.

[0014] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 압전 세라믹 조성물은 y=0.53 및 x=0.32 내지 x=0.35의 범위를 가질 수 있다.

[0015] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 압전 세라믹 조성물은 y=0.50 및 x=0.33 내지 x=0.35의 범위를 가질 수 있다.

[0016] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 압전 세라믹 조성물은 y=0.47 및 x=0.34 내지 x=0.36의 범위를 가질 수 있다.

[0017] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 압전 세라믹 조성물은 y=0.44 및 x=0.35 내지 x=0.36의 범위를 가질 수 있다.

[0018] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 압전 세라믹 조성물은 y=0.41 및 x=0.36 내지 x=0.37의 범위를 가질 수 있다.

발명의 효과

[0019] 본 발명의 실시예들에 따르면, $Pb(Zr,Ti)O_3$ 의 납계 압전 세라믹 조성물은 상당히 높은 압전 전하 상수(d_{33})를 확보할 수 있다. 이는, 상공존 경계(Morphotropic Phase Boundary; MPB)영역에서 높은 유전율(ε^{T}_{33})과 잔류분극(P_r)을 갖기 때문이다. 특히, $Pb(Zr,Ti)O_3$의 납계 압전체에는 능면체 구조(rhombohedral structure)와 정방정계 구조(tetragoanl structure)가 공존하는 상 공존 경계(Morphotropic Phase Boundary; MPB)가 존재함으로써 $Pb(Zr,Ti)O_3$ 의 납계 압전 세라믹 조성물은 상당히 높은 압전 전하 상수(d_{33})를 얻을 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0020] 도 1은 본 발명의 조성물들을 나타낸 상도표이며, 실시예 1 내지 실시예 6를 'Line 1' 내지 'Line 6'의 범위로 각각 나타낸다.

도 2a는 본 발명의 실시예 1에 따라 형성된 압전 세라믹의 구조 분석을 위한 XRD 패턴 그래프들이다.

도 2b는 본 발명의 실시예 2에 따라 형성된 압전 세라믹의 구조 분석을 위한 XRD 패턴 그래프들이다.

도 3a는 본 발명의 실시예 3에 따라 형성된 압전 세라믹의 구조 분석을 위한 XRD 패턴 그래프들이다.

도 3b는 본 발명의 실시예 4에 따라 형성된 압전 세라믹의 구조 분석을 위한 XRD 패턴 그래프들이다.

도 4는 본 발명의 조성물 중 실시예 2 내지 4에 형성된 압전 세라믹의 특성 을 각각 (a) 내지 (c) 에 각각 도시된 그래프들이다.

도 5는 본 발명의 조성물 중 실시예 5 및 실시예 6에 따라 형성된 압전 세라믹의 특성을 각각 (a) 및 (b) 에 각각 도시된 그래프들이다.

도 6은 본 발명의 실시예 6에 따라 형성된 압전 세라믹의 분극 대 전기장 그래프로서, (a)는 x=0.36, (b)는 x=0.365 및 (c)는 x=0.37의 분극 대 전기장을 나타낸다.

도 7은 본 발명의 실시예 2에 따라 형성된 압전 세라믹의 분극 대 전기장 그래프로서, (a)는 x=0.33, (b)는 x=0.34 및 (c)는 x=0.35의 분극 대 전기장을 나타낸다.

도 8은 본 발명의 실시예 1 내지 실시예 6의 범위를 포함하는 압전 세라믹 조성물의 상대 유전율($\varepsilon^{T}_{33}/\varepsilon_0$) 특성에 대한 3차원 모식도이다.

도 9는 본 발명의 실시예 1 내지 실시예 6의 범위를 포함하는 압전 세라믹 조성물의 압전 전하 상수(d_{33})에 대한 3차원 모식도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0021] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명의 실시예들에 대해 상세히 설명한다. 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 본문에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 본 발명을 특정한 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 첨부된 도면에 있어서, 대상물들의 크기와 양은 본 발명의 명확성을 기하기 위하여 실제보다 확대 또는 축소하여 도시한 것이다.

[0022] 제1, 제2 등의 용어는 다양한 구성요소들을 설명하는데 사용될 수 있지만, 상기 구성요소들은 상기 용어들에 의해 한정되어서는 안 된다. 상기 용어들은 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다. 예를 들어, 본 발명의 권리 범위를 벗어나지 않으면서 제1 구성요소는 제2 구성요소로 명명될 수 있고, 유사하게 제2 구성요소도 제1 구성요소로 명명될 수 있다.

[0023] 본 출원에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 출원에서, "포함하다" 또는 "구비하다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 단계, 기능, 구성요소 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 다른 특징들이나 단계, 기능, 구성요소 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0024] 한편, 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥 상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.

[0025] **압전 세라믹 조성물**

[0026] 본 발명의 일 실시예에 따른 압전 세라믹 조성물은, 아래의 조성식1의 조성을 가진다.

[0027] **조성식1**

[0028] $x \cdot PbTiO_3-(1-x-y) \cdot PbZrO_3-y \cdot Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ ($0.30 \leq x \leq 0.40$ 및 $0.41 \leq y \leq 0.53$ 범위의 실수)

[0029] 상기 조성식 1을 갖는 압전 세라믹 조성물은, 종래의 납계 $PbZrO_3$-$PbTiO_3$의 압전 세라믹에 상온에서 정육면체 구조(cubic structure)를 갖는 $Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 세라믹을 고용하여 형성될 수 있다. 이로써, 기존의 능면체 구조(rhombohedral structure) 및 정방 정계 구조(tetragoanl structure)로 구성된 상 공존 경계(Morphotropic Phase Boundary; MPB) 영역에 정육면체 구조(cubic structure)의 $Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 이 영향을 줌에 따라, 그로 인해 높은 잔류분극(Pr)과 동시에 높은 유전율(ε^{T}_{33})을 갖는 압전 조성물이 형성될 수 있다.

[0030] 본 발명의 일 실시예에 있어서 y=0.53 일 경우, x=0.32 내지 x=0.35의 범위를 가질 수 있다. 또한, y=0.50 일 경우, x=0.33 내지 x=0.35의 범위를 가질 수 있다. 한편, y=0.47일 경우, x=0.34 내지 x=0.36의 범위를 가질 수 있으며, y=0.44일 겨웅, x=0.35 내지 x=0.37의 범위를 가질 수 있고, 나아가, y=0.41일 경우, x=0.36 내지 x=0.37의 범위를 가질 수 있다.

[0031] **세라믹 압전체의 제조 방법**

[0032] 본 발명의 압전 세라믹 조성물을 이용하여 세라믹 압전체를 제조하는 세라믹 압전체의 제조 방법은 하기 단계들을 포함하는 공정 과정을 통해 제조되며, 제조된 압전체의 특성은 본 발명의 조성물 고유의 특성으로 하기 제조 방법 중 시간 및 온도 조건 등의 미세변동에 큰 영향을 받지 않는다.

[0033] PbO, ZrO_2, TiO_2, NiO 및 Nb_2O_5을 포함하는 원료분말을 [조성식 1]에 해당하는 양만큼 계량한 후, 습식 볼-밀링을 24시간 동안 수행하여 원료 혼합물을 형성한다.

[0034] 상기 원료 혼합물을 건조 후 유발 분쇄를 통한 재 혼합 과정을 거쳐, 용기에 담아 800 내지 950 ℃에서 열처리하여 압전 세라믹 물질을 형성한다.

[0035] 이후, 상기 압전 세라믹 물질을 습식 볼-밀링 24시간 동안을 수행하여 압전 세라믹 분말을 형성한다.

[0036] 상기 압전 세라믹 분말을 건조 후, 압축 성형을 거쳐 1100 내지 1200℃에서 열처리하여 압전체를 형성한다.

[0037] 이후, 상기 열처리를 통해 얻어진 압전체를 표면 연마한 후, 전극을 도포하여 550 내지 650℃에서 열처리 한 후, 상기 전극이 도포된 압전체에 3kV/mm에 해당하는 전기장을 가하여 분극을 형성함으로써, 세라믹 압전체를 형성한다.

[0038] [실시예들]

[0039] 도 1은 본 발명의 조성물들을 나타낸 상도표이며, 실시예 1 내지 실시예 6을 'Line 1' 내지 'Line 6'의 범위로 각각 나타낸다.

[0040] 실시예 1: $Pb(Zr_{0.32},Ti_{0.68})O_3$-$yPb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 세라믹 압전체 제조 (여기서, $0.48 \leq y \leq 0.52$)

[0041] 상기 제조 방법에 따라 $PbZrO_3$와 $PbTiO_3$의 상 비율을 32:68로 고정하고 $Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 세라믹을 y=0.48 내지 y=0.52의 범위에 해당하는 만큼 고용한 압전 세라믹 조성물을 제작하였다. 상기 압전 세라믹 조성물을 이용하여 세라믹 압전체를 상술한 방법으로 제조하였다.

[0042] 실시예 2: $xPbTiO_3$-$(0.5-x)PbZrO_3$-$0.5Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 세라믹 압전체 제조 (여기서, y=0.5 및 $0.32 \leq x \leq 0.40$)

[0043] 상기 제조 방법에 따라 y는 0.5로 고정하고 x는 0.32 내지 0.40의 범위를 포함하는 압전 세라믹 조성물을 제작

하였다. 상기 압전 세라믹 조성물을 이용하여 세라믹 압전체를 상술한 방법으로 제조하였다.

[0044] 실시예 3: $xPbTiO_3$-$(0.53-x)PbZrO_3$-$0.47Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 압전 세라믹 제조 (여기서, y=0.47 및 $0.32 \leq x \leq 0.40$)

[0045] 상기 제조 방법에 따라 y는 0.47로 고정하고 x는 0.32 내지 0.40의 범위를 포함하는 압전 세라믹 조성물을 제작하였다. 상기 압전 세라믹 조성물을 이용하여 세라믹 압전체를 상술한 방법으로 제조하였다.

[0046] 실시예 4: $xPbTiO_3$-$(0.47-x)PbZrO_3$-$0.53Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 압전 세라믹 제조 (여기서, y=0.53 및 $0.29 \leq x \leq 0.38$)

[0047] 상기 제조 방법에 따라 y는 0.53로 고정하고 x는 0.29 내지 0.38의 범위를 포함하는 압전 세라믹 조성물을 제작하였다. 상기 압전 세라믹 조성물을 이용하여 세라믹 압전체를 상술한 방법으로 제조하였다.

[0048] 실시예 5: $xPbTiO_3$-$(0.56-x)PbZrO_3$-$0.44Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 압전 세라믹 제조 (여기서, y=0.44 및 $0.32 \leq x \leq 0.40$)

[0049] 상기 제조 방법에 따라 y는 0.44로 고정하고 x는 0.32 내지 0.40의 범위를 포함하는 압전 세라믹 조성물을 제작하였다. 상기 압전 세라믹 조성물을 이용하여 세라믹 압전체를 상술한 방법으로 제조하였다.

[0050] 실시예 6: $xPbTiO_3$-$(0.59-x)PbZrO_3$-$0.41Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 압전 세라믹 제조 (여기서, y=0.41 및 $0.32 \leq x \leq 0.40$)

[0051] 상기 제조 방법에 따라 y는 0.41로 고정하고 x는 0.32 내지 0.40의 범위를 포함하는 압전 세라믹 조성물을 제작하였다. 상기 압전 세라믹 조성물을 이용하여 세라믹 압전체를 상술한 방법으로 제조하였다.

[0052] **실시예 1 내지 6에 따라 제조된 세라믹 압전체들의 구조 및 특성 평가**

[0053] 세라믹 압전체들의 특성과 함께 이의 구조를 확인하기 위하여 실시예 1, 실시예 2, 실시예 3 및 실시예 4에 해당하는 조성물에 XRD(X-ray Diffraction) 장치를 사용하여 이의 패턴을 분석하였다. XRD 패턴은 능면체 구조(rhombohedral structure), 정방 정계 구조(tetragoanl structure) 및 정육면체 구조(cubic structure)가 구분이 가능한 {220}면이 존재하는, 2Θ 각도가 65° 내지 66° 범위인 부분을 측정 및 분석하였다.

[0054] 도 2a는 본 발명의 실시예 1에 따라 형성된 압전 세라믹의 구조 분석을 위한 XRD 패턴 그래프들이다. 도 2b는 본 발명의 실시예 2에 따라 형성된 압전 세라믹의 구조 분석을 위한 XRD 패턴 그래프들이다. 도 3a는 본 발명의 실시예 3에 따라 형성된 압전 세라믹의 구조 분석을 위한 XRD 패턴 그래프들이다. 도 3b는 본 발명의 실시예 4에 따라 형성된 압전 세라믹의 구조 분석을 위한 XRD 패턴 그래프들이다.

[0055] 도 2a의 XRD 패턴을 통한 구조 분석에 따르면, y=0.48 및 y=0.49에 해당하는 부분은 능면체 구조와 정방 정계 구조가 공존하고 있는 상 공존 영역이며 y=0.50에 해당하는 부분은 정육면체 구조가 추가된 3상이 공존하고 있는 부분이다. 더 나아가 y=0.51 및 y=0.52에 해당하는 부분은 정방 정계 구조와 정육면체 구조가 공존하고 있는 상 공존 영역이다.

[0056] 도 2b의 XRD 패턴을 통한 구조 분석에 따르면, y는 0.50로 고정되고 x=0.32 및 x=0.33에 해당하는 부분은 능면체 구조에 해당하는 부분이며 x=0.34에 해당하는 부분은 도 2a(iii)과 동일하게 3상이 공존하고 있는 부분이다. x=0.35의 조성물은 정방 정계 구조와 정육면체 구조가 공존하고 있으며, x=0.36의 조성물은 정방 정계 구조로만 존재한다.

[0057] 도 3a의 XRD 패턴을 통한 구조 분석에 따르면, y는 0.47로 고정되고 x=0.33에 해당하는 조성물은 능면체 구조로만 존재하나 x=0.34 내지 x=0.36의 범위에 포함되는 조성물은 능면체 구조와 정방 정계 구조가 공존하고 있는 상태이다. x=0.37에 해당하는 조성물은 정방 정계로만 이루어져있다.

[0058] 도 3b의 XRD 패턴을 통한 구조 분석에 따르면, y는 0.53로 고정되고 x=0.30에 해당하는 조성물은 능면체 구조로만 존재하고, x=0.31에 해당하는 조성물은 정육면체 구조로만 존재한다. 여기서, x=0.32의 조성물 또한 정육면체 구조로만 존재하며 x=0.31의 패턴과 동일하여 하나만 대표적으로 표현하였다. x=0.33 및 x=0.35의 범위에 해당하는 조성은 정방 정계 구조와 정육면체 구조가 공존하는 상 공존 영역으며, x=0.36에 해당하는 조성물은 정방 정계 구조로만 구성되어있다.

[0059] 도 2 및 3의 XRD 패턴 구조 분석을 통해 [조성식 1]에 해당하는 본 발명의 조성물이 능면체 구조, 정방 정계 구조 및 정육면체 구조로 존재하고 있음을 확인하였다. 여기서, 정육면체 구조는 정확하게는 압전성이 존재하지 않으므로 본 발명의 정육면체 구조는 유사 정육면체 구조(pseudo-cubic structure)라고 판단 및 명명한다. 특히, y=0.50 및 x=0.34에 해당하는 조성물은 3상이 공존하는 영역이다.

[0060] 도 4는 본 발명의 조성물 중 실시예 2 내지 4에 형성된 압전 세라믹의 특성 을 각각 (a) 내지 (c) 에 각각 도시된 그래프들이다. 도 5는 본 발명의 조성물 중 실시예 5 및 실시예 6에 따라 형성된 압전 세라믹의 특성을 각각 (a) 및 (b) 에 각각 도시된 그래프들이다.

[0061] 도 4의 (a) 특성 그래프에 따르면, y=0.50 및 x=0.34인 3상 공존 조성물은 가장 높은 압전 전하 상수(d_{33})로 그 값은 855ㅁ20pC/N에 해당하며, x=0.33 및 x=0.35에 해당하는 양쪽의 조성물 또한 750pC/N 이상의 우수한 압전 전하 상수를 갖는다.

[0062] 도 4의 (b) 특성 그래프에 따르면, y=0.47 및 x=0.35에 해당하는 조성물은 830ㅁ20pC/N에 해당하는 우수한 압전 전하 상수를 갖는다. 해당 조성물은 능면체 구조와 정방 정계 구조의 상 공존으로 인한 것이며, 해당 조성물 기준 좌 및 우측에 해당하는 x=0.34 및 x=0.36의 조성물 또한 이러한 상 공존 영역에 근접한 효과로 750pC/N 이상의 우수한 압전 전하 상수를 갖는다.

[0063] 도 4의 (c) 특성 그래프에 따르면, y=0.53 및 x=0.33에 해당하는 조성물은 유사 정육면체 구조와 정방 정계 구조가 균형있게 공존하고 있는 부분으로 820ㅁ20pC/N의 우수한 압전 전하 상수를 갖고 있으며 x=0.32, x=0.34 및 x=0.35에 해당하는 조성물 또한 이러한 상 공존 영역의 영향으로 750pC/N 이상의 우수한 압전 전하 상수를 갖는다.

[0064] 도 5의 (a) 특성 그래프에 따르면, y=0.44 및 x=0.36에 해당하는 조성물은 능면체 구조와 정방 정계 구조의 상 공존 영역으로 820ㅁ20pC/N의 높은 압전 전하 상수를 갖고 있으며, x=0.35에 해당하는 조성물 또한 상 공존 영역의 영향으로 790ㅁ20pC/N의 우수한 압전 전하 상수를 갖는다. x=0.37의 조성물은 상 공존 영역의 영향에서 멀어짐으로 인해 비교적 낮은 압전 전하 상수를 갖고 있다.

[0065] 도 5의 (b) 특성 그래프에 따르면, y=0.41 및 x=0.365에 해당하는 조성물은 상기와 동일하게 상 공존 영역으로 높은 압전 전하 상수 815ㅁ20pC/N를 갖고 있으며, x=0.36 및 x=0.37에 해당하는 조성물들 또한 상 공존 영역의 영향으로 50pC/N 이상의 우수한 압전 전하 상수를 갖는다.

[0066] 도 4 및 5의 특성 분석을 통하여, 3상이 공존하는 조성물(y=0.50, x=0.34)이 가장 우수한 압전 전하 상수 값(d_{33}=855ㅁ20pC/N)을 갖고 그 주변의 능면체 구조와 정방 정계 구조만 공존하고 있는 상 공존 영역 또한 우수한 압전 전하 상수 값(d_{33}>800ㅁ20pC/N)을 보인다.

[0067] 해당 압전 전하 상수 값은 기존에 상용되거나 연구된 일반적인 소결을 통한 압전 조성물의 압전 전하 상수 값들 중 가장 큰 특성 값이며, 이러한 높은 압전 전하 상수의 이유는 유사 정육면체 구조의 영향이다. 압전 전하 상수는 유전율과 잔류 분극에 비례하며, 이를 분석 및 확인하기 위하여 측정을 진행하였다.

[0068] 도 6은 본 발명의 실시예 6에 따라 형성된 압전 세라믹의 분극 대 전기장 그래프로서, (a)는 x=0.36, (b)는 x=0.365 및 (c)는 x=0.37의 분극 대 전기장을 나타낸다. 도 7은 본 발명의 실시예 2에 따라 형성된 압전 세라믹의 분극 대 전기장 그래프로서, (a)는 x=0.33, (b)는 x=0.34 및 (c)는 x=0.35의 분극 대 전기장을 나타낸다.

[0069] 도 6을 통해 y=0.41의 경우, x=0.36, x=0.365 및 x=0.37에 해당하는 조성물이 3.0kV/㎜ 전기장 기준 잔류 분극으로 모두 33ㅁ3㎛/cm^2의 우수한 값을 갖는 것을 확인 할 수 있다.

[0070] 도 7을 통해 y=0.50의 경우, x=0.33에서 x=0.35의 범위에 해당하는 조성물의 3.0kV/㎜ 전기장 기준 잔류 분극 값이 30ㅁ2㎛/cm^2로, y=0.41 기준의 상 공존 영역 부분 조성물보다는 조금 낮아진 값이나 여전히 우수한 잔류 분극 값임을 확인할 수 있다. 이는 본래 정육면체 구조일 경우 압전 성질이 없어 잔류 분극이 0으로 존재해야하나, 유사 정육면체 구조는 압전 성질이 상당히 존재하고 있음을 의미하기도 한다.

[0071] 도 8은 본 발명의 실시예 1 내지 실시예 6의 범위를 포함하는 압전 세라믹 조성물의 상대 유전율($\varepsilon^T_{33}/\varepsilon_0$) 특성에 대한 3차원 모식도이다. 도 9는 본 발명의 실시예 1 내지 실시예 6의 범위를 포함하는 압전 세라믹 조성물의 압전 전하 상수(d_{33})에 대한 3차원 모식도이다.

[0072] 도 8을 참조하면, 능면체 구조 보다 정방 정계 구조가 높은 상대 유전율을 보이나, 이를 넘어서 유사 정육면체 구조가 존재하는 부분은 매우 높은 상대 유전율을 갖고 있다.

[0073] 결국 압전 전하 상수는 유전율과 잔류 분극의 값에 비례하므로, 우수한 잔류 분극과 매우 높은 상대 유전율을 갖는 3상 공존 영역(y=0.50 및 x=0.34)이 가장 높은 압전 전하 상수를 갖게 되며, 이 3상 공존 영역에 근접한

기타 상 공존 영역 또한 유사 정육면체 구조의 높은 유전율 특성으로 인해 압전 전하 상수를 갖는 것임을 확인할 수 있다.

[0074] 나아가, 압전 전하 상수(d_{33}) 값은 도 9에서 3차원 그래프에서 용이하게 확인할 수 있다.

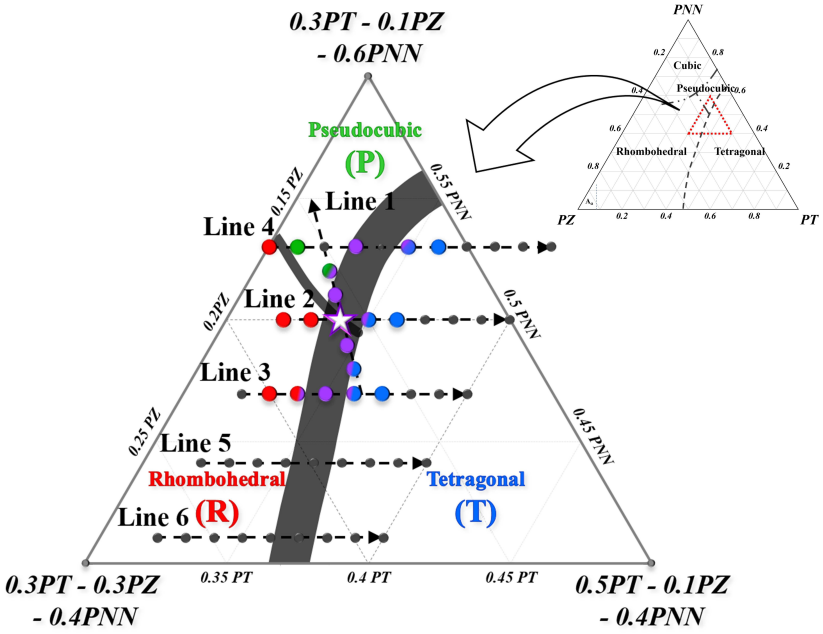
산업상 이용가능성

[0075] 본 발명에 따른 압전 세라믹 조성물은 미세 진동에너지를 전기에너지로 변환하는 나노 제너레이터 또는 헵틱 소자등에 적용될 수 있다.

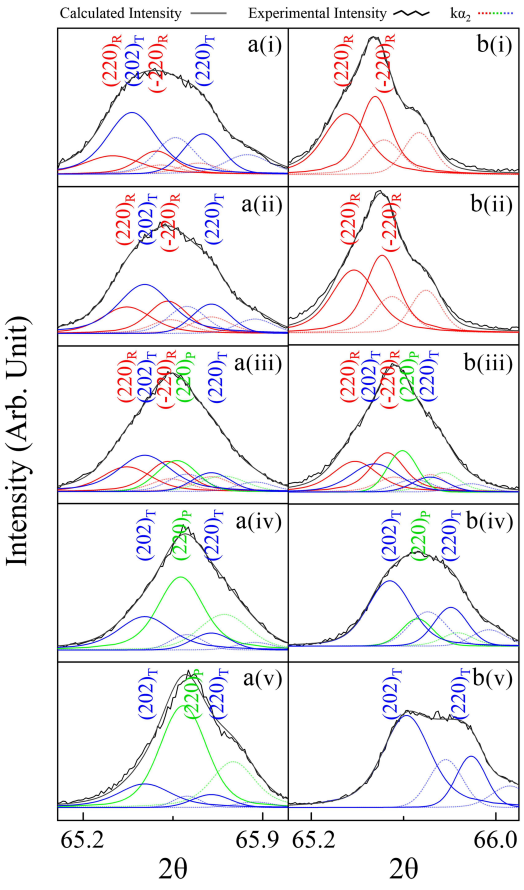
[0076] 상기에서는 본 발명의 바람직한 실시예를 참조하여 설명하였지만, 해당 기술 분야의 숙련된 당업자는 하기의 특허 청구 범위에 기재된 본 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.

도면

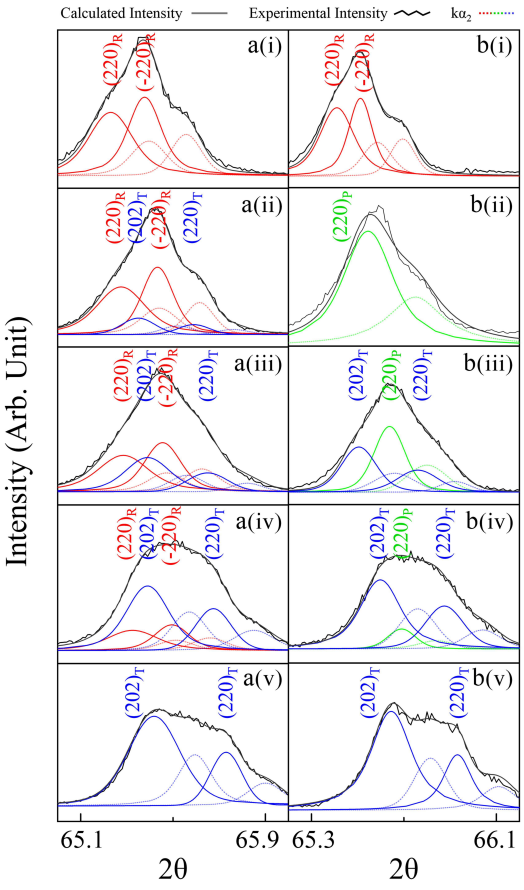
도면1



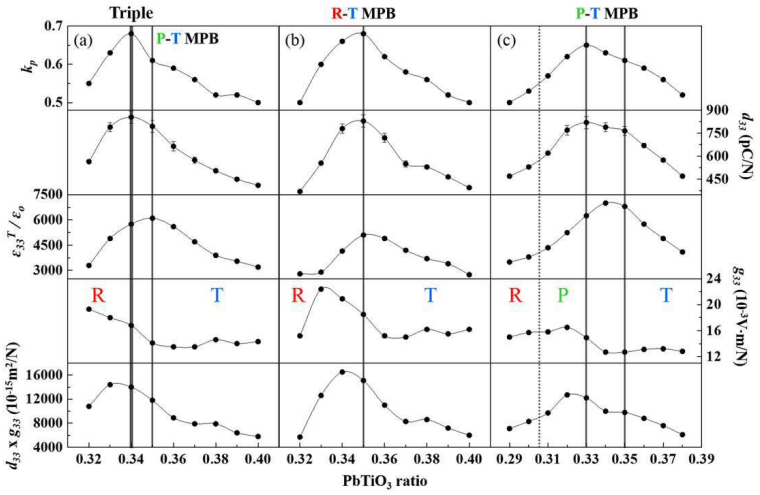
도면2


Calculated Intensity
Experimental Intensity
kα2
Intensity (Arb. Unit)
a(i)
b(i)
a(ii)
b(ii)
a(iii)
b(iii)
a(iv)
b(iv)
a(v)
b(v)
(220)R
(202)T
(-220)R
(220)T
(220)P
65.2
65.9
66.0
2θ

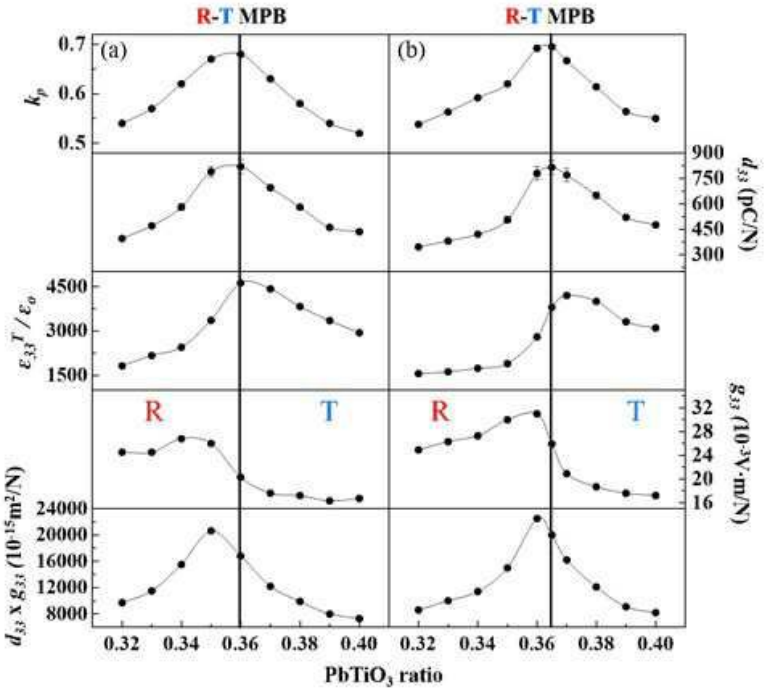
도면3


Calculated Intensity
Experimental Intensity
kα2
Intensity (Arb. Unit)
a(i)
b(i)
a(ii)
b(ii)
a(iii)
b(iii)
a(iv)
b(iv)
a(v)
b(v)
(220)R
(-220)R
(202)T
(220)T
(220)P
65.1
65.9
65.3
66.1
2θ

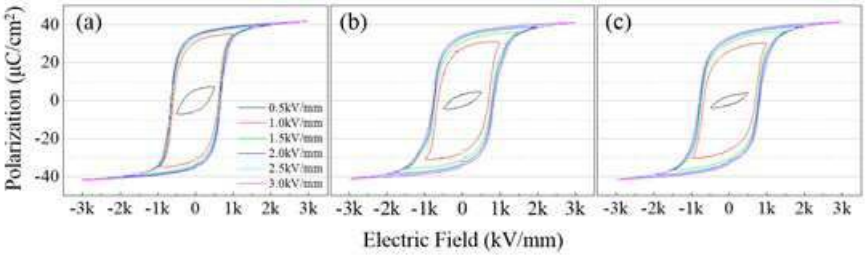
도면4


Triple
R-T MPB
P-T MPB
(a)
(b)
(c)
R
P
T
PbTiO3 ratio

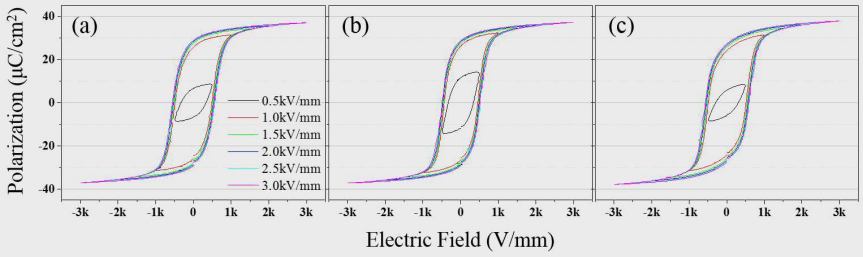
도면5


R-T MPB
R-T MPB
(a)
(b)
k_p
d_{33} (pC/N)
$\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_o$
g_{33} (10^{-3}V·m/N)
$d_{33} \times g_{33}$ (10^{-15}m^2/N)
R
T
R
T
PbTiO$_3$ ratio

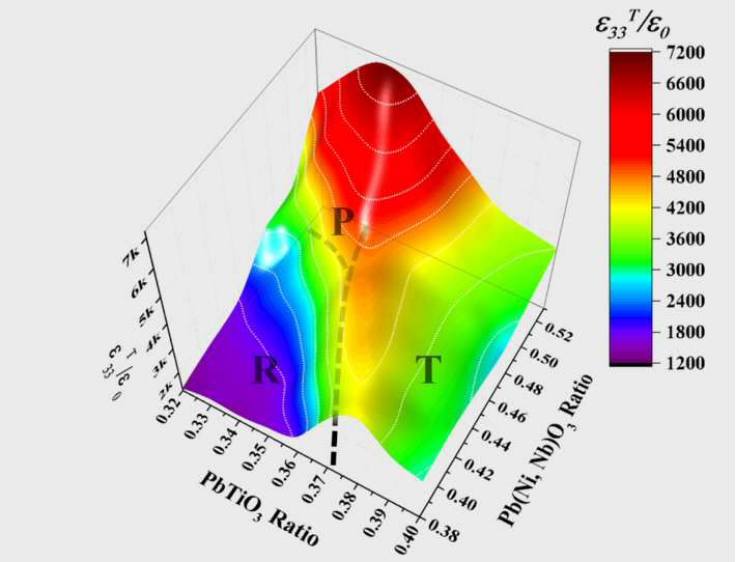
도면6


(a)
(b)
(c)
Polarization (μC/cm^2)
0.5kV/mm
1.0kV/mm
1.5kV/mm
2.0kV/mm
2.5kV/mm
3.0kV/mm
Electric Field (kV/mm)

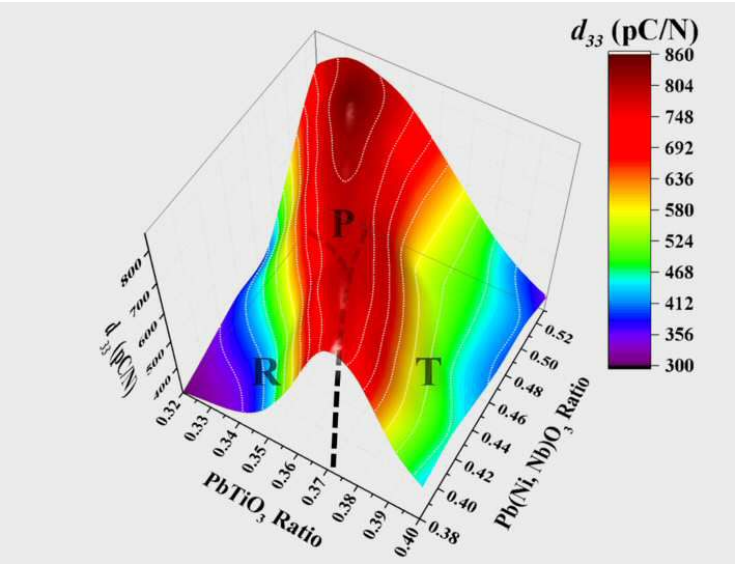
도면7


(a)
(b)
(c)
Polarization (μC/cm^2)
0.5kV/mm
1.0kV/mm
1.5kV/mm
2.0kV/mm
2.5kV/mm
3.0kV/mm
Electric Field (V/mm)

도면8


$\varepsilon_{33}{}^{T}/\varepsilon_0$
7200
6600
6000
5400
4800
4200
3600
3000
2400
1800
1200
P
R
T
PbTiO3 Ratio
Pb(Ni, Nb)O3 Ratio

도면9


d_{33} (pC/N)
860
804
748
692
636
580
524
468
412
356
300
P
R
T
PbTiO3 Ratio
Pb(Ni, Nb)O3 Ratio