



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년02월20일
 (11) 등록번호 10-1235434
 (24) 등록일자 2013년02월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 H01L 41/187 (2006.01) C04B 35/01 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2010-7015520
 (22) 출원일자(국제) 2009년06월22일
 심사청구일자 2011년06월13일
 (85) 번역문제출일자 2010년07월13일
 (65) 공개번호 10-2011-0038600
 (43) 공개일자 2011년04월14일
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2009/002817
 (87) 국제공개번호 WO 2010/001542
 국제공개일자 2010년01월07일
 (30) 우선권주장
 JP-P-2008-171618 2008년06월30일 일본(JP)
 (56) 선행기술조사문헌
 US20010015420 A1*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
 니혼도꾸슈도교 가부시키키가이샤
 일본국 아이치켄 나고야시 미주호쿠 다카츠지-초14-18
 (72) 발명자
 야마자키 마사토
 일본국 아이치켄 나고야시 미주호쿠 다카츠지-초14-18 니혼도꾸슈도교 가부시키키가이샤 내
 마츠오카 다카유키
 일본국 아이치켄 나고야시 미주호쿠 다카츠지-초14-18 니혼도꾸슈도교 가부시키키가이샤 내
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
 백명자, 김병진, 노태정

전체 청구항 수 : 총 9 항

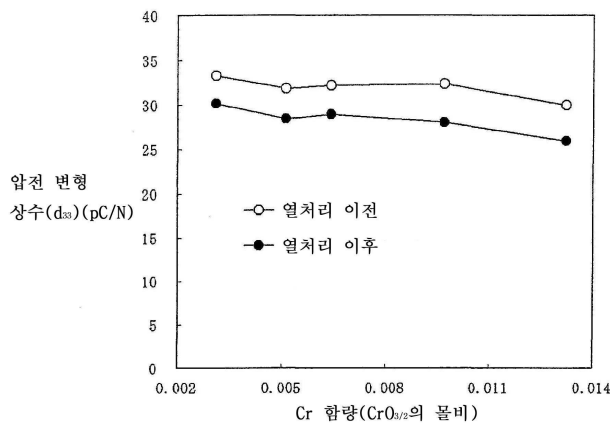
심사관 : 한재균

(54) 발명의 명칭 압전 세라믹 조성물 및 이것을 이용한 압전 소자

(57) 요약

본 발명은 높은 열저항 및 높은 압전 변형 상수를 갖는 압전 세라믹 조성물 및 상기 압전 세라믹 조성물을 이용하는 압전 소자를 제공한다. 본 발명의 압전 세라믹 조성물은 Na, Bi, Ti, Cr 및 O를 포함하는 압전 세라믹 조성물을 포함하며, 여기에서 Na, Bi, Ti, 및 Cr의 함유율은 그의 산화물에 의하여 다음의 구성 범위 이내로 된다: $a\text{Na}_2\text{O}-b\text{Bi}_2\text{O}_3-c\text{TiO}_2-d\text{CrO}_{3/2}$, 여기에서, a , b , c 및 d 는 몰분율이며; $0.030 \leq a \leq 0.042$; $0.330 \leq b \leq 0.370$; $0.580 \leq c \leq 0.620$; $0 < d \leq 0.017$; 그리고 $a+b+c+d=1$ 이다. 상기 압전 세라믹 조성물은 바람직하게는 강유전성 비스무트층 구조의 결정상을, 더욱 바람직하게는 $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 결정을 갖는다. 본 발명의 압전 소자는 상기 압전 세라믹 조성물로 형성되는 압전체 및 상기 압전체에 접촉되어 지지되는 적어도 한 쌍의 전극을 포함한다.

대표도 - 도2



(72) 발명자

야마가와 가츠야

일본국 아이치켄 나고야시 미주호쿠 다카즈지-초
14-18 니혼도꾸슈도교 가부시킴가이사 내

미츠오카 다케시

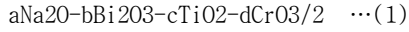
일본국 아이치켄 나고야시 미주호쿠 다카즈지-초
14-18 니혼도꾸슈도교 가부시킴가이사 내

특허청구의 범위

청구항 1

Na, Bi, Ti, Cr 및 O를 포함하며,

상기 Na, Bi, Ti, Cr 및 O의 함유율은 그의 산화물에 의하여 다음의 구성 범위 (1) 이내로 되는 압전 세라믹 조성물이고,



(여기에서, a, b, c 및 d는 몰분율이며; $0.030 \leq a \leq 0.042$; $0.330 \leq b \leq 0.370$; $0.580 \leq c \leq 0.620$; 그리고 $0 < d \leq 0.017$; 및 $a+b+c+d=1$ 임)

상기 압전 세라믹 조성물은 주기율표의 2족 원소를 포함하지 않음을 특징으로 하는 압전 세라믹 조성물.

청구항 2

삭제

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 압전 세라믹 조성물은 강유전성 비스무트층 구조의 결정상을 가짐을 특징으로 하는 압전 세라믹 조성물.

청구항 4

삭제

청구항 5

청구항 1에 있어서,

상기 압전 세라믹 조성물의 결정상은 $\text{Na}0.5\text{Bi}4.5\text{Ti}4015$ 결정임을 특징으로 하는 압전 세라믹 조성물.

청구항 6

청구항 3에 있어서,

상기 압전 세라믹 조성물의 결정상은 $\text{Na}0.5\text{Bi}4.5\text{Ti}4015$ 결정임을 특징으로 하는 압전 세라믹 조성물.

청구항 7

청구항 1, 청구항 3, 청구항 5 또는 청구항 6 중 어느 한 항에 있어서,

$\text{Cr}03/2$ 에 의한 Cr의 함량은 전체 압전 세라믹 조성물의 100 질량%에 기초하여 1.00 질량% 이하임을 특징으로 하는 압전 세라믹 조성물.

청구항 8

청구항 1, 청구항 3, 청구항 5 또는 청구항 6 중 어느 한 항에 있어서,

$\text{Cr}03/2$ 에 의한 Cr의 함량은 전체 압전 세라믹 조성물의 100 질량%에 기초하여 0.35 질량% 이하임을 특징으로 하

는 압전 세라믹 조성물.

청구항 9

청구항 1, 청구항 3, 청구항 5 또는 청구항 6 중 어느 한 항에 의한 압전 세라믹 조성물로 형성되는 압전체 및 상기 압전체에 접촉되어 지지되는 적어도 한 쌍의 전극으로 구성되는 것을 특징으로 하는 압전 소자.

청구항 10

청구항 7에 의한 압전 세라믹 조성물로 형성되는 압전체 및 상기 압전체에 접촉되어 지지되는 적어도 한 쌍의 전극으로 구성되는 것을 특징으로 하는 압전 소자.

청구항 11

청구항 8에 의한 압전 세라믹 조성물로 형성되는 압전체 및 상기 압전체에 접촉되어 지지되는 적어도 한 쌍의 전극으로 구성되는 것을 특징으로 하는 압전 소자.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 압전 세라믹 조성물 및 상기 압전 세라믹 조성물을 이용하는 압전 소자에 관한 것으로, 보다 상세하게는, Na, Bi 및 Ti는 포함하나 Pb는 포함하지 않는 압전 세라믹 조성물 및 상기 압전 세라믹 조성물을 이용하는 압전 소자에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 현재 실제로 널리 사용되는 압전 세라믹재는 티탄산납(이하, 단순히 "PT"로 칭함) 및 지르콘산 티탄산납(이하, 단순히 "PZT"로 칭함)으로 대표되는 납 함유 압전 세라믹재이다. 상기 납 함유 압전 세라믹재는 납(Pb) 성분을 포함하므로 제조 중 및 사용 중 그리고 사용 후 환경적인 영향에 대한 문제가 있다. 무연 압전(lead-free) 세라믹재의 시급한 개발이 요구된다. 또한, 상기 압전 세라믹재는 퀴리점을 가지며, 이 퀴리점을 초과하는 온도 범위에서는 압전 특성을 상실한다. 일반적으로, 납 함유 압전 세라믹재의 퀴리점은 약 200 ~ 500℃이다. 보다 높은 온도에서 사용 가능한 압전 세라믹재가 요구되고 있다.

[0003] 위의 요구를 만족시키는 압전 세라믹재로서, 비스무트(bismuth)층 구조의 강유전성 $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (이하, 경우에 따라 단순히 "NBT"로 칭함)이 주지되어 있다. 상기 NBT는 약 670℃의 높은 퀴리점을 가지며, 이는 상기 PT 및 상기 PZT의 퀴리점보다 높으며, 그러므로 500℃를 넘는 높은 온도 범위에서 사용가능한 무연 압전 세라믹재로 예상된다. 특허문헌 1 ~ 3, 및 비 특허문헌 1, 2 각각은 주성분으로서 상기 NBT를 포함하는 압전 세라믹 조성물을 개시한다.

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 특허문헌 1 : 일본국 특허공개공보 소50-67492호
 (특허문헌 0002) 특허문헌 2 : 일본국 특허공개공보 평11-29356호
 (특허문헌 0003) 특허문헌 3 : 일본국 특허공개공보 제2007-119269호

비특허문헌

- [0005] (비특허문헌 0001) 비특허문헌 1 : "층구조를 갖는 강유전성 비스무트 화합물의 세라믹에 있어서의 압전기성", 에스. 이케가미 및 아이. 우에다, 일본 응용 물리학 저널 ("piezoelectricity in Ceramics of Ferroelectric Bismuth Compound with Layer Structure", S. Ikegami and I. Ueda, Japanese Journal of Applied Physics), 13(1974), p. 1572-1577
- (비특허문헌 0002) 비특허문헌 2 : "피에조 및 피로 센서제용 입자-배향 및 Mn 코팅된(NaBi)(1-x)/2CaxBi4Ti4O15 세라믹", 티. 타케나카 및 케이. 사카타 및 케이. 사카타, 센서 및 물질("Grain-Oriented and Mn-Doped (NaBi)(1-x)/2CaxBi4Ti4O15 Ceramics for Piezo- and Pyrosensor Materials", T. Takenaka and K. Sakata, Sensor and Materials), 1(1988), p. 35-46

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0006] 상기 NBT는 납 성분을 포함하지 않으며 높은 퀴리점을 보이나, 낮은 압전 변형 상수(압전 왜곡 상수)(d 상수)의 문제점을 갖는다. 즉, 상기 NBT는 이에 인가되는 전압에 비하여 소량의 변위를 발생하여, 센서(예를 들면, 압력 센서)용의 NBT로 사용하기에 곤란하다. 일반적으로, NBT와 같은 이방성 결정 물질(crystal anisotropic material)의 압전 변형 상수가 배향 처리에 의하여 개선가능하다는 것은 주지되어 있다. 그러나, 배향 처리는 열간 성형(hot pressing)을 필요로 하며 제조 공정의 복잡화 및 제조 비용의 상승을 초래한다.
- [0007] 본 발명은 위와 같은 종래 기술의 문제점들의 관점에서 이루어진 것이다. 본 발명의 목적은 높은 열저항 및 높은 압전 변형 상수를 갖는 압전 세라믹 조성물 및 상기 압전 세라믹 조성물을 이용하는 압전 소자를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0008] 본 발명은 다음의 특징을 갖는다.
- [0009] [1]. Na, Bi, Ti, Cr 및 O를 포함하며, 상기 Na, Bi, Ti, Cr 및 O의 함유율은 그의 산화물에 의하여 다음의 구성 범위 (1) 이내로 됨을 특징으로 하는 압전 세라믹 조성물
- [0010] $a\text{Na}_2\text{O}-b\text{Bi}_2\text{O}_3-c\text{TiO}_2-d\text{CrO}_{3/2} \dots(1)$
- [0011] (여기에서, a, b, c 및 d는 몰분율(mole fractions)이며; $0.030 \leq a \leq 0.042$; $0.330 \leq b \leq 0.370$; $0.580 \leq c \leq 0.620$; $0 < d \leq 0.017$; 그리고 $a+b+c+d=1$ 임)
- [0012] [2]. 특징 [1]에 의한 상기 압전 세라믹 조성물로서, 이 압전 세라믹 조성물에는 실질적으로 주기율표의 2족 원소가 없음.
- [0013] [3]. 특징 [1] 또는 특징 [2]에 의한 상기 압전 세라믹 조성물로서, 이 압전 세라믹 조성물은 강유전성 비스무트층 구조의 주요 결정상(결정상)을 가짐.
- [0014] [4]. 특징 [3]에 의한 상기 압전 세라믹 조성물로서, 이 압전 세라믹 조성물의 주요 결정상은 $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 결정임.
- [0015] [5]. 특징 [1] 내지 특징 [4] 중 어느 하나에 의한 상기 압전 세라믹 조성물로서, 여기에서 $\text{CrO}_{3/2}$ 에 의한 Cr의 함량은 전체 압전 세라믹 조성물의 100 질량%에 기초하여 1.00 질량% 이하임.
- [0016] [6]. 특징 [1] 내지 특징 [4] 중 어느 하나에 의한 상기 압전 세라믹 조성물로서, 여기에서 $\text{CrO}_{3/2}$ 에 의한 Cr의 함량은 전체 압전 세라믹 조성물의 100 질량%에 기초하여 0.35 질량% 이하임.
- [0017] [7]. 특징 [1] 내지 특징 [6] 중 어느 하나에 의한 상기 압전 세라믹 조성물로 형성되는 압전체 및 상기 압전체에 접촉되어 지지되는 적어도 한 쌍의 전극으로 이루어지는 압전 소자.

발명의 효과

- [0018] 본 발명의 압전 세라믹 조성물은 납 성분을 포함하지 않으며, 높은 큐리점 및 높은 열저항 뿐만 아니라 높은 압전 변형 상수를 보인다. 본 발명의 압전 세라믹 조성물은 비 배향상태(결정 입자가 실질적으로 배향성을 전혀 갖지 않음)에서도 이러한 압전 특성을 보유할 수 있다. 상기 압전 세라믹 조성물의 큐리점은, 상기 압전 세라믹 조성물이 주기율표의 2족 원소를 실질적으로 포함하지 않을 때, 상기 Na-Bi-Ti-Cr-O 조성 시스템의 효과에 의하여, 큐리점에 있어서의 감소없이, 확실히 증가 가능하다. 상기 압전 세라믹 조성물은 또한, 상기 2족 원소를 실질적으로 포함하지 않을 때, 고열에의 노출 동안에도 실제 사용에 있어서 아무런 문제를 유발하지 않는 범위 이내로 상기 압전 세라믹 조성물의 상기 압전 변형 상수(d33)의 저하량을 제한할 수 있다는 장점을 보유할 수 있다. 상기 압전 세라믹 조성물이 상기 2족 원소를 실질적으로 포함하지 않을 때, 본 발명에서는 X선 형광 분석법(XRF)에 의하여 상기 2족 원소를 검출할 수 없음을 주지해야 한다.
- [0019] 상기 압전 세라믹 조성물이 강유전성 비스무트층 구조의 주요 결정상을 가질 때, 상기 압전 세라믹 조성물의 열저항 및 압전 변형 상수를 특히 높은 레벨로 개선할 수 있다. 또한, 상기 압전 세라믹 조성물의 주요 결정상이 $Na_{0.5}Bi_{4.5}Ti_4O_{15}$ 결정일 때, 상기 압전 세라믹 조성물의 열저항 및 압전 변형 상수를 보다 높은 레벨로 개선할 수 있다.
- [0020] 또한, $CrO_{3/2}$ 에 의한 Cr의 함량이 상기 전체 압전 세라믹 조성물의 100 질량%에 기초하여 1.00 질량% 이하일 때 (더욱 바람직하게는, 0.35 질량% 이하), 상기 압전 세라믹 조성물의 열저항 및 압전 변형 상수를 특히 높은 레벨로 개선할 수 있다. 본 발명의 압전 소자는 납 성분을 포함하지 않으며, 높은 큐리점을 갖는 높은 열저항 뿐만 아니라 높은 압전 변형 상수와 같은 우수한 압전 특성을 보인다.

도면의 간단한 설명

- [0021] 도 1은 표본번호 1 및 표본번호 3의 압전 세라믹 조성물의 X선 회절 측정 결과를 나타내는 복합적인 도표
- 도 2는 압전 세라믹 조성물의 Cr 함량과 압전 변형 상수(d33) 사이의 상관관계를 나타내는 그래프
- 도 3은 본 발명에 의한 압전 소자의 일 예를 나타내는 사시도

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0022] [1] 압전 세라믹 조성물
- [0023] 본 발명의 압전 세라믹 조성물은 Na, Bi, Ti 및 Cr의 함유율이 그의 산화물 에 의하여 다음의 구성 범위 (1) 이내로 되도록 Na, Bi, Ti, Cr 및 O를 포함한다:
- [0024] $aNa_2O-bBi_2O_3-cTiO_2-dCrO_{3/2} \dots(1)$
- [0025] 여기에서, a , b , c 및 d 는 몰분율이며; $0.030 \leq a \leq 0.042$; $0.330 \leq b \leq 0.370$; $0.580 \leq c \leq 0.620$; $0 < d \leq 0.017$; 그리고 $a+b+c+d=1$ 이다.
- [0026] 달리 말하자면, 본 발명의 압전 세라믹 조성물은, 금속 요소 Na, Bi, Ti 및 Cr의 구성비가 금속 산화물 Na_2O , Bi_2O_3 , TiO_2 및 $CrO_{2/3}$ 에 의하여 하기의 식 (2)로 나타내어질 때, 상기 산화물의 몰분율 a , b , c 및 d 이 하기의 식 (3) ~ (7)을 만족시키도록 Na, Bi, Ti, Cr 및 O를 포함한다.
- [0027] $aNa_2O-bBi_2O_3-cTiO_2-dCrO_{3/2} \dots(2)$
- [0028] $0.030 \leq a \leq 0.042 \dots(3)$
- [0029] $0.330 \leq b \leq 0.370 \dots(4)$
- [0030] $0.580 \leq c \leq 0.620 \dots(5)$
- [0031] $0 < d \leq 0.017 \dots(6)$

- [0032] $a+b+c+d=1 \dots(7)$
- [0033] 상기 몰분율 "a"는 Na_2O 에 의한 Na의 몰 함량 대 Na_2O , Bi_2O_3 , TiO_2 , 및 $\text{CrO}_{2/3}$ 에 의한 Na, Bi, Ti 및 Cr의 전체 몰 함량의 비율(몰비, $a/(a+b+c+d)$)을 나타내며, 이는 $0.030 \leq a \leq 0.042$ 의 상기 범위 이내로 된다. 상기 압전 세라믹 조성물은 상기 몰분율(a)이 위 범위 이내로 될 때 유리하게 더욱 높은 압전 변형 상수를 갖는다.
- [0034] 상기 몰분율 "b"은 Bi_2O_3 에 의한 Bi의 몰 함량 대 Na_2O , Bi_2O_3 , TiO_2 , 및 $\text{CrO}_{2/3}$ 에 의한 Na, Bi, Ti 및 Cr의 전체 몰 함량의 비율(몰수 비율(mole number ratio), $b/(a+b+c+d)$)을 나타내며, 이는 $0.330 \leq b \leq 0.370$ 의 상기 범위 이내로 된다. 상기 압전 세라믹 조성물은 상기 몰분율(b)이 위 범위 이내로 될 때 유리하게 더욱 높은 압전 변형 상수를 갖는다.
- [0035] 상기 몰분율 "c"은 TiO_2 에 의한 Ti의 몰 함량 대 Na_2O , Bi_2O_3 , TiO_2 , 및 $\text{CrO}_{2/3}$ 에 의한 Na, Bi, Ti 및 Cr의 전체 몰 함량의 비율(몰비, $c/(a+b+c+d)$)을 나타내며, 이는 $0.580 \leq c \leq 0.620$ 의 상기 범위 이내로 된다. 상기 압전 세라믹 조성물은 상기 몰분율(c)이 위 범위 이내로 될 때 유리하게 더욱 높은 압전 변형 상수를 갖는다.
- [0036] 상기 몰분율 "d"은 $\text{CrO}_{2/3}$ 에 의한 Cr의 몰 함량 대 Na_2O , Bi_2O_3 , TiO_2 , 및 $\text{CrO}_{2/3}$ 에 의한 Na, Bi, Ti 및 Cr의 전체 몰 함량의 비율(몰비, $d/(a+b+c+d)$)을 나타내며, 이는 $0 < d \leq 0.017$ 의 상기 범위 이내로 된다. 상기 압전 세라믹 조성물은 상기 몰분율(d)이 위 범위 이내로 될 때 특히 더욱 높은 압전 변형 상수를 보이며 상기 몰분율(d)이 위 범위 이내로 될 때 우수한 압전 특성을 보유한다. 상기 압전 세라믹 조성물은 $d > 0.017$ 일 때 낮은 압전 변형 상수를 보이는 경향이 있다. 그 이유는 상기 압전 세라믹 조성물의 결정 구조가 강유전성 비스무트층 구조의 내에서 과도하게 큰 결정 왜곡으로 인하여 불안정해지기 때문인 것으로 추정된다. 그러므로, 상기 몰분율(d)은 바람직하게는 $0 < d \leq 0.017$ 의 범위 이내로, 더욱 바람직하게는 $0 < d \leq 0.010$ 의 범위 이내로 된다.
- [0037] 본 발명의 압전 세라믹 조성물이 강유전성 비스무트층 구조의 주요 결정상을 갖는다는 것은 바람직하다. 본 발명에서, 상기 강유전성 비스무트층 구조는 $[(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}]$ 및 $[(\text{X}_{m-1}\text{Ti}_m\text{O}_{3m+1})^{2-}]$ 의 층이 함께 교대로 라미네이트된 결정 구조를 갖는 화합물을 칭한다. 위의 식에서, X는 Na 및 Bi를 나타내고, 1 ~ 8의 정수를 나타낸다. 상기 강유전성 비스무트층 구조의 세라믹 구성이 $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 결정으로 된다는 사실은 특히 바람직하다. 이는 상기 압전 세라믹 조성물이 특히 높은 열저항 뿐만 아니라 특히 높은 압전 변형 상수를 보유할 수 있다는 것을 가능하게 해준다.
- [0038] 이는, 상기 압전 세라믹 조성물의 주요 결정상이 강유전성 비스무트층 구조로 될 때, 상기 강유전성 비스무트층 구조는 후술하는 예에서와 같은 방식으로 X선 회절에 의하여 측정된 바의 X선 회절 도표에서 상기 압전 세라믹 조성물의 주성분으로 명시된다는 것을 의미한다. 상기 압전 세라믹 조성물이 실질적으로 이러한 결정상으로만 된다는 것은 특히 바람직하다..
- [0039] 또한 $\text{CrO}_{3/2}$ 에 의하여 Cr 함량이 전체 압전 세라믹 조성물의 100 질량%에 기초하여 0 질량%보다 많고 1.00 질량% 이하로 됨은 특히 바람직하다. 달리 말하자면, 상기 압전 세라믹 조성물은 바람직하게는 $0 < \text{MCr} \leq 1.00$ 의 조건을 만족하며, 여기에서 MCr은 $\text{CrO}_{3/2}$ 에 의한 Cr 함량(질량%)을 나타낸다. 위의 함량 범위에서, 상기 압전 세라믹 조성물은 특히 높은 압전 변형 상수를 보이며 우수한 압전 특성을 보유한다. 상기 압전 세라믹 조성물은 $\text{MCr} > 1.00$ 일 때에는, 낮은 압전 변형 상수를 보이는 경향이 있다. 그 이유는 상기 압전 세라믹 조성물의 결정 구조가 강유전성 비스무트층 구조의 내에서 과도하게 큰 결정 왜곡으로 인하여 불안정해지기 때문인 것으로 추정된다. 그러므로, 상기 $\text{CrO}_{3/2}$ 에 의한 Cr 함량은 $0 < \text{MCr} \leq 0.70$ 의 범위 이내로 되는 것이 더욱 바람직하고, $0 < \text{MCr} \leq 0.35$ 의 범위 이내로 되는 것이 더욱 더 바람직하다.
- [0040] 상기 강유전성 비스무트층 구조는 Na-Bi-Ti-O 압전기 조성 시스템에 Cr을 첨가함으로써 특히 높은 효율성으로 형성될 수 있다. 상기 첨가 요소 Cr는 강유전성 비스무트층 구조의 결정, 특히 $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (NBT)의 형성을 촉진시키는 데에 있어서, 그리고 상기 결정 형성 동안의 불순물 상(phase) 또는 상들(phases)의 성장을 제한하는 데에 있어서 특히 효과적인 것으로 추정된다. 이러한 불순물 상 또는 상들의 예로는 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 결정 및 $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ 결정의 것들이 있다. 즉, 이러한 불순물 상 또는 상들의 성장은 상기 강유전성 비스무트층 구조의 결정을 매우 높은 수율로 형성하여 우수한 압전 특성을 갖는 압전 세라믹 조성물을 제공하기 위하여 Cr의 첨가에 의하여 효과적으로 제한할 수 있는 것으로 추정된다.

- [0041] 또한, 상기 Na-Bi-Ti-O 압전기 조성 시스템에 Cr을 첨가하는 것은, 상기 강유전성 비스무트층 구조는 NBT의 형성 동안, 압전 변형 상수를 증가시키기 위하여 상기 NBT 결정 구조에 있어서 왜곡을 허용하는 것으로 추정된다.
- [0042] 본 발명의 압전 세라믹 조성물은, 결정 입자의 배향이 없는 다결정 형태인 경우에도, 상기 상술한 바의 높은 저항 및 높은 압전 변형 상수를 발휘할 수 있다.
- [0043] 상기 압전 세라믹 조성물로 하여금 600℃에서 1시간 동안의 열처리 이후에도 20 pC/N 이상의 압전 변형 상수(d33)를 유지하도록 하기 위해서는, $0.030 \leq a \leq 0.042$, $0.030 = b = 0.370$, $0.580 \leq c \leq 0.620$, $0 < d \leq 0.017$ 및 $0 < MCr \leq 0.70$ 의 조건을 만족시키는 것이 바람직하다.
- [0044] 본 발명에서 상기 압전 세라믹 조성물의 제조 공정에는 특별한 제한이 없다. 상기 압전 세라믹 조성물은 그의 결과적인 구성이 위의 구성 범위(1)를 만족시키도록 각각의 구성 금속 요소의 원료 분말 물질(산화물, 탄산염, 탄산수소염, 질산염 분말 등)을 혼합하고, 상기 원료 분말 혼합물을 소결 온도보다 낮은 온도에서 하소하며, 그리고 1000℃ 이상의 온도(최고 온도)에서 상기 원료 분말 혼합물을 소결함으로써 제조가능하다.
- [0045] 상기 압전 세라믹 조성물 제조 공정의 보다 구체적인 일 예는 다음과 같다. 우선, 상기 구성 금속 요소 Na, Bi, Ti 및 Cr의 원료 물질로서 탄산나트륨 분말, 비스무트 산화물 분말, 산화티타늄 분말 및 크롬 산화물 분말을 준비한다. 이들 원료 분말 물질을 그의 결과적인 구성이 위의 구성 범위(1)를 만족시키도록 중량을 재고 믹서(예를 들면, 볼밀(ball mill))에 의하여 분산매(예를 들면, 에탄올)로써 습식 혼합한다. 원료 분말 혼합물을 얻기 위하여 이렇게 얻어진 슬러리를 건조시킨다. 여기에서, 사용된 상기 원료 물질 분말 각각은 2족 원소를 매우 작은 양으로 포함하거나 또는 2족 원소를 전혀 포함하지 않는다.
- [0046] 그리고나서 상기 원료 분말 혼합물을 하소한다(예를 들면, 600℃ ~ 1100℃에서 10분 ~ 300분 동안 공기 중에서). 상기 하소된 분말 혼합물을 바인더(예를 들면, 폴리비닐 알코올, 폴리비닐 부티랄 등) 및 분산매(예를 들면, 알코올, 에테르 등)로써 블렌딩하고, 믹서(예를 들면, 볼밀(볼밀))에 의하여 습식 분쇄에 취한다. 과립 분말재를 얻기 위하여 이렇게 얻어진 슬러리를 건조시켜 과립화한다.
- [0047] 상기 과립 분말재를 소망하는 형상으로 성형한다. 상기 성형 조건에는 특별한 제한이 없다. 상기 성형은 바람직하게는, 예를 들면, 약 30MPa에서의 단축(uniaxial) 성형과 이어지는 약 150MPa에서의 냉간 등방압 성형(cold isostatical press, CIP)에 의하여 수행한다. 그 후, 상기 성형체를 소결한다. 이로써, 본 발명의 압전 세라믹 조성물을 소결체의 형태로 제작한다.
- [0048] [2] 압전 소자
- [0049] 본 발명의 압전 소자는 본 발명의 압전 세라믹 조성물로 형성되는 압전체 및 상기 압전체와 접촉되어 지지되는 적어도 한 쌍의 전극을 갖는다.
- [0050] 상기 압전체는 압전 소자의 압전 특성을 발휘하는 상당 부분으로서 기능하도록 본 발명의 압전 세라믹 조성물로 형성된 압전 세라믹 제품을 칭한다. 상기 압전체의 형상 및 크기에는 특별한 제한이 없다. 상기 압전체의 형상 및 크기는 압력 측정, 진동 등의 목적에 따라 상기 압전 소자의 용도에 따라 적절하게 선택할 수 있다. 압력 측정의 목적을 위한 용도에 있어서, 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 형성 가능하다. 본 발명의 압전 소자는 함께 라미네이트된 위의 형상으로 된 다수개의 압전 몸체를 가질 수 있다.
- [0051] 상기 한 쌍의 전극은 압전체의 표면 상에 형성되고 상기 압전체의 표면에 접촉되어 지지되는 도전체층을 칭한다. 이들 전극은 압전체의 상이한 표면 상에 또는 압전체의 동일한 일 표면 상에 형성 가능하다. 상기 전극의 형상, 크기 및 물질에는 특별한 제한이 없다. 상기 전극의 형상, 크기 및 물질은 상기 압전체의 크기 및 상기 압전 소자의 용도 등에 따라 적절히 선택할 수 있고, 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. 상기 전극의 형성 공정에는 특별한 제한이 없다. 일반적으로, 상기 전극 각각은 임의 소망하는 압전체 표면에 도전성 페이스트를 도포하고 상기 도전성 페이스트를 소부함으로써 형성가능하다.
- [0052] 상기 압전 소자의 일 예로서, 도 3에 압전 소자(200)를 도시한다. 상기 압전 소자(200)는 중앙 관통공(130)을 갖는 원형 플레이트 형상이며, 본 발명의 압전 세라믹 조성물로 형성되는 압전체(100) 및 상기 압전체(100)의 대향 주표면들에 형성되는 도전체층(301) 및(302)(한 쌍의 전극으로서)을 포함한다.
- [0053] 상기 도전체층은, 예를 들면, 본 발명의 압전 세라믹 조성물 소결체의 표면을 평행 연마(parallel polishing)한

후, 상기 소결 압전체의 연마된 표면에 도전성 페이스트를 도포하고 상기 도전성 페이스트를 소부(예를 들면, 600 ~ 800℃에서 10분 동안)함으로써 형성가능하다. 상기 도전성 페이스트는 일반적으로 글래스 프리트(glass frit), 도전성 성분 및 유기 매체로 제작한다. 여기에서 상기 글래스 프리트는 상기 압전체와 상기 전극 사이의 결합 강도를 개선하고자 사용된다.

[0054] 상기 도전성 성분의 예로는 은, 금, 팔라듐 및 백금과 같은 귀금속의 분말 및 그의 2가지 이상의 혼합물이 있다. 또한, 구리 및 니켈과 같은 금속의 분말 및 그의 합금 및 그의 혼합물을 도전성 성분으로서 사용할 수도 있다.

[0055] 본 발명의 압전 소자는 상기 상술한 바의 압전 특성을 확보하기 위하여 분극화 처리될 수도 있다. 상기 분극화 처리는 상기 압전 소자를 제어된 온도(예를 들면, 실리콘 오일 또는 불활성 액체(Fluorinert liquid)와 같은 고 절연 액체에서 25℃ ~ 250℃에서)의 절연 분위기에 넣고, 그리고 나서, 상기 전극들 사이에 1 ~ 60분 동안 1 ~ 10kV/mm의 전기장을 인가함으로써 수행가능하다.

[0056] 《실시예》

[0057] 다음의 예로써 본 발명을 아래에 더욱 상세히 설명한다.

[0058] (실시예 1)

[0059] 탄산나트륨(Na_2CO_3 , 순도: 99.53%), 비스무트 산화물(Bi_2O_3 , 순도: 98.8%), 산화티타늄(TiO_2 , 순도: 99.0%) 및 크롬 산화물(Cr_2O_3 , 순도: 99.8%)의 원료 분말을 표 1(예: 표본번호 2 ~ 6, 비교예: 표본번호 1 및 7)에 나타낸 몰분율을 갖도록 중량을 제어, 15시간 동안 볼밀에 의하여 에탄올로써 습식 혼합에 취하였다. 이렇게 얻어진 슬러리를 온수욕에서 건조시켜, 원료 분말 혼합물을 얻었다. 상기 원료 분말 혼합물을 800℃에서 120분 동안 하소하고, 유기 바인더 및 에탄올로써 블렌딩하며, 15시간 동안 볼밀에 의하여 습식 혼합에 취하였다. 이렇게 얻어진 슬러리를 건조시켜 과립화하여 과립 분말재를 얻었다. 여기에서, 상기 원료 분말 각각에는 유도결합 플라즈마(Inductively Coupled Plasma, ICP) 발광 분석법에 의하여 2주 원소가 전혀 검출 및 확인되지 않았다.

[0060] 상기 과립 분말재를 30MPa에서의 단축 성형에 의하여 직경이 20mm이고 두께가 3mm인 디스크 형상으로 성형하였다. 상기 성형체를 150MPa에서의 냉간 등방압 성형기(CIP)에 취하였고, 1150℃에서 120분 동안 소결하였다. 이로써, 표본번호 1 ~ 7 각각의 소결체를 완성하였다.

표 1

[0061]

| 표본번호 | 압전 세라믹 조성물 | | | | | CrO _{3/2} 함량 (질량%) |
|------|----------------------|------------------------------------|----------------------|------------------------|--------|--------------------------------|
| | a | b | c | d | - | |
| | Na ₂ O몰분율 | Bi ₂ O ₃ 몰분율 | TiO ₂ 몰분율 | CrO _{2/3} 몰분율 | CoO몰분율 | |
| *1 | 0.0385 | 0.3462 | 0.6154 | *0.0000 | 0.0000 | *0.00 |
| 2 | 0.0369 | 0.3456 | 0.6144 | 0.0031 | 0.0000 | 0.11 |
| 3 | 0.0368 | 0.3449 | 0.6132 | 0.0051 | 0.0000 | 0.18 |
| 4 | 0.0367 | 0.3445 | 0.6124 | 0.0064 | 0.0000 | 0.23 |
| 5 | 0.0366 | 0.3433 | 0.6103 | 0.0097 | 0.0000 | 0.35 |
| 6 | 0.0365 | 0.3421 | 0.6082 | 0.0132 | 0.0000 | 0.48 |
| *7 | 0.0368 | 0.3450 | 0.6131 | *0.0000 | 0.0051 | *0.00 |

[0062] 각 소결체의 양쪽 대향 주표면을 연마하였다. 글래스 프리트(SiO_2 , Al_2O_3 , ZnO 및 TiO_2 포함)의 은 페이스트, 은 분말 및 부틸 카비톨 아세테이트를 상기 소결체의 주표면들에 도포하고 상기 도전성 페이스트를 700℃에서 20분 동안 소부함으로써 상기 소결체의 각각의 주표면들 상에 한 쌍의 전극을 형성하였다. 상기 소결체의 주표면들에 전극이 형성된 그 결과적인 압전 소자를 150℃ 절연유 내에서 30분 동안 9kV/mm의 전기장을 인가함으로써 분극화하였다.

[0063] 각각의 상기 압전 소자의 압전 변형 상수(d33)를 열처리 전후로 600℃에서 1시간 동안 측정하였다. 상기 압전 변형 상수(d33)의 측정은 상기 압전 소자를 20℃의 항온조 내에 정지상태로 놓는 조건 하에서 임피던스 분석기

(휴렛패커드사제 모델 "4194A")를 사용하여 EMAS-6100에 의하여 수행하였다. 그 측정 결과를 표 2에 나타낸다. Cr 함량과 열처리 전후의 상기 압전 소자의 압전 변형 상수 사이의 상관 관계를 도 2에서 그래프 형태로 나타낸다.

[0064] 또한, 각각의 상기 압전 소자의 $\epsilon_{33T}/\epsilon_0$ (비유전율), Q_m 값(기계적 양호도, 1kHz에서의 캐패시턴스로부터 구함) 및 kt 값(전기기계 결합 계수)을 측정하였다. 이들 값의 측정은 일본 전자 물질 제조업자 표준, 압전 세라믹 발진기의 특성 분석을 위한 전자 테스트 방법 EMAS-6100("Standard of Electronic Materials Manufacturers Association of Japan, Electronic Test Methods for the Characterization of Piezoelectric Ceramic Oscillators EMAS-6100")에 따라 수행하였다.

[0065] 각각의 상기 압전 소자에 있어서 상기 압전 세라믹 조성물의 구성 범위 및 결정상을 확인하기 위하여, 위와 동일한 상기 압전 세라믹 조성물 소결체를 X선 형광 분광법에 의한 조성 분석 뿐만 아니라 X선 회절에 의한 결정상 확인에 취하였다. 상기 X선 형광 분광법 조성 분석은 X선 형광분석기(리가쿠사(Rigaku Co.)제 모델 "ZSX100e")를 사용하여 수행하였다. 상기 X선 회절 관찰은 X선 회절계(리가쿠사제 모델 "RU-200T")를 사용하여 수행하였다. 상기 분석 및 확인 결과를 표 2에 나타낸다. 표본번호 1 및 3의 X선 회절 도표를 도 1에 나타낸다.

표 2

[0066]

| 표본번호 | 압전 세라믹 조성물의 물성 | | | | | | |
|------|-----------------------------|-------|--------|-----------------|-----------------|-----|-----|
| | $\epsilon_{33T}/\epsilon_0$ | Q_m | kt (%) | 열처리 이전 | 열처리 이후 | 결정상 | |
| | | | | d_{33} (pC/N) | d_{33} (pC/N) | 주 | 기타 |
| *1 | 150 | 1300 | 10.0 | 12.9 | - | NBT | BiT |
| 2 | 111 | 4600 | 35.1 | 33.3 | 30.2 | NBT | 무 |
| 3 | 122 | 4800 | 34.2 | 31.9 | 28.5 | NBT | 무 |
| 4 | 110 | 4400 | 27.8 | 32.2 | 29.0 | NBT | 무 |
| 5 | 110 | 3600 | 34.6 | 32.4 | 28.1 | NBT | 무 |
| 6 | 111 | 2800 | 29.7 | 30.0 | 26.0 | NBT | 무 |
| *7 | 150 | 1500 | 27.0 | 30.0 | - | NBT | - |

[0067]

결정상 : NBT... $Na_{0.5}Bi_{4.5}Ti_4O_{15}$, BiT... $Bi_4Ti_3O_{12}$

[0068]

표 1 및 표 2의 결과로부터 알 수 있는 바와 같이, 표본번호 1의 크롬 프리(Cr-free) 압전 소자는 12.9pC/N의 낮은 d_{33} 값, 1300의 작은 Q_m 값 및 10.0%의 작은 kt 값을 가졌다. (표본 1의 압전 소자는 열처리 이전의 그의 낮은 d_{33} 값 때문에 열처리하지 않았음.) 또한, 표본번호 1의 상기 압전 세라믹 조성물은 상기 X선 회절 측정 결과로부터 알 수 있는 바와 같이 제 2 결정상을 가졌다. Cr 대신으로 Co를 사용한 표본번호 7의 상기 압전 소자는 30pC/N의 높은 d_{33} 값 및 27.0%의 양호한 kt 값을 가졌으나 1500의 작은 Q_m 값을 가졌다. 한편, 본 발명의 예에 해당하는 표본번호 2 ~ 6의 상기 압전 소자는, 30 ~ 33.3pC/N의 매우 높은 d_{33} 값, 27.8 ~ 35.1%의 매우 양호한 kt 값, 및 2800 ~ 4800의 매우 양호한 Q_m 값을 가졌다. 상기 X선 회절 측정 결과로부터 알 수 있는 바와 같이, 표본번호 2 ~ 6의 상기 압전 세라믹 조성물 각각은 제 2 결정상이 없는 강유전성 비스무트층 구조의 $Na_{0.5}Bi_{4.5}Ti_4O_{15}$ 의 결정상을 가졌다.

[0069]

특히, 표본번호 2 ~ 3 및 표본번호 5 ~ 6의 압전 소자는 600°C의 높은 온도에서의 열처리 이후에 26.0 ~ 30.2pC/N의 매우 높은 d_{33} 값을 가졌다. 상기 d_{33} 값의 유지 비율은 바람직하게 86.7 ~ 90.7%이었다. 이들 압전 소자가 600°C에서도 높은 열저항을 발휘할 수 있음은 명백하다. 또한, 표본번호 2 ~ 6의 상기 압전 세라믹 조성물은 결정 배향을 전혀 갖지 않았음이 확인되었다. 이러한 비 배향상태에서도 위의 우수한 물성을 충분히 발휘할 수 있음은 명백하다.

[0070]

(실시예 2)

[0071]

상기 실시예 1의 표본번호 2의 압전 세라믹 조성물(압전 소자) 및 2족 원소 Ba 및 Sr을 상기 표본번호 2의 압전 기 전기 조성에 추가하여 제작한 압전 세라믹 조성물(압전 소자)(비교예)을 상기 큐리점(T_c), 초기 압전 변형 상수(d_{33})(열처리 이전) 및 600°C에서 1시간 동안의 열처리 이후의 압전 변형 상수(d_{33})에 대하여

테스트하였다. 여기에서, 표본번호 2의 압전 세라믹 조성물에 대한 원료 분말은 실시예 1에서 사용한 것들과 동일하다. 표본번호 8 및 9의 압전 세라믹 조성물에 대해서는, NBT의 주성분을 $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 로 표시할 때, 표본번호 2의 압전 세라믹 조성물용 원료 물질에 기초하여, $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})$ 를 25 몰%의 Ba 및 25 몰%의 Sr로 각각 대체함으로써 원료 물질 제작하였다. 이들 원료 분말을 사용함으로써, 실시예 1에서와 동일한 방식으로 상기 압전 세라믹 조성물을 제작하였다. 각각의 상기 압전 세라믹 조성물들로부터 상기 압전 소자를 얻었다.

[0072] 임피던스 분석기(휴렛패커드사제 모델 "4194A") 및 전기로를 사용하여 각각의 상기 압전 소자(표본)의 큐리점(큐리 온도)(T_c)를 측정하였다. 상기 압전 소자의 초기 압전 변형 상수(d_{33})(열처리 이전) 및 600°C 에서 1시간 동안의 열처리 이후의 상기 압전 변형 상수(d_{33})를 실시예 1에서와 동일한 방식으로 측정하였다. 그 측정 결과를 표 1에 나타낸다. 또한, 표본번호 8 및 9의 압전 소자의 소결체에 대하여 X선 형광 분석법을 수행하였다. 상기 표본번호 8 및 9의 압전 소자의 소결체에서 Ba 및 Sr 성분들을 검출하였다.

표 3

| 표본번호 | 2족 원소 | 압전 세라믹 조성물의 물성 | | |
|------|-------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| | | $T_c(^\circ\text{C})$ | 열처리 이전 | 열처리 이후 |
| | | | $d_{33}(\text{pC/N})$ | $d_{33}(\text{pC/N})$ |
| 2 | 무 첨가 | 690 | 33.3 | 30.2 |
| *8 | Ba | 580 | 17.5 | 0 |
| *9 | Sr | 570 | 22.3 | 0 |

[0074] 상기 2족 원소 Ba 및 Sr를 각각 포함하는 상기 표본번호 8 및 9(비교예)의 압전 세라믹 조성물은 표 3에 나타낸 바와 같이 600°C 보다 미만의 낮은 큐리점(T_c)을 가졌다. 비록 상기 표본번호 2의 압전 세라믹 조성물의 상기 압전 변형 상수(d_{33})(압전 소자)는 상기 열처리에 의하여 다소 열화되었으나, 상기 열처리 전후로 상기 압전 변형 상수(d_{33})의 저하량은 실제 사용에 있어서 아무런 문제점을 유발하지 않는 범위 이내로 되었다. 한편, 상기 표본번호 8 및 9의 압전 세라믹 조성물의 상기 압전 변형 상수(d_{33})(압전 소자)는 상기 열처리에 의하여 크게 열화되었다. 압전 세라믹 조성물이 상기 2족 원소가 실질적으로 포함하지 않도록 함으로써, 위의 구성 범위 (1)에서 Na, Bi, Ti, Cr 및 O를 포함하는 본 발명의 압전 세라믹 조성물이 큐리점에 있어서의 감소를 피할 수 있었고 상기 압전 변형 상수(d_{33})의 저하량을 실제 사용에서 아무런 문제점을 유발하지 않는 정도로 제한할 수 있었음이 위 결과로부터 명백하다.

[0075] 본 발명은 위의 실시예들에 한정되지 않는다. 당업자는 본 발명의 범위 내에서 상술한 바의 실시예들에 대하여 다양한 수정 및 변형을 가할 수 있다.

[0076] (산업상 이용가능성)

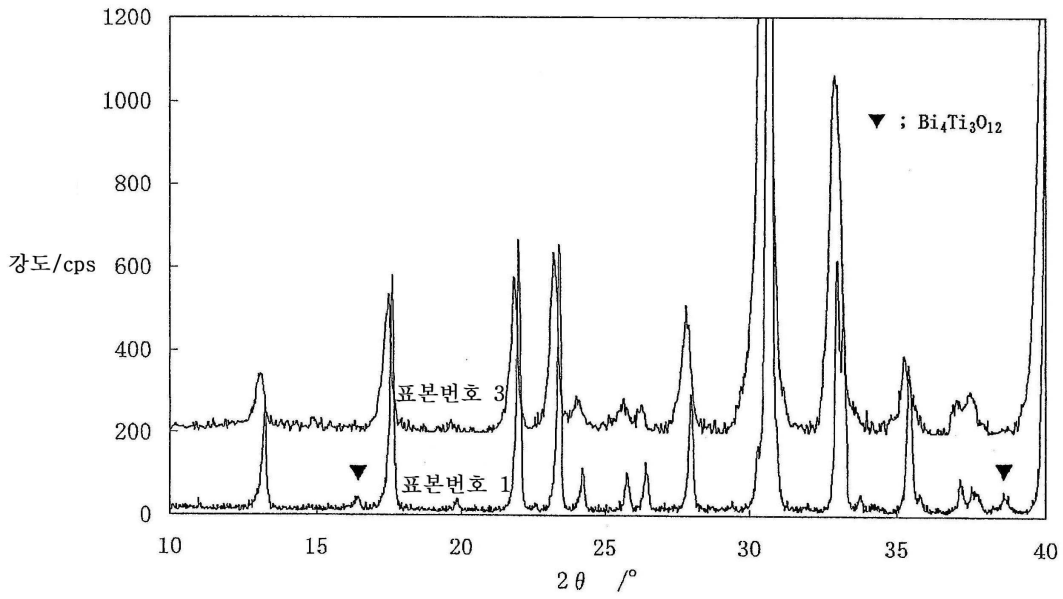
[0077] 상기 압전 세라믹 조성물 및 본 발명의 압전 소자는 압력 측정, 진동 측정 및 압전기 장치를 목적으로 광범위한 용도를 갖는다. 더욱 구체적으로 말하자면, 상기 압전 세라믹 조성물 및 본 발명의 압전 소자는 압전 변압기, 공진기, 연소 압력 센서, 노킹 센서, 압력 센서, 초음파 센서, 부하 센서, 초음파 모터, 압전기 자이로 센서, 압전 진동자 및 액츄에이터 등에 사용하기에 적당하다. 무엇보다도, 상기 압전 세라믹 조성물 및 본 발명의 압전 소자는 양호한 기계적 양호도 및 양호한 공진 주파수 온도 의존성을 위하여 압전 변압기 및 공진기에 적절한 사용이 가능하며, 예를 들면, 자동차 연소실 부근의 높은 온도 조건 하에서의 장기간의 안정성 뿐만 아니라 높은 감도를 위한 연소 압력 센서와 같이 높은 온도 센서에 적절한 사용이 가능하다.

부호의 설명

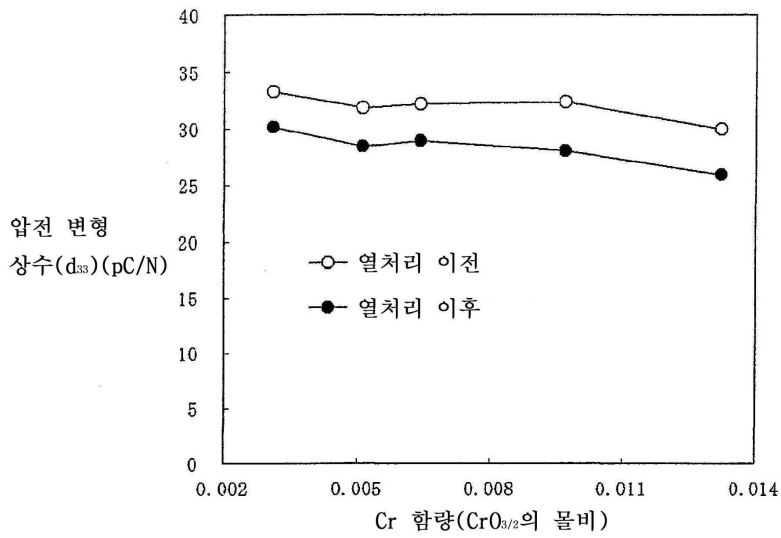
- [0078] 100 - 압전 세라믹 조성물로 형성되는 압전체 130 - 관통홀
- 200 - 압전 소자
- 301,302 - 도전체층(한 쌍의 전극)

도면

도면1



도면2



도면3

