



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0109169
(43) 공개일자 2024년07월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H10N 30/853 (2023.01) C30B 1/02 (2006.01)
C30B 29/22 (2006.01) H10N 30/097 (2023.01)
H10N 30/20 (2023.01)
(52) CPC특허분류
H10N 30/8542 (2023.02)
C30B 1/02 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-0080118
(22) 출원일자 2023년06월22일
심사청구일자 없음
(30) 우선권주장
1020220190393 2022년12월30일 대한민국(KR)

(71) 출원인
엘지디스플레이 주식회사
서울특별시 영등포구 여의대로 128(여의도동)
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암
동5가)
(72) 발명자
김대수
경기도 파주시 월롱면 엘지로 245
이용우
경기도 파주시 월롱면 엘지로 245
(74) 대리인
(뒷면에 계속)
특허법인천문

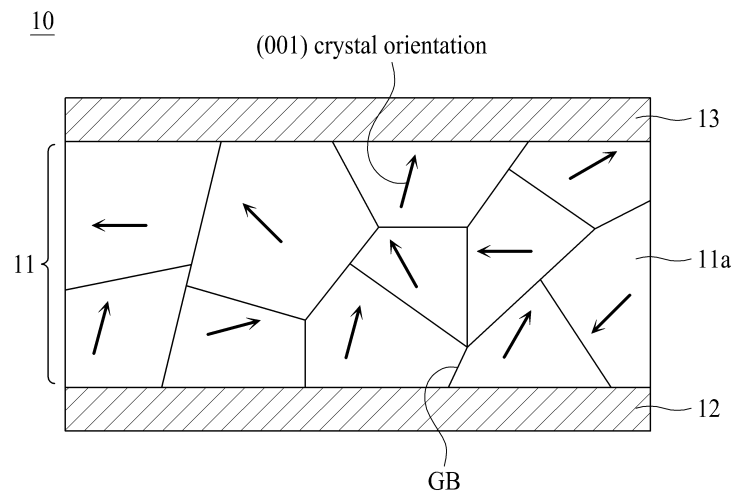
전체 청구항 수 : 총 34 항

(54) 발명의 명칭 압전 재료 조성물, 이를 제조하는 방법, 압전 소자, 및 압전 소자를 포함하는 장치

(57) 요약

본 명세서의 실시예에 따른 압전 재료 조성물은 식 1로 표시될 수 있다. 식 1은 $0.96(\text{Na}_a\text{K}_{1-a})(\text{Nb}_b(\text{T}_{1-b}))\text{O}_3-(0.04-x)\text{M}_a\text{M}_b\text{O}_3-x(\text{Bi}_c\text{Ag}_{1-c})\text{M}_b\text{O}_3 + d \text{ mol}\% \text{ A}$ 일 수 있다. 여기서, T는 Sb, Ta 또는 V이고, M_a 는 Sr, Ba 또는 Ca이고, M_b 는 Zr, Hf, Ti 또는 Sn이고, A는 Fe_2O_3 , Co_2O_3 , Mn_2O_3 , ZnO, GeO_2 , CuO, 또는 NiO이다. $0.40 \leq a \leq 0.60$, $0.90 \leq b \leq 1.00$, $0.30 \leq c \leq 0.70$, $0.00 \leq x \leq 0.04$, $0.00 < d \leq 1.00$ 일 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C30B 29/22 (2013.01)

H10N 30/097 (2023.02)

H10N 30/20 (2023.02)

H10N 30/8536 (2023.02)

H10N 30/8561 (2024.05)

(72) 발명자

이준호

경기도 파주시 월롱면 엘지로 245

김수연

경기도 파주시 월롱면 엘지로 245

이화열

경기도 파주시 월롱면 엘지로 245

정의현

경기도 파주시 월롱면 엘지로 245

남산

서울특별시 강남구 도곡로 413, 801호(대치동, 삼환 SO GOOD)

고수환

서울특별시 동대문구 망우로18바길 19, 202호 (회경동)

채연경

서울시 성북구 고려대로11길 66 제스트빌 304호

채석준

서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)

김휘로

서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)

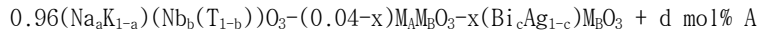
명세서

청구범위

청구항 1

식 1로 표시되는 압전 재료 조성물.

식 1



(T는 Sb, Ta 또는 V이고, M_a 는 Sr, Ba 또는 Ca이고, M_b 는 Zr, Hf, Ti 또는 Sn이고, A는 Fe_2O_3 , Co_2O_3 , Mn_2O_3 , ZnO , GeO_2 , CuO 또는 NiO 이다. $0.40 \leq a \leq 0.60$, $0.90 \leq b \leq 1.00$, $0.30 \leq c \leq 0.70$, $0.00 \leq x \leq 0.04$, $0.00 < d \leq 1.00$ 이다.)

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 압전 재료 조성물은 0.0 내지 0.1의 상기 안티몬을 포함하는, 압전 재료 조성물.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 압전 재료 조성물은 0.03의 BAZ ((BiAg)ZrO₃))을 포함하는, 압전 재료 조성물.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 압전 재료 조성물은 1 mol% 이하의 상기 산화철(Fe_2O_3)을 포함하는, 압전 재료 조성물.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 압전 재료 조성물은 사방정계(O), 능면체(R), 및/또는 정방정계(T)의 상이 공존하며,

상기 사방정계(O), 능면체(R), 및/또는 정방정계(T)의 부피 분율 각각은 30% 내지 35%의 값을 갖는, 압전 재료 조성물.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 압전 재료 조성물은 400pC/N 내지 650 pC/N 범위의 압전 전하 상수를 갖는, 압전 재료 조성물.

청구항 7

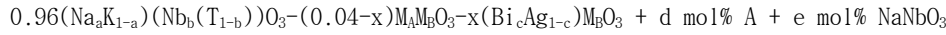
제 1 항에 있어서,

상기 압전 재료 조성물의 단극 변형량은 0.15% 내지 0.17% 범위의 값을 갖는, 압전 재료 조성물.

청구항 8

식 2로 표시되는 압전 재료 조성물.

식 2



(T는 Sb, Ta 또는 V이고, M_a는 Sr, Ba 또는 Ca이고, M_b는 Zr, Hf, Ti 또는 Sn이고, A는 Fe₂O₃, Co₂O₃, Mn₂O₃, ZnO, GeO₂, CuO 또는 NiO이다. 0.40 ≤ a ≤ 0.60, 0.90 ≤ b ≤ 1.00, 0.30 ≤ c ≤ 0.70, 0.00 ≤ x ≤ 0.04, 0.00 < d ≤ 1.00, 2.00 ≤ e ≤ 4.00이다.)

청구항 9

제 8 항에 있어서,

상기 압전 재료 조성물은,

제 1 물질; 및

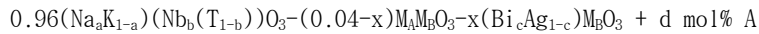
상기 제 1 물질에 의해 둘러싸인 제 2 물질을 포함하는, 압전 재료 조성물.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

상기 제 1 물질은 식 3으로 표시되는, 압전 재료 조성물.

식 3



(T는 Sb, Ta 또는 V이고, M_a는 Sr, Ba 또는 Ca이고, M_b는 Zr, Hf, Ti 또는 Sn이고, A는 Fe₂O₃, Co₂O₃, Mn₂O₃, ZnO, GeO₂, CuO 또는 NiO이다. 0.40 ≤ a ≤ 0.60, 0.90 ≤ b ≤ 1.00, 0.30 ≤ c ≤ 0.70, 0.00 ≤ x ≤ 0.04, 0.00 < d ≤ 1.00이다.)

청구항 11

제 9 항에 있어서,

상기 제 1 물질은 0.0 내지 0.1의 안티몬을 포함하는, 압전 재료 조성물.

청구항 12

제 9 항에 있어서,

상기 제 1 물질은 0.02의 BAZ ((Bi,Ag)ZrO₃))을 포함하는, 압전 재료 조성물.

청구항 13

제 12 항에 있어서,

상기 압전 재료 조성물은 30μm 내지 40μm의 결정립 크기를 갖는, 압전 재료 조성물.

청구항 14

제 12 항에 있어서,

상기 압전 재료 조성물은 790pC/N 내지 810pC/N 범위의 압전 전하 상수를 갖는, 압전 재료 조성물.

청구항 15

제 9 항에 있어서,

상기 제 1 물질은 1 mol% 이하의 산화철(Fe₂O₃)을 포함하는, 압전 재료 조성물.

청구항 16

제 9 항에 있어서,

상기 제 2 물질은 NaNbO_3 를 포함하는, 압전 재료 조성물.

청구항 17

제 16 항에 있어서,

상기 제 2 물질은 2 mol% 내지 4 mol%의 상기 NaNbO_3 를 포함하는, 압전 재료 조성물.

청구항 18

제 9 항에 있어서,

상기 제 1 물질은 (001) 단일 방향으로 결정 배향된 복수의 결정립을 포함하고, 상기 복수의 결정립의 내부에는 상기 제 2 물질이 배치되고,

상기 복수의 결정립은 상기 제 2 물질로부터 반응하여 성장된, 압전 재료 조성물.

청구항 19

제 8 항에 있어서,

상기 압전 재료 조성물의 로저링 팩터는 97% 이상인, 압전 재료 조성물.

청구항 20

제 8 항에 있어서,

상기 압전 재료 조성물은 사방정계(O), 능면체(R), 및/또는 정방정계(T)의 상이 공존하며,

상기 사방정계(O) 및 상기 능면체(R)의 부피 분율은 80% 이상인, 압전 재료 조성물.

청구항 21

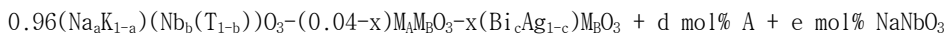
모체 재료 및 시드 재료를 혼합하여 슬러리를 준비하는 단계;

상기 슬러리를 성형하여 성형체를 준비하는 단계; 및

상기 성형체를 소결하여 소결체를 준비하는 단계를 포함하고,

상기 소결체는 식 2로 표시되는, 압전 재료 조성물의 제조 방법.

식 2



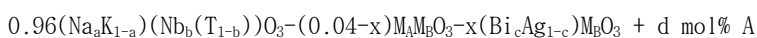
(T는 Sb, Ta 또는 V이고, M_a 는 Sr, Ba 또는 Ca이고, M_b 는 Zr, Hf, Ti 또는 Sn이고, A는 Fe_2O_3 , Co_2O_3 , Mn_2O_3 , ZnO, GeO_2 , CuO 또는 NiO이다. $0.40 \leq a \leq 0.60$, $0.90 \leq b \leq 1.00$, $0.30 \leq c \leq 0.70$, $0.00 \leq x \leq 0.04$, $0.00 < d \leq 1.00$, $2.00 \leq e \leq 4.00$ 이다.)

청구항 22

제 21 항에 있어서,

상기 모체 재료는 식 3으로 표시되는, 압전 재료 조성물의 제조 방법.

식 3



(T는 Sb, Ta 또는 V이고, M_a 는 Sr, Ba 또는 Ca이고, M_b 는 Zr, Hf, Ti 또는 Sn이고, A는 Fe_2O_3 , Co_2O_3 , Mn_2O_3 , ZnO, GeO_2 , CuO 또는 NiO이다. $0.40 \leq a \leq 0.60$, $0.90 \leq b \leq 1.00$, $0.30 \leq c \leq 0.70$, $0.00 \leq x \leq 0.04$, $0.00 < d \leq 1.00$ 이다.)

청구항 23

제 21 항에 있어서,

상기 시드 재료는 NaNbO_3 를 포함하는, 압전 재료 조성물의 제조 방법.

청구항 24

제 23 항에 있어서,

상기 압전 재료 조성물은 2 mol% 내지 4 mol%의 상기 시드 재료를 포함하는, 압전 재료 조성물의 제조 방법.

청구항 25

제 21 항에 있어서,

상기 슬러리를 성형하여 성형체를 준비하는 단계는,

상기 슬러리를 테이프 캐스팅(tape casting)하는 단계;

상기 테이프 캐스팅된 압전 재료를 1 차 성형하는 단계; 및

상기 1 차 성형된 압전 재료를 2 차 성형하는 단계를 포함하고,

상기 테이프 캐스팅 온도는 30°C 내지 90°C 미만인, 압전 재료 조성물의 제조 방법.

청구항 26

제 21 항에 있어서,

상기 모체 재료를 준비하는 단계는,

상기 모체 재료를 제조하기 위한 원재료를 혼합하는 단계;

혼합된 상기 원재료를 하소 및 합성하는 단계; 및

상기 하소 및 합성에 의해 제조된 모체 재료를 분쇄하는 단계를 포함하는, 압전 재료 조성물의 제조 방법.

청구항 27

제 26 항에 있어서,

상기 원재료를 하소 및 합성하는 단계는,

혼합된 상기 원재료를 750°C 내지 850°C 에서 3시간 내지 6시간 동안 하소한 후 상온까지 냉각하는, 압전 재료 조성물의 제조 방법.

청구항 28

제 21 항에 있어서,

상기 시드 재료를 준비하는 단계는,

상기 시드 재료의 원재료를 1 차 칭량하는 단계;

1 차 시드를 준비하는 단계;

상기 1 차 시드를 포함하여 2 차 칭량하는 단계; 및

2 차 시드를 준비하는 단계를 포함하는, 압전 재료 조성물의 제조 방법.

청구항 29

제 21 항에 있어서,

상기 압전 재료 조성물은 사방정계(O), 능면체(R), 및/또는 정방정계(T)의 상이 공존하며,

상기 사방정계(0) 및 상기 능면체(R)의 부피 분율은 80% 이상인, 압전 재료 조성물의 제조 방법.

청구항 30

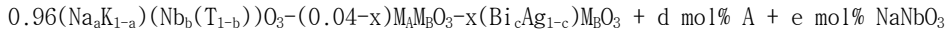
제 1 물질 및 상기 제 1 물질에 의해 둘러싸인 제 2 물질을 포함하는 압전 소자층; 및

상기 압전 소자층의 제 1 면에 배치된 제 1 전극부; 및

상기 압전 소자층의 상기 제 1 면과 다른 제 2 면에 배치된 제 2 전극부를 포함하고,

상기 압전 소자층은 식 2로 표시되는, 압전 소자.

식 2



(T는 Sb, Ta 또는 V이고, M_a는 Sr, Ba 또는 Ca이고, M_b는 Zr, Hf, Ti 또는 Sn이고, A는 Fe₂O₃, Co₂O₃, Mn₂O₃, ZnO, GeO₂, CuO 또는 NiO이다. 0.40 ≤ a ≤ 0.60, 0.90 ≤ b ≤ 1.00, 0.30 ≤ c ≤ 0.70, 0.00 ≤ x ≤ 0.04, 0.00 < d ≤ 1.00, 2.00 ≤ e ≤ 4.00이다.)

청구항 31

제 30 항에 있어서,

상기 제 2 물질은 NaNbO₃를 포함하고, 상기 식 1의 상기 압전 재료 조성물에 대해서 2 mol% 내지 4 mol% 첨가된, 압전 소자.

청구항 32

제 30 항에 있어서,

상기 제 1 물질은 (001) 단일 방향으로 결정 배향된 복수의 결정립을 포함하고, 상기 복수의 결정립의 내부에는 상기 제 2 물질이 배치되고,

상기 복수의 결정립은 상기 제 2 물질로부터 반응하여 성장된, 압전 소자.

청구항 33

진동 부재; 및

상기 진동 부재의 후면에 배치되고, 제 30 항 내지 제 32 항 중 어느 한 항에 따른 압전 소자를 포함하는, 장치.

청구항 34

제 33 항에 있어서,

상기 진동 부재는 영상을 표시하는 화소를 갖는 표시 패널, 표시 장치로부터 영상이 투사되는 스크린 패널, 발광 다이오드 조명 패널, 유기 발광 조명 패널, 무기 발광 조명 패널, 사이니지 패널, 운송 수단의 내장재, 운송 수단의 외장재, 운송 수단의 유리창, 운송 수단의 좌석 내장재, 건물의 천장재, 건물의 내장재, 건물의 유리창, 항공기의 내장재, 항공기의 유리창, 목재, 플라스틱, 유리, 금속, 천, 섬유, 종이, 고무, 가죽, 카본, 및 거울 중 하나 이상을 포함하는, 장치.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 명세서는 압전 재료 조성물, 이를 제조하는 방법, 압전 소자, 및 압전 소자를 포함하는 장치에 대한 것이다.

배경 기술

[0002] 압전 재료는 초음파 기기, 영상기기, 음향기기, 통신기기, 및 센서 등의 분야에서 초음파 진동자, 트랜스듀서

(transducer), 및 액추에이터(actuator) 등에 널리 사용되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0003] 본 명세서의 발명자들은 압전 재료를 개발하여 적용할 시에 아래의 문제점을 인식하였다.
- [0004] $Pb(Zr, Ti)O_3$ (또는 PZT) 계열의 재료가 높은 압전 특성으로 인해 압전 재료로 활용되고 있다. 그러나, 납(Pb)은 독성이 강한 물질이고, 소결과정에서 휘발성이 강하여 심각한 환경오염을 일으키고 있다.
- [0005] 따라서, 압전 재료의 대부분을 차지하고 있는 PZT 압전 재료는 환경오염 문제로 인하여 비납계(Pb-free) 압전 재료에 대한 개발이 요구되고 있다. 비납계 압전 재료는 PZT 압전 재료와 비교하여 낮은 압전 특성을 가지므로, 높은 압전 특성이 요구되고 있다.
- [0006] 본 명세서의 실시예에 따른 해결하고자 하는 과제는 납을 포함하지 않으면서, 높은 압전 특성을 갖는 압전 재료 조성물을 제공하는 것이다.
- [0007] 본 명세서의 실시예에 따른 해결하고자 하는 과제는 높은 압전 특성을 갖는 압전 재료 조성물을 제공하기 위해서, 템플릿을 이용하여 압전 재료의 결정을 배향시킴으로써 압전 특성을 향상시킬 수 있는 압전 재료 조성물의 제조 방법을 제공하는 것이다.
- [0008] 본 명세서의 실시예에 따른 해결하고자 하는 과제는 높은 압전 특성을 갖는 압전 소자와 이를 포함하는 장치를 제공하는 것이다.
- [0009] 본 명세서의 실시예에 따른 해결하고자 하는 과제는 상온에 R-O 비율이 높은 R-O-T 구조가 공존하는 재료를 개발하기 위한 다양한 조합의 조성을 갖는 압전 소자를 제공하고, 성능이 향상된 재료를 포함하는 압전 소자를 제공하는 것이다.
- [0010] 본 명세서의 실시예에 따른 해결하고자 하는 과제들은 위에서 언급한 과제들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재 내용으로부터 본 명세서의 기술 사상이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

- [0011] 본 명세서의 실시예에 따른 압전 재료 조성물은 식 1로 표시될 수 있다.
- [0012] 식 1
- [0013] $0.96(Na_aK_{1-a})(Nb_b(T_{1-b}))O_3-(0.04-x)M_A M_B O_3-x(Bi_cAg_{1-c})M_B O_3 + d \text{ mol\% } A$
- [0014] (T는 Sb, Ta 또는 V이고, M_A 는 Sr, Ba 또는 Ca이고, M_B 는 Zr, Hf, Ti 또는 Sn이고, A는 Fe_2O_3 , Co_2O_3 , Mn_2O_3 , ZnO, GeO_2 , CuO 또는 NiO이다. $0.40 \leq a \leq 0.60$, $0.90 \leq b \leq 1.00$, $0.30 \leq c \leq 0.70$, $0.00 \leq x \leq 0.04$, $0.00 < d \leq 1.00$ 이다.)
- [0015] 본 명세서의 다른 실시예에 따른 압전 재료 조성물은 식 2로 표시될 수 있다.
- [0016] 식 2
- [0017] $0.96(Na_aK_{1-a})(Nb_b(T_{1-b}))O_3-(0.04-x)M_A M_B O_3-x(Bi_cAg_{1-c})M_B O_3 + d \text{ mol\% } A + e \text{ mol\% } NaNbO_3$
- [0018] (T는 Sb, Ta 또는 V이고, M_A 는 Sr, Ba 또는 Ca이고, M_B 는 Zr, Hf, Ti 또는 Sn이고, A는 Fe_2O_3 , Co_2O_3 , Mn_2O_3 , ZnO, GeO_2 , CuO, 또는 NiO이다. $0.40 \leq a \leq 0.60$, $0.90 \leq b \leq 1.00$, $0.30 \leq c \leq 0.70$, $0.00 \leq x \leq 0.04$, $0.00 < d \leq 1.00$, $2.00 \leq e \leq 4.00$ 이다.)
- [0019] 본 명세서의 실시예에 따른 압전 재료 조성물의 제조 방법은 모체 재료 및 시드 재료를 칭량하는 단계, 모체 재료 및 상기 시드 재료를 혼합하여 슬러리를 준비하는 단계, 슬러리를 성형하여 성형체를 준비하는 단계, 및 성형체를 소결하여 소결체를 준비하는 단계를 포함하고, 칭량된 모체 재료 및 시드 재료는 식 2로 표시될 수 있다.

- [0020] 식 2
- [0021] $0.96(\text{Na}_a\text{K}_{1-a})(\text{Nb}_b(\text{T}_{1-b}))\text{O}_3-(0.04-x)\text{M}_a\text{M}_b\text{O}_3-x(\text{Bi}_c\text{Ag}_{1-c})\text{M}_b\text{O}_3 + d \text{ mol\% A} + e \text{ mol\% NaNbO}_3$
- [0022] (T는 Sb, Ta 또는 V이고, M_a 는 Sr, Ba 또는 Ca이고, M_b 는 Zr, Hf, Ti 또는 Sn이고, A는 Fe_2O_3 , Co_2O_3 , Mn_2O_3 , ZnO, GeO_2 , CuO, 또는 NiO이다. $0.40 \leq a \leq 0.60$, $0.90 \leq b \leq 1.00$, $0.30 \leq c \leq 0.70$, $0.00 \leq x \leq 0.04$, $0.00 < d \leq 1.00$, $2.00 \leq e \leq 4.00$ 이다.)
- [0023] 본 명세서의 실시예에 따른 압전 소자는, 제 1 물질 및 제 1 물질에 의해 둘러싸인 제 2 물질을 포함하는 압전 소자층, 및 압전 소자층의 제 1 면에 배치된 제 1 전극부, 및 압전 소자층의 제 1 면과 다른 제 2 면에 배치된 제 2 전극부를 포함하고, 압전 소자층은 식 2로 표시될 수 있다.
- [0024] 식 2
- [0025] $0.96(\text{Na}_a\text{K}_{1-a})(\text{Nb}_b(\text{T}_{1-b}))\text{O}_3-(0.04-x)\text{M}_a\text{M}_b\text{O}_3-x(\text{Bi}_c\text{Ag}_{1-c})\text{M}_b\text{O}_3 + d \text{ mol\% A} + e \text{ mol\% NaNbO}_3$
- [0026] (T는 Sb, Ta 또는 V이고, M_a 는 Sr, Ba 또는 Ca이고, M_b 는 Zr, Hf, Ti 또는 Sn이고, A는 Fe_2O_3 , Co_2O_3 , Mn_2O_3 , ZnO, GeO_2 , CuO, 또는 NiO이다. $0.40 \leq a \leq 0.60$, $0.90 \leq b \leq 1.00$, c는 $0.30 \leq c \leq 0.70$, $0.00 \leq x \leq 0.04$, $0.00 < d \leq 1.00$, $2.00 \leq e \leq 4.00$ 이다)
- [0027] 본 명세서의 실시예에 따른 장치는, 진동 부재, 및 진동 부재의 후면에 배치되는 압전 소자를 포함하고, 압전 소자는 제 1 물질 및 제 1 물질에 의해 둘러싸인 제 2 물질을 포함하는 압전 소자층, 및 압전 소자층의 제 1 면에 배치된 제 1 전극부, 및 압전 소자층의 제 1 면과 다른 제 2 면에 배치된 제 2 전극부를 포함하고, 압전 소자층은 식 2로 표시될 수 있다.
- [0028] 식 2
- [0029] $0.96(\text{Na}_a\text{K}_{1-a})(\text{Nb}_b(\text{T}_{1-b}))\text{O}_3-(0.04-x)\text{M}_a\text{M}_b\text{O}_3-x(\text{Bi}_c\text{Ag}_{1-c})\text{M}_b\text{O}_3 + d \text{ mol\% A} + e \text{ mol\% NaNbO}_3$
- [0030] (T는 Sb, Ta 또는 V이고, M_a 는 Sr, Ba 또는 Ca이고, M_b 는 Zr, Hf, Ti 또는 Sn이고, A는 Fe_2O_3 , Co_2O_3 , Mn_2O_3 , ZnO, GeO_2 , CuO, 또는 NiO이다. $0.40 \leq a \leq 0.6$ 이고, b는 $0.90 \leq b \leq 1.00$, $0.30 \leq c \leq 0.70$, $0.00 \leq x \leq 0.04$, $0.00 < d \leq 1.00$, $2.00 \leq e \leq 4.00$ 이다)
- [0031] 위에서 언급된 과제에 해결 수단 이외의 본 명세서의 다양한 예에 따른 구체적인 사항들은 아래의 기재 내용 및 도면들에 포함되어 있다.
- 발명의 효과**
- [0032] 본 명세서의 실시예에 따르면, 압전 재료 조성물은 납을 포함하지 않으면서도 높은 압전 특성을 가지므로, 이를 포함하는 압전 소자 및 표시 장치는 낮은 구동전압에 의해 구동될 수 있다.
- [0033] 본 명세서의 실시예에 따르면, 압전 재료 조성물의 제조 방법은 시간 및 비용이 크게 감소되어, 생산성이 크게 향상되는 효과가 있다.
- [0034] 본 명세서의 실시예에 따르면, 생산성을 향상시킬 수 있으므로, 제조 공정 최적화를 구현할 수 있는 효과가 있다.
- [0035] 본 명세서의 실시예에 따르면, 압전 재료 조성물이 납(Pb)을 포함하지 않으므로, 생산 규제 물질을 저장하고, 유해 물질 대체를 실현할 수 있어 친환경 압전 재료 조성물을 제공할 수 있는 효과가 있다.
- [0036] 위에서 언급된 해결하고자 하는 과제, 과제 해결 수단, 효과의 내용은 청구범위의 필수적인 특징을 특정하는 것은 아니므로, 청구범위의 권리 범위는 발명의 내용에 기재된 사항에 의하여 제한되지 않는다.

도면의 간단한 설명

- [0037] 도 1은 본 명세서의 실시예에 따른 압전 소자를 나타내는 단면도이다.
- 도 2는 본 명세서의 다른 실시예에 따른 압전 소자를 나타내는 단면도이다.

- 도 3은 본 명세서의 실시예에 따른 non-TGG 압전 소자의 제조방법을 나타내는 도면이다.
- 도 4는 본 명세서의 다른 실시예에 따른 non-TGG 압전 소자의 제조방법을 나타내는 도면이다.
- 도 5는 본 명세서의 실시예에 따른 TGG 압전 소자의 제조방법을 나타내는 도면이다.
- 도 6은 본 명세서의 실시예에 따른 TGG 압전 재료 조성물의 모체 재료의 제조방법을 나타내는 도면이다.
- 도 7은 본 명세서의 실시예에 따른 TGG 압전 재료 조성물의 시드 재료의 제조방법을 나타내는 도면이다.
- 도 8은 본 명세서의 실시예에 따른 압전 재료 조성물의 시간에 따른 소결 온도의 변화를 나타내는 도면이다.
- 도 9는 본 명세서의 실시예에 따른 TGG 압전 재료의 결정구조를 나타내는 도면이다.
- 도 10a 내지 도 10c는 본 명세서의 실시예에 따른 TGG 압전 재료 조성물의 정방정계(T), 사방정계(O), 및 능면체(R)의 결정학적 방위를 나타내는 도면이다.
- 도 11은 도 7의 제조 방법에 의해 제조된 시드의 XRD(X-ray diffractometer) 측정 값을 나타낸 도면이다.
- 도 12는 도 7의 제조 방법에 의해 제조된 시드의 SEM(Scanning electron microscope) 이미지를 나타낸 도면이다.
- 도 13은 도 7의 2 차 시드를 준비하는 단계에서 발생하는 결정 변화를 도시하여 나타낸 것이다.
- 도 14는 본 명세서의 실시예에 따른 non-TGG 조성물의 조성물의 BAZ 함량에 따른 X선 회절 패턴을 나타내는 그래프이다.
- 도 15a 내지 도 15e는 본 명세서의 실시예에 따른 non-TGG 조성물의 BAZ 함량에 따른 66° 에서의 X선 회절 패턴을 나타내는 그래프이다.
- 도 16a 내지 도 16e는 본 명세서의 실시예에 따른 non-TGG 조성물의 BAZ 함량에 따른 SEM 이미지를 나타내는 도면이다.
- 도 17a 내지 도 17e는 본 명세서의 실시예에 따른 non-TGG 조성물의 분극 대 전기장 (Polarization versus Electric field, P-E) 및 전류 대 전기장 (Current versus Electric field, I-E)을 나타내는 도면이다.
- 도 18a 내지 도 18e는 본 명세서의 실시예에 따른 BAZ 함량에 따른 X선 회절 패턴을 나타내는 그래프이다.
- 도 19a 내지 도 19c는 본 명세서의 실시예에 따른 non-TGG KNNS-BZ-BAZ 세라믹의 리트벨트 해석(Rietveld refinement) 결과 표이다.
- 도 20a 내지 도 20e는 본 명세서의 실시예에 따른 non-TGG 조성물의 BAZ 함량에 따른 서로 다른 주파수에서의 온도 대 유전율 그래프이다.
- 도 21은 본 명세서의 실시예에 따른 non-TGG 조성물의 BAZ 함량에 따른 온도 대 유전율 그래프이다.
- 도 22는 본 명세서의 실시예에 따른 non-TGG 조성물의 BAZ 함량에 따른 상대 밀도(%), 유전율($\epsilon_{T_{33}}/\epsilon_0$, dielectric constant), 손실 계수($\tan \delta$), 압전 전하 상수(d_{33} , piezoelectric Charge Constant), 전기기계결합 계수(k_p , electromechanical Coupling Factor), 및 에너지 하베스팅(energy harvesting) 성능 지수를 나타내는 그래프이다.
- 도 23a 내지 도 23d는 본 명세서의 실시예에 따른 non-TGG 조성물에 전기장을 인가했을 때의 압전 특성을 나타내는 도면이다.
- 도 24는 본 명세서의 실시예에 따른 non-TGG 조성물의 어닐링(annealing) 온도의 변화량에 따른 압전 전하 상수(d_{33} , Piezoelectric Charge Constant)를 나타내는 그래프이다.
- 도 25는 본 명세서의 실시예에 따른 BAZ 함량에 따른 X선 회절 패턴을 나타내는 그래프이다.
- 도 26은 본 명세서의 실시예에 따른 TGG 조성물의 TEM 이미지를 나타낸 도면이다.
- 도 27a 및 도 27b는 본 명세서의 실시예에 따른 TGG 조성물 및 non-TGG 조성물의 EBSD (electron backscatter diffraction) 이미지를 나타낸 도면이다.

도 28a 및 도 28b는 본 명세서의 실시예에 따른 TGG 조성물 및 non-TGG 조성물의 {110} 방향의 극 그림(pole figure)을 나타낸 도면이다.

도 29a 내지 도 29e는 본 명세서의 실시예에 따른 TGG 조성물 샘플의 BAZ 함량에 따른 미세 구조를 나타내는 도면이다.

도 30a 내지 도 30e는 본 명세서의 실시예에 따른 TGG 조성물의 분극 대 전기장 (Polarization versus Electric field, P-E) 및 전류 대 전기장 (Current versus Electric field, I-E)을 나타내는 도면이다.

도 31은 본 명세서의 실시예에 따른 non-TGG 조성물 및 TGG 조성물 각각의 BAZ 함량에 따른 포화 분극 (Saturated polarization, P_s), 잔류 분극 (Remnant polarization, P_r) 및 항 전기계 (Coercive field, E_c) 수치 변화를 나타내는 도면이다.

도 32a 내지 도 32e는 본 명세서의 실시예에 따른 TGG 조성물의 BAZ 함량에 따른 X선 회절 패턴을 나타내는 그래프이다.

도 33a 내지 도 33c는 본 명세서의 실시예에 따른 TGG KNNS-BZ-BAZ 세라믹의 리트벨트 해석 (Rietveld refinement) 결과 표이다.

도 34a 내지 도 34e는 본 명세서의 실시예에 따른 TGG 조성물의 BAZ 함량에 따른 서로 다른 주파수에서의 온도 대 유전율 그래프이다.

도 35는 본 명세서의 실시예에 따른 BAZ 함량에 따른 TGG 압전 재료 조성물의 상대 밀도(%), 유전율 ($\epsilon_{T33}/\epsilon_0$, dielectric constant), 손실 계수 ($\tan \delta$), 압전 전하 상수 (d_{33} , piezoelectric Charge Constant), 전기기계결합 계수 (k_p , electromechanical Coupling Factor), 및 에너지 하베스팅 (energy harvesting) 성능 지수를 나타내는 그래프이다.

도 36a 내지 도 36c는 본 명세서의 실시예에 따른 TGG 조성물에 전기장을 인가했을 때의 압전 특성을 나타내는 도면이다.

도 37은 본 명세서의 실시예에 따른 TGG 조성물의 어닐링 (annealing) 온도의 변화량에 따른 압전 전하 상수 (d_{33} , Piezoelectric Charge Constant)를 나타내는 그래프이다.

도 38은 본 명세서의 실시예에 따른 BAZ 함량에 따른 압전 전하 상수 (d_{33} , Piezoelectric Charge Constant)를 나타내는 그래프이다.

도 39는 본 명세서의 실시예에 따른 non-TGG의 안티몬 (Sb)의 함량에 따른 밀도(%), 유전율 ($\epsilon_{T33}/\epsilon_0$, dielectric constant), 손실 계수 ($\tan \delta$), 전기기계결합 계수 (k_p , Electromechanical Coupling Factor), 및 압전 전하 상수 (d_{33} , Piezoelectric Charge Constant)를 나타내는 그래프이다.

도 40은 본 명세서의 실시예에 따른 non-TGG의 안티몬 (Sb)의 함량에 따른 R-O-T의 부피 분율을 나타내는 그래프이다.

도 41은 본 명세서의 실시예에 따른 TGG의 안티몬 (Sb)의 함량에 따른 밀도(%), 유전율 ($\epsilon_{T33}^T/\epsilon_0$, dielectric constant), 손실 계수 ($\tan \delta$), 전기기계결합 계수 (k_p , Electromechanical Coupling Factor), 및 압전 전하 상수 (d_{33} , Piezoelectric Charge Constant)를 나타내는 그래프이다.

도 42는 본 명세서의 실시예에 따른 TGG의 안티몬 (Sb)의 함량에 따른 X선 회절 패턴을 나타내는 그래프이다.

도 43a 내지 도 43k는 본 명세서의 실시예에 따른 안티몬 (Sb)의 함량에 따른 온도 대 유전율 그래프이다.

도 44a 내지 도 44k는 본 명세서의 실시예에 따른 안티몬 (Sb)의 함량에 따른 압전 재료 조성물의 미세 구조를 나타내는 도면이다.

도 45는 본 명세서의 실시예에 따른 BAZ 함량에 따른 TGG 및 non-TGG의 압전 전하 상수 (d_{33} , Piezoelectric Charge Constant)를 나타내는 그래프이다.

도 46은 본 명세서의 실시예에 따른 BAZ 함량에 따른 TGG 및 non-TGG의 변형량(Strain)을 나타내는 그래프이다.

도 47은 본 명세서의 실시예에 따른 BAZ 함량에 따른 TGG 및 non-TGG의 R-O 상 구조의 비율 및 압전 전하 상수의 비율을 나타내는 그래프이다.

도 48a 내지 도 48d는 상(phase)의 종류에 따른 방위를 나타내는 모식도이다.

도 49는 본 명세서의 실시예에 따른 non-TGG 조성물 및 TGG 조성물의 에너지 하베스터(energy harvester, EH)의 콤포솔(comsol) 구동 시뮬레이션 결과를 나타낸 도면이다.

도 50은 본 명세서의 실시예에 따른 non-TGG 조성물 및 TGG 조성물의 에너지 하베스터(energy harvester, EH)의 주파수 대 출력 전압 그래프를 나타낸 도면이다.

도 51은 본 명세서의 실시예에 따른 non-TGG 조성물 및 TGG 조성물의 에너지 하베스터(energy harvester, EH)의 부하 저항 대 출력 전압 그래프를 나타낸 도면이다.

도 52는 본 명세서의 실시예에 따른 non-TGG 조성물 및 TGG 조성물의 에너지 하베스터(energy harvester, EH)의 부하 저항 대 출력 전류 그래프를 나타낸 도면이다.

도 53은 본 명세서의 실시예에 따른 non-TGG 조성물 및 TGG 조성물의 에너지 하베스터(energy harvester, EH)의 부하 저항 대 출력 전력 그래프를 나타낸 도면이다.

도 54는 본 명세서의 실시예에 따른 에너지 하베스터(energy harvester, EH) 및 비교예에 따른 하베스터(energy harvester, EH) 각각의 출력 전력을 나타낸 도면이다.

도 55는 본 명세서의 실시예에 따른 에너지 하베스터(energy harvester, EH)를 개략적으로 나타낸 도면이다.

도 56은 도 55의 에너지 하베스터(energy harvester, EH)가 지그(zig)에 장착된 것을 나타낸 도면이다.

도 57은 본 명세서의 실시예에 따른 TGG 조성물로 준비된 적층 액추에이터의 파단면을 나타낸 이미지이다.

도 58은 본 명세서의 실시예에 따른 non-TGG 조성물 및 TGG 조성물로 준비된 적층 액추에이터(multi layered actuator, MLA)의 콤포솔(comsol) 구동 시뮬레이션 결과를 나타낸 도면이다.

도 59는 본 명세서의 실시예에 따른 non-TGG 조성물 및 TGG 조성물로 준비된 적층 액추에이터(multi layered actuator, MLA)의 주파수(frequency) 대 가속도(acceleration) 그래프를 나타낸 도면이다.

도 60은 본 명세서의 실시예에 따른 non-TGG 조성물 및 TGG 조성물로 준비된 적층 액추에이터(multi layered actuator, MLA)의 변위(displacement) 그래프를 나타낸 도면이다.

도 61은 본 명세서의 실시예에 따른 non-TGG 조성물 및 TGG 조성물로 준비된 적층 액추에이터(multi layered actuator, MLA)의 전압에 따른 가속도(acceleration)의 변화를 나타낸 도면이다.

도 62는 본 명세서의 실시예에 따른 non-TGG 조성물 및 TGG 조성물로 준비된 적층 액추에이터(multi layered actuator, MLA)의 전압에 따른 변위(displacement)의 변화를 나타내는 도면이다.

도 63a 및 도 63b는 본 명세서의 실시예에 따른 non-TGG 조성물 및 TGG 조성물로 준비된 적층 액추에이터(multi layered actuator, MLA) 및 비교예에 따른 적층 액추에이터(multi layered actuator, MLA) 각각의 가속도 및 변위를 나타낸 도면이다.

도 64는 본 명세서의 실시예에 따른 non-TGG 조성물 및 TGG 조성물로 준비된 적층 액추에이터(multi layered actuator, MLA)를 나타낸 도면이다.

도 65는 본 명세서의 실시예에 따른 non-TGG 조성물 및 TGG 조성물로 준비된 적층 액추에이터(multi layered actuator, MLA)가 지그(zig)에 장착된 것을 나타낸 도면이다.

도 66은 본 명세서의 실시예에 따른 TGG 조성물로 준비된 적층 액추에이터의 파단면을 나타낸 도면이다.

도 67a 내지 도 67i는 본 명세서의 실시예에 따른 TGG 조성물로 준비된 적층 액추에이터의 EDS(Energy Dispersive Spectrometer) 분석 데이터를 나타낸 도면이다.

도 68은 본 명세서의 실시예에 따른 non-TGG 조성물 및 TGG 조성물의 압전 특성을 나타내는 도면이다.

도 69는 본 명세서의 실시예에 따른 차량용 음향 장치를 나타내는 도면이다.

도 70은 본 명세서의 실시예에 따른 표시 장치의 사시도이다.

도 71은 본 명세서의 실시예에 따른 도 70의 절단선 I-I'를 따라 도시한 단면도이다.

도 72는 본 명세서의 실시예에 따른 도 70의 압전 소자를 나타내는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0038] 본 명세서의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시예들을 참조하면 명확해질 것이다. 그러나, 본 명세서는 이하에서 개시되는 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 것이며, 단지 본 명세서의 실시예들은 본 명세서의 개시가 완전하도록 하며, 본 명세서가 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이며, 본 명세서는 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.
- [0039] 본 명세서의 실시예를 설명하기 위한 도면에 개시된 형상, 크기, 비율, 각도, 개수 등은 예시적인 것이므로 본 명세서가 도시된 사항에 한정되는 것은 아니다. 명세서 전체에 걸쳐 동일 참조 부호는 동일 구성 요소를 지칭한다. 또한, 본 명세서를 설명함에 있어서, 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 본 명세서의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명은 생략한다. 본 명세서 상에서 언급한 "포함한다," "갖는다," 또는 "이루어진다" 등이 사용되는 경우 "만"이 사용되지 않는 이상 다른 부분이 추가될 수 있다. 구성 요소를 단수로 표현한 경우에 특별히 명시적인 기재 사항이 없는 한 복수를 포함하는 경우를 포함한다.
- [0040] 구성 요소를 해석함에 있어서, 오차 범위에 대한 별도의 명시적 기재가 없더라도 오차 범위를 포함하는 것으로 해석한다.
- [0041] 위치 관계에 대한 설명일 경우, 예를 들면, "상에," "상부에," "하부에," 또는 "옆에" 등으로 두 부분의 위치 관계가 설명되는 경우, 예를 들면, "바로" 또는 "직접"이 사용되지 않는 이상 두 부분 사이에 하나 이상의 다른 부분이 위치할 수도 있다.
- [0042] 시간 관계에 대한 설명일 경우, "후에," "에 이어서," "다음에," 또는 "전에" 등으로 시간적 선후 관계가 설명되는 경우, "바로" 또는 "직접"이 사용되지 않는 이상 연속적이지 않은 경우도 포함할 수 있다.
- [0043] 제 1, 제 2 등이 다양한 구성요소들을 서술하기 위해서 사용되나, 이들 구성요소들은 이들 용어에 의해 제한되지 않는다. 이들 용어들은 단지 하나의 구성 요소를 다른 구성요소와 구별하기 위하여 사용하는 것이다. 따라서, 이하에서 언급되는 제 1 구성요소는 본 명세서의 기술적 사상 내에서 제 2 구성요소일 수도 있다.
- [0044] 본 명세서의 구성 요소를 설명하는 데 있어서, 제 1, 제 2, A, B, (a), 또는 (b) 등의 용어를 사용할 수 있다. 이러한 용어는 그 구성 요소를 다른 구성 요소와 구별하기 위한 것일 뿐, 그 용어에 의해 해당 구성 요소의 본질, 차례, 순서 또는 개수 등이 한정되지 않는다. 어떤 구성 요소가 다른 구성요소에 "연결" 또는 "결합" 또는 "접속"된다고 기재된 경우, 그 구성 요소는 그 다른 구성요소에 직접적으로 연결되거나 또는 접속될 수 있지만, 특별히 명시적인 기재 사항이 없는 간접적으로 연결되거나 또는 접속될 수 있는 각 구성 요소 사이에 다른 구성 요소가 "개재"될 수도 있다고 이해되어야 할 것이다.
- [0045] "적어도 하나"는 연관된 구성요소의 하나 이상의 모든 조합을 포함하는 것으로 이해되어야 할 것이다. 예를 들면, "제 1, 제 2, 및 제 3 구성요소의 적어도 하나"의 의미는 제 1, 제 2, 또는 제 3 구성요소뿐만 아니라, 제 1, 제 2, 및 제 3 구성요소의 두 개 이상의 모든 구성요소의 조합을 포함한다고 할 수 있다.
- [0046] 본 명세서의 여러 실시예들의 각각 특징들이 부분적으로 또는 전체적으로 서로 결합 또는 조합 가능하고, 기술적으로 다양한 연동 및 구동이 가능하며, 각 실시예들이 서로에 대하여 독립적으로 실시 가능할 수도 있고 연관 관계로 함께 실시할 수도 있다.
- [0047] 이하, 첨부된 도면 및 실시예를 통해 본 명세서의 실시예를 살펴보면 다음과 같다. 도면에 도시된 구성요소들의 스케일은 설명의 편의를 위해 실제와 다른 스케일을 가지므로, 도면에 도시된 스케일에 한정되지 않는다.
- [0048] 본 명세서의 발명자들은 압전 재료를 개발하여 적용할 시에 아래의 문제점을 인식하였다.
- [0049] 압전 재료의 대부분을 차지하고 있는 PZT 압전 재료는 환경오염 문제에 의해 비납계(Pb-free) 압전 재료의 개발이 요구되고 있다. 비납계 압전 재료는 PZT 압전 재료와 비교하여 압전 특성이 낮으므로, 높은 압전 특성을 갖

는 재료의 개발이 요구되고 있다.

- [0050] 이를 해결하기 위하여, 본 명세서의 발명자들은 아래의 도 1 내지 도 69를 참조로 설명된 바와 같이, 수차례의 실험을 통하여, 식 1로 표시되는 non-TGG 압전 재료 조성물 및 식 2로 표현되는 TGG 조성물의 최적의 조성 및 소결 방법을 개발하였다.
- [0051] 도 1은 본 명세서의 실시예에 따른 압전 소자를 나타내는 단면도이다. 이는 본 명세서의 실시예에 따른 non-TGG 공정으로 제조된 압전 재료 조성물을 포함하는 압전 소자를 나타내는 단면도이다.
- [0052] 도 1을 참조하면, 본 명세서의 실시예에 따른 압전 소자(10)는 압전 재료 조성물(11), 제 1 전극층(12), 및 제 2 전극층(13)을 포함할 수 있다.
- [0053] 압전 재료 조성물(11)은 제 1 전극층(12) 및 제 2 전극층(13) 사이에 구성될 수 있다. 압전 재료 조성물(11)은 하기의 식 1로 표시될 수 있다.
- [0054] 식 1
- [0055] $0.96(\text{Na}_a\text{K}_{1-a})(\text{Nb}_b(\text{T}_{1-b}))\text{O}_3-(0.04-x)\text{M}_a\text{M}_b\text{O}_3-x(\text{Bi}_c\text{Ag}_{1-c})\text{M}_b\text{O}_3 + d \text{ mol\% } A$
- [0056] 여기서, T는 Sb, Ta 또는 V이고, M_A는 Sr, Ba 또는 Ca이고, M_B는 Zr, Hf, Ti 또는 Sn이고, A는 Fe₂O₃, Co₂O₃, Mn₂O₃, ZnO, GeO₂, CuO 또는 NiO이다. $0.40 \leq a \leq 0.60$, $0.90 \leq b \leq 1.00$, $0.30 \leq c \leq 0.70$, $0.00 \leq x \leq 0.04$, $0.00 < d \leq 1.00$ 일 수 있다.
- [0057] 압전 재료 조성물(11)은 복수의 결정(grain)을 포함할 수 있다. 복수의 결정(grain) 각각은 결정립계(GB; grain boundary)에 의해 구분될 수 있다. 압전 재료 조성물(11)은 Fe₂O₃, Co₂O₃, Mn₂O₃, ZnO, GeO₂, CuO, 및 NiO 중 어느 하나를 포함할 수 있다. 예를 들면, 압전 재료 조성물(11)이 산화철(Fe₂O₃)을 포함하는 경우, 산화철(Fe₂O₃)은 식 1의 압전 재료 조성물에 대해서 0 mol% 내지 1 mol% 첨가될 수 있다. 예를 들면, 산화철(Fe₂O₃)은 식 1의 압전 재료 조성물에 대해서 0.5mol% 첨가될 수 있다. 이에 따라, 본 명세서의 실시예는 압전 재료의 소결성을 보다 향상시킬 수 있다.
- [0058] 압전 재료 조성물(11)은 (001) 결정 방향을 가지며, 랜덤한 결정 방위(Direction of orientation)를 가질 수 있다. 예를 들면, 본 명세서의 실시예에 따른 압전 재료 조성물(11)은 복수의 제 1 물질(11a)을 포함할 수 있다. 예를 들면, 복수의 제 1 물질(11a)들은 결정 성장 방향에 영향을 미치는 시드 물질을 포함하지 않으므로, 랜덤한 결정 방위를 가질 수 있다. 예를 들면, 복수의 제 1 물질(11a)들은 (001) 결정 방향을 가질 수 있다. 예를 들면, 복수의 제 1 물질(11a)들은 (001) 방향으로 성장된 결정 구조를 가질 수 있으며, 제 1 물질(11a) 각각의 결정 방위는 랜덤하게 구성될 수 있다. 본 명세서의 실시예에 따른 제 1 물질(11a)은 도 3 및 도 4를 참조로 후술되는 압전 재료 조성물의 제조 방법에 의해 준비될 수 있다.
- [0059] 제 1 전극층(12) 및 제 2 전극층(13)은 압전 재료 조성물(11)을 사이에 두고 서로 마주보도록 구성될 수 있다. 예를 들면, 제 1 전극층(12)은 압전 재료 조성물(11)의 제 1 면(또는 하면)에 구성될 수 있고, 제 2 전극층(12)은 압전 재료 조성물(11)의 제 2 면(또는 상면)에 구성될 수 있다. 본 명세서의 실시예에 따른 압전 재료 조성물(11)은 제 1 면(또는 하면) 및 제 2 면(또는 상면) 각각에 구성된 제 1 전극층(12) 및 제 2 전극층(13)에 의해 압전 소자(10)로 구성될 수 있다.
- [0060] 이에 따라, 본 명세서의 실시예는 압전 재료 조성물이 납(Pb)을 포함하지 않기 때문에, 생산 규제 물질을 저감하고, 유해 물질 대체를 실현할 수 있는 친환경 압전 재료 조성물 및 이를 포함하는 압전 소자를 제공할 수 있다.
- [0061] 도 2는 본 명세서의 다른 실시예에 따른 압전 소자를 나타내는 단면도이다. 이는 TGG 공정으로 제조된 압전 재료 조성물을 포함하는 압전 소자를 나타내는 단면도이다. 본 명세서의 다른 실시예에 따른 압전 소자는 압전 재료 조성물의 조성을 제외하고는 도 1을 참조로 설명된 압전 소자와 동일하다. 예를 들면, 본 명세서의 다른 실시예에 따른 TGG 압전 재료 조성물은 non-TGG 압전 재료 조성물에서 시드 물질을 더 포함할 수 있다. 따라서, 이하에서는 상이한 구성에 대해서만 설명된다.
- [0062] 도 2를 참조하면, 본 명세서의 다른 실시예에 따른 압전 소자(20)는 압전 재료 조성물(21), 제 1 전극층(22), 및 제 2 전극층(23)을 포함할 수 있다.

- [0063] 압전 재료 조성물(21)은 제 1 전극층(22) 및 제 2 전극층(23) 사이에 구성될 수 있다. 압전 재료 조성물(21)은 하기의 식 2로 표시될 수 있다.
- [0064] 식 2
- [0065] $0.96(\text{Na}_a\text{K}_{1-a})(\text{Nb}_b(\text{T}_{1-b}))\text{O}_3-(0.04-x)\text{M}_a\text{M}_b\text{O}_3-x(\text{Bi}_c\text{Ag}_{1-c})\text{M}_b\text{O}_3 + d \text{ mol\% A} + e \text{ mol\% NaNbO}_3$
- [0066] 여기서, T는 Sb, Ta 또는 V이고, M_a 는 Sr, Ba 또는 Ca이고, M_b 는 Zr, Hf, Ti 또는 Sn이고, A는 Fe_2O_3 , Co_2O_3 , Mn_2O_3 , ZnO, GeO_2 , CuO 또는 NiO이다. $0.40 \leq a \leq 0.60$, $0.90 \leq b \leq 1.00$, $0.30 \leq c \leq 0.70$, $0.00 \leq x \leq 0.04$, $0.00 < d \leq 1.00$, $2.00 \leq e \leq 4.00$ 일 수 있다.
- [0067] 압전 재료 조성물(21)은 제 1 물질(21a) 및 제 2 물질(21b)로 구성된 복수의 결정(grain)을 포함할 수 있다. 제 1 물질(21a) 및 제 2 물질(21b)로 구성된 복수의 결정(grain) 각각은 결정립계(GB; grain boundary)에 의해 구분될 수 있다.
- [0068] 제 1 물질(21a)은 모체 재료일 수 있다. 예를 들면, 제 1 물질(21a)은 도 1을 참조로 설명된 non-TGG 압전 재료 조성물(11)과 동일한 조성을 가질 수 있다. 예를 들면, 본 명세서의 다른 실시예에 따른 TGG 조성물의 모체 재료는 non-TGG 조성물과 동일한 조성을 가질 수 있다. 예를 들면, 제 1 물질(21a)은 하기의 식 3으로 표시될 수 있다. 예를 들면, 식 3은 도 1을 참조로 설명된 식 1과 동일하게 구성될 수 있다.
- [0069] 식 3
- [0070] $0.96(\text{Na}_a\text{K}_{1-a})(\text{Nb}_b(\text{T}_{1-b}))\text{O}_3-(0.04-x)\text{M}_a\text{M}_b\text{O}_3-x(\text{Bi}_c\text{Ag}_{1-c})\text{M}_b\text{O}_3 + d \text{ mol\% A}$
- [0071] 여기서, T는 Sb, Ta 또는 V이고, M_a 는 Sr, Ba 또는 Ca이고, M_b 는 Zr, Hf, Ti 또는 Sn이고, A는 Fe_2O_3 , Co_2O_3 , Mn_2O_3 , ZnO, GeO_2 , CuO 또는 NiO이다. $0.40 \leq a \leq 0.60$, $0.90 \leq b \leq 1.00$, $0.30 \leq c \leq 0.70$, $0.00 \leq x \leq 0.04$, $0.00 < d \leq 1.00$ 일 수 있다.
- [0072] 제 1 물질(21a)은 식 2에서 제 2 물질(21b)을 제외한 재료일 수 있다. 예를 들면, 제 1 물질(21a)은 식 2에서 제 2 물질(21b)인 NaNbO_3 를 제외한 재료로 구성될 수 있다. 예를 들면, 식 3은 식 2에서 NaNbO_3 를 제외한 것일 수 있다. 예를 들면, 제 1 물질(21a)은 도 1을 참조로 설명한 압전 재료 조성물의 제 1 물질(11a)과 동일한 조성을 가질 수 있다. 따라서, 이하에서는 상이한 구성에 대해서만 설명된다.
- [0073] 제 1 물질(21a)의 결정립은 제 2 물질(21b)의 결정 방향을 기반으로 성장될 수 있다. 예를 들면, 제 2 물질(21b)의 종횡비는 5 내지 20일 수 있다. 예를 들면, 본 명세서의 다른 실시예에 따른 압전 재료 조성물(21)은 복수의 제 1 물질(21a)을 포함할 수 있다. 예를 들면, 복수의 제 1 물질(21a)들은 동일하거나 실질적으로 동일한 결정 방향을 가질 수 있다. 예를 들면, 복수의 제 1 물질(21a)들은 (001) 결정 방향을 가질 수 있다. 예를 들면, 복수의 제 1 물질(21a)들은 (001) 방향으로 성장된 결정 구조를 가질 수 있다. 이에 따라, 본 명세서의 실시예에 따른 제 1 물질(21a)은 제 2 물질(21b)을 둘러싸도록 구성될 수 있다. 본 명세서의 실시예에 따른 제 1 물질(21a)은 도 5 및 도 6을 참조로 후술되는 모체 재료를 준비하는 방법에 의해 준비될 수 있다.
- [0074] 제 2 물질(21b)은 제 1 물질(21a)의 내부에 형성될 수 있다. 제 2 물질(21b)은 제 1 물질(21a)에 의해 둘러싸일 수 있다. 제 2 물질(21b)은 제 1 물질(21a)의 중앙부에 위치할 수 있다. 예를 들면, 중앙부는 소정의 체적을 갖는 제 1 물질(21a)에 있어서, 수치적으로 정확히 중심(또는 정중앙)에 해당되는 것은 아니며, 소정의 체적을 갖는 제 1 물질(21a)의 중심(또는 정중앙)을 포함하는 소정의 영역일 수 있다. 예를 들면, 중앙부는 소정의 체적을 갖는 제 1 물질(21a)에 있어서, 제 1 물질(21a)의 중심으로부터 확장된 영역일 수 있다. 이에 따라, 본 명세서의 실시예는 제 2 물질(21b)이 제 1 물질(21a)의 중심(또는 정중앙)을 벗어나는 위치에 구성되더라도, 본 명세서의 범위에 포함될 수 있다. 예를 들면, 제 2 물질(21b)은 복수의 제 1 물질(21a) 각각에 배치되며, 결정 방향 성장에 있어서, 복수의 제 1 물질(21a)의 경계인 결정립계(GB)에 인접하도록 치우쳐 구성될 수도 있다. 본 명세서의 실시예에 따른 제 2 물질(21b)은 시드 재료일 수 있다. 예를 들면, 제 2 물질(21b)은 NaNbO_3 를 포함할 수 있다. 예를 들면, NaNbO_3 는 식 1의 압전 재료 조성물에 대해서 2 mol% 내지 4 mol% 첨가될 수 있다. 예를 들면, 제 2 물질(21b)은 소결하는 과정에서 제 1 물질(21a)이 제 2 물질(21b)의 결정 방향을 따라 성장할 수 있도록 템플릿(template)으로 작용될 수 있다. 예를 들면, 제 1 물질(21a)은 제 2 물질(21b)의 결정 방향에 의존하여 소결될 수 있다. 이에 따라, 복수의 제 1 물질(21a)들의 결정 방향이 동일하거나 실질적으로 동일한 방향으로 배향될 수 있다. 본 명세서의 실시예에 따른 제 2 물질(21b)은 도 5 및 도 7을 참조로 후술되는 시드 재료를

준비하는 방법에 의해 준비될 수 있다.

- [0075] 이에 따라, 본 명세서의 실시예는 압전 재료 조성물이 납(Pb)을 포함하지 않기 때문에, 생산 규제 물질을 저감하고, 유해 물질 대체를 실현할 수 있는 친환경 압전 재료 조성물 및 이를 포함하는 압전 소자를 제공할 수 있다.
- [0076] 도 3은 본 명세서의 실시예에 따른 non-TGG 압전 소자의 제조방법을 나타내는 도면이다. 이는, 도 1을 참조로 설명된 non-TGG 압전 재료 조성물을 프레스 성형 공정을 이용하여 제조하는 방법에 관한 것이다.
- [0077] 도 3을 참조하면, 본 명세서의 실시예에 따른 압전 소자의 제조 방법(S100)은 원재료를 칭량하는 단계(S110), 원재료를 혼합하는 단계(S120), 혼합된 원재료를 합성하는 하소 및 합성하는 단계(S130), 및 합성된 모체 재료를 분쇄 하는 단계(S140), 모체 재료를 성형하여 성형체를 준비하는 단계(S150), 성형체를 소결하여 소결체를 준비하는 단계(S160), 및 전극을 형성하는 단계(S170)를 포함할 수 있다. 예를 들면, 본 명세서의 하나 이상의 실시예에 따른 압전 재료 조성물의 제조 방법은 식 1을 가지는 원재료를 혼합하는 것으로부터 시작될 수 있다. 이하의 설명에서, 압전 재료 조성물의 제조방법에 따른 조건, 예를 들면, 온도, 압력, 및 시간 등이 본 명세서의 내용을 한정하는 것은 아니다.
- [0078] 먼저, 원재료를 칭량하는 단계(S110)는 원재료를 몰비에 맞게 칭량하여 적절한 양의 용매를 넣는 단계일 수 있다.
- [0079] 본 명세서의 실시예에 따른 압전 소자의 압전 재료 조성물은 하기의 식 1로 표시될 수 있다.
- [0080] 식 1
- [0081] $0.96(\text{Na}_a\text{K}_{1-a})(\text{Nb}_b(\text{T}_{1-b})\text{O}_3-(0.04-x)\text{M}_a\text{M}_b\text{O}_3-x(\text{Bi}_c\text{Ag}_{1-c})\text{M}_b\text{O}_3 + d \text{ mol\% A}$
- [0082] 여기서, T는 Sb, Ta 또는 V이고, M_a 는 Sr, Ba 또는 Ca이고, M_b 는 Zr, Hf, Ti 또는 Sn이고, A는 Fe_2O_3 , Co_2O_3 , Mn_2O_3 , ZnO, GeO_2 , CuO 또는 NiO이다. $0.40 \leq a \leq 0.60$, $0.90 \leq b \leq 1.00$, $0.30 \leq c \leq 0.70$, $0.00 \leq x \leq 0.04$, $0.00 < d \leq 1.00$ 일 수 있다.
- [0083] 식 1을 만족하는 non-TGG 압전 재료 조성물의 원재료는 탄산 나트륨(Na_2CO_3), 탄산 칼륨(K_2CO_3), 산화 나이오븀(Nb_2O_5), 산화 안티몬(Sb_2O_3), 탄산 스트론튬(SrCO_3), 산화 지르코늄(ZrO_2), 탄산 칼슘(CaCO_3), 탄산 바륨(BaCO_3), 산화 하프늄(HfO_2), 산화 타이타늄(TiO_2), 산화 틴(SnO_2), 산화 비스무트(Bi_2O_3), 산화 은(Ag_2O), 및 산화 철(Fe_2O_3)을 포함할 수 있다. 그러나, 본 명세서의 실시예들은 이에 한정되는 것은 아니다. 예를 들면, 원재료는 해당 양이온(예를 들면, Na^+ , K^+ , Nb^{+5} , Sb^{+3} , Ca^{+2} , Sr^{+2} , Zr^{+4})을 포함하는 카르보네이트계 이외의 산화물을 포함할 수 있다. 예를 들면, 원재료를 칭량하는 단계(S110)는 원재료를 합성하고자 하는 조성의 몰비에 맞게 칭량하여 나일론 자(jar)에 넣고 적절한 양의 용매(예를 들면, 에탄올)를 첨가하는 공정일 수 있으나, 본 명세서의 실시예들은 이에 한정되지 않는다.
- [0084] 본 명세서의 실시예에 따른 모체 재료는 산화철(Fe_2O_3)을 포함할 수 있다. 예를 들면, 산화철(Fe_2O_3)은 1mol% 이하로 포함될 수 있다. 예를 들면, 산화철(Fe_2O_3)은 0.5mol% 포함될 수 있다. 이에 따라, 본 명세서의 실시예는 산화철(Fe_2O_3)을 포함함으로써, 압전 재료의 소결성을 보다 높일 수 있다.
- [0085] 다음, 원재료를 혼합하는 단계(S120)는 칭량된 원재료와 에탄올을 볼 밀(ball mill) 공정을 이용하여 혼합 및 분쇄하는 단계일 수 있다. 칭량된 원재료와 에탄올을 지르코니아 볼, 예를 들면, YSZ(Yttria Stabilized Zirconia)볼, 에탄올과 함께 날젠(Nalgene) 병에 넣어 밀링할 수 있다. 예를 들면, 밀링은 습식 밀링일 수 있으며, 본 명세서의 실시예들은 이에 한정되지 않는다. 예를 들면, 볼 밀 공정은 100rpm 내지 150rpm 범위에서 12시간 내지 36시간 수행될 수 있으나, 본 명세서의 실시예들은 이에 한정되지 않는다.
- [0086] 본 명세서의 실시예는 혼합하는 단계 후 용매와 혼합된 파우더를 분리하기 위한 건조하는 단계를 더 포함할 수 있다. 여기서, 건조하는 단계는 밀링이 끝난 원재료를 볼과 분리하여 토출한 후 디쉬에 혼합된 원재료를 넣고 90℃ 내지 100℃의 온도에서 건조하여 수행될 수 있다. 예를 들면, 3시간 건조를 진행할 수 있으나, 본 명세서의 실시예들은 이에 한정되지 않는다. 이에 따라, 원재료에 혼합된 에탄올을 제거할 수 있다.
- [0087] 다음, 원재료를 하소하는 단계(S130)를 포함할 수 있다. 원재료를 하소하는 단계는 1 차 혼합된 원재료를 상합

성하는 단계일 수 있다. 상합성하는 단계(S130)는 혼합이 완료된 후 건조된 혼합물을 유발로 잘게 갈고, 알루미늄 도가니에 담아 전기로에서 5 °C/분(min)의 승온 속도로 400°C까지 승온 후 30분간 유지할 수 있다. 다음, 5 °C/분(min)의 승온 속도로 400°C 부터 하소 온도까지 승온하고, 하소 온도에서 3시간 내지 6시간 동안 하소(calcination)한 후, 상온(또는 실온)으로 냉각 또는 자연 냉각하는 단계일 수 있다. 예를 들면, 하소 온도는 700°C 내지 900°C이고, 유지 시간은 1시간 내지 6시간일 수 있으나, 본 명세서의 실시예들은 이에 한정되지 않는다. 이에 따라, 본 명세서의 실시예는 원재료의 카보네이트를 제거할 수 있으며, 원재료가 균일하게 반응하여 균일한 페로브스카이트 상을 형성할 수 있다.

[0088] 다음, 하소가 끝난 모체 재료를 분쇄하는 단계(S140)는 모체 재료를 YSZ볼, 및 용매(에탄올)를 함께 날젠(Nalgene) 병에 넣고 볼 밀(ball mill) 공정을 이용하여 분쇄하여, 입자를 작게 만들어주는 단계일 수 있으나, 본 명세서의 실시예들은 이에 한정되지 않는다. 밀링 공정은 100rpm 내지 150rpm에서 24시간 동안 진행될 수 있으나, 본 명세서의 실시예들은 이에 한정되지 않는다.

[0089] 또한, 분쇄하는 단계는 분쇄하는 단계 후 용매와 혼합된 파우더를 분리하기 위한 건조하는 단계를 더 포함할 수 있다. 여기서, 건조하는 단계는 밀링이 끝난 원재료를 볼과 분리하여 토출한 후 디쉬에 분쇄된 모체 재료를 넣고 90°C 내지 100°C의 온도에서 건조하여 수행될 수 있고, 예를 들면 3시간 동안 건조가 진행될 수 있으나, 본 명세서의 실시예들은 이에 한정되지 않는다.

[0090] 본 명세서의 실시예에 따르면, 하소가 끝난 모체 재료를 분쇄하는 단계(S140)는 재료를 선별(sieving) 또는 과립화(granulation)하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0091] 선별 또는 과립화하는 단계는 40 메쉬(mesh)의 체를 이용하여 유발로 잘게 간 건조된 파우더(또는 분말)를 걸러내어 일정 크기 이하의 입자로 구성된 파우더를 만드는 단계일 수 있다. 40 메쉬(mesh)의 체를 통해 통과된 파우더는 400 μm 이하의 크기를 가질 수 있으나, 본 명세서의 실시예들은 이에 한정되지 않는다. 예를 들면, 선별하는 단계는 조성물을 과립화하는 단계일 수 있다.

[0092] 다음, 슬러리를 성형(또는 프레스 몰딩)하여 성형체를 준비하는 단계(S150)는 앞선 단계(S140)에서 준비된 과립화된 모체 재료를 소정의 체적과 형태를 갖는 성형체를 제조하는 단계일 수 있다.

[0093] 예를 들면, 성형체는 과립화된 모체 재료를 16pi 직경의 단축 가압 성형용 몰드(mold)에 넣고, 100MPa 압력 하에 10초 내지 30초간 유지하여 디스크 모양(disk-shaped)으로 단축 가압 성형(Uniaxial press molding)을 하는 공정을 수행함으로써 준비될 수 있다.

[0094] 다음, 성형체를 소결하여 소결체를 준비하는 단계(S160)는 성형체를 로(furnace)에 넣고, 상온(25 °C)에서부터 5 °C/분(min)의 승온 속도로 400°C까지 승온한 후 30분간 유지하고, 400°C 부터 5 °C/분(min)의 승온 속도로 1,090°C까지 승온한 후 6시간 동안 유지하고, 이후 상온(또는 실온)으로 냉각 또는 자연 냉각하는 단계일 수 있으나, 본 명세서의 실시예들은 이에 한정되지 않는다.

[0095] 다음, 소결체에 전극을 형성하는 단계(S170)는 앞선 단계에서 준비된 압전 재료 소결체의 제 1 면 및 제 1 면에 대향하는 제 2 면에 전극을 형성할 수 있다. 예를 들면, 압전 재료 소결체의 제 2 면은 제 1 면과 다르거나 제 1 면과 반대일 수 있다. 예를 들면, 전극은 금속, 예를 들면, 은(Ag)을 도포하여 형성될 수 있으나, 본 명세서의 실시예들은 이에 한정되는 것은 아니고, 통상의 전극으로 제한되지 않고 사용될 수 있다. 예를 들면, 소결체에 전극을 형성하는 단계(S170)는 소결체에 전극을 스크린 프린팅으로 인쇄할 수 있으나, 본 명세서의 실시예들은 이에 한정되지 않는다. 예를 들면, 소결체에 전극을 형성하는 단계(S170)는 소결체에 전극을 형성하는 단계, 소결체와의 접착력 향상을 위해 5°C/min 승온 속도로 400°C부터 600°C까지 승온한 후, 600°C에서 10분 내지 30분 유지하는 단계, 소결체를 상온으로 자연 냉각하는 단계, 및 20°C~40°C에서 3kV/mm의 전기장을 약 20분 동안 인가하여 전극의 분극(또는 폴링) 공정을 진행하는 단계를 포함할 수 있으나, 본 명세서의 실시예들은 이에 한정되지 않는다.

[0096] 예를 들면, 1,190°C의 매우 높은 제1 소결 온도까지 도달한 후에 1,090°C의 제2 소결 온도에서 장시간, 예를 들면, 10시간 유지하여 소결하는 단계를 갖는 소결 공정은 소결 프로파일이 복잡하고, 1,190°C의 높은 제1 소결 온도를 요구한다. 이와 비교하여, 본 명세서의 실시예에 따른 소결 방법은 400°C까지 승온 후 30분간 유지하는 1차 소결과 1,090°C까지 승온한 후 3시간 내지 6시간 동안 소결하는 2차 소결을 포함하므로, 소결 프로파일이 단순하고, 400°C에서 소결 후 1,090°C에서 승온한 후 소결하는 것에 의해 소결 온도를 한번에 높이지 않아도 되는 장점이 있다.

- [0097] 도 4는 본 명세서의 다른 실시예에 따른 non-TGG 압전 소자의 제조방법을 나타내는 도면이다. 이는, 도 1을 참조로 설명된 non-TGG 압전 재료 조성물을 테이프 캐스팅(tape casting) 방법을 이용하여 제조하는 방법에 관한 것이다. 테이프 캐스팅(tape casting) 방법은 연성이 있는 시트(sheet)로 성형 및 소결하는 방법일 수 있다. 따라서, 본 명세서의 다른 실시예에서, 합성된 모체 재료를 분쇄 하는 단계(S240) 이전까지의 공정은 도 3을 참고로 설명한 본 명세서의 실시예와 동일하게 수행될 수 있다. 따라서, 이하에서는 동일한 제조방법에 대한 설명은 생략되며, 합성된 모체 재료를 분쇄하는 단계(S240) 이후 공정에 대해서만 설명된다.
- [0098] 도 4를 참조하면, 본 명세서의 다른 실시예에 따른 압전 소자의 제조 방법은, 합성된 모체 재료를 분쇄 하는 단계(S240) 다음에, 슬러리를 준비하는 단계(S250), 성형체를 준비하는 단계(S260), 성형체를 소결하여 소결체를 준비하는 단계(S270), 및 소결체에 외부 전극을 형성하는 단계(S280)를 포함할 수 있다.
- [0099] 먼저, 슬러리를 준비하는 단계(S250)는 모체 재료를 1차 슬러리 밀링하는 단계, 2차 슬러리 밀링하는 단계, 및 테이프 캐스팅하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0100] 슬러리를 준비하는 단계(S250)는 식 1의 조성을 갖는 모체 재료에 적절한 양의 분산제 및 용매를 첨가할 수 있다. 예를 들면, 용매는 에탄올, 메탄올, 이소프로판올, 부틸렌, 메틸 에틸 케톤(MEK; methyl ethyl ketone), 톨루엔, 및 증류수 중 적어도 하나 이상을 포함할 수 있으나, 본 명세서의 실시예들은 이에 한정되지 않는다. 모체 재료에 적절한 양의 분산제(dispersant) 및 용매를 첨가함으로써, 모체 재료가 용매에 잘 분산된 슬러리가 준비될 수 있다. 예를 들면, 슬러리를 준비하는 단계는 2회에 걸친 밀링 단계를 통하여 준비될 수 있으나, 밀링 단계의 횟수에 본 명세서의 실시예들이 한정되지 않는다.
- [0101] 예를 들면, 앞서 준비된 모체 재료 슬러리에 적절한 양의 용매 및 분산제를 YSZ볼과 함께 날젠병에 넣어 1차 슬러리 밀링을 수행할 수 있다. 1차 슬러리 밀링 단계는 모체 분말의 분산 단계일 수 있다. 1차 슬러리 밀링은 볼 밀링일 수 있으나, 본 명세서의 실시예들은 이에 한정되지 않는다. 예를 들면, 1차 슬러리 밀링은 100rpm 내지 150rpm에서 12시간 내지 72시간 동안 수행될 수 있으나, 본 명세서의 실시예들은 이에 한정되지 않는다. 예를 들면, 1차 슬러리 밀링은 130rpm에서 12시간 동안 수행될 수 있으나, 본 명세서의 실시예들은 이에 한정되지 않는다. 예를 들면 1차 슬러리 밀링은 습식 밀링일 수 있으나, 본 명세서의 실시예들은 이에 한정되지 않는다.
- [0102] 예를 들면, 1차 슬러리 밀링 이후에, 적절한 양의 바인더(binder) 및 가소제(plasticiser)를 더 추가하여 2차 슬러리 밀링을 수행할 수 있다. 2차 슬러리 밀링은 바인더 및 가소제를 1차 슬러리에 혼합 및 분산시키는 단계일 수 있다. 2차 슬러리 밀링은 볼 밀링일 수 있으나, 본 명세서의 실시예들은 이에 한정되지 않는다. 예를 들면, 2차 슬러리 밀링은 100rpm 내지 150rpm에서 6시간 내지 24시간 동안 수행될 수 있다. 예를 들면 2차 슬러리 밀링은 습식 밀링일 수 있으나, 본 명세서의 실시예들은 이에 한정되지 않는다.
- [0103] 본 명세서의 실시예는 2차 슬러리 밀링 이후에, 기포 및 가스를 제거하는 탈포 단계(degassing) 및 에이징(aging)하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0104] 탈포 단계는 후술되는 압전 재료를 성형하는 단계에서 슬러리가 성형 공정을 위한 적절한 점도를 맞추고 슬러리 내에 잔류하는 기공을 제거하기 위한 단계일 수 있다. 예를 들면, 탈포 단계는 상온(또는 실온)에서 진공 교반기를 이용하여 1,000 cPs 내지 3,000 cPs(centipoise) 또는 1,500 cPs 내지 2,500 cPs 또는 3,000 cPs의 점도를 갖도록 조절될 수 있으나, 본 명세서의 실시예들은 이에 한정되지 않는다. 예를 들면, 탈포 단계는 상온에서 진공 교반기를 이용하여 1,700 cPs 내지 2,400 cPs의 점도 또는 2,000 cPs(centipoise)의 점도를 갖도록 조절될 수 있으나, 본 명세서의 실시예들은 이에 한정되지 않는다. 이에 따라, 슬러리 내의 기포를 제거하고, 용매를 휘발시켜 점도를 조절할 수 있다.
- [0105] 에이징 단계는 앞선 탈포 단계에서 용매가 휘발할 때 슬러리가 냉각될 수 있으므로, 다시 상온의 온도로 맞추기 위한 단계일 수 있다. 예를 들면, 에이징 단계는 교반기를 이용하여 약 10rpm의 저속으로 짧은 시간 교반이 수행될 수 있으나, 본 명세서의 실시예들은 이에 한정되지 않는다. 이에 따라, 슬러리 형태의 압전 재료가 구성될 수 있다.
- [0106] 다음, 테이프 캐스팅(tape casting)하는 단계는 테이프 캐스팅 장치(또는 블레이드)를 이용하여 앞선 단계에서 준비된 모체 재료 및 시트 재료가 혼합된 슬러리를 테이프 캐스팅하는 단계일 수 있다. 예를 들면, 90℃ 이상에서 테이프 캐스팅을 진행하는 경우, 용매의 증발 속도가 빨라 제작된 시트(sheet)가 갈라지거나 보이드(void) 등의 결함이 발생될 수 있다. 이에 따라, 테이프 캐스팅 장치의 각 구간의 온도 조건은 30℃ 내지 90℃ 미만일 수 있다. 예를 들면, 테이프 캐스팅(tape casting)하는 단계는 슬러리 챔버에 탈포된 2차 슬러리를 넣고 바탕 테이프(carrier tape)를 따라 일정한 속도, 예를 들면, 0.5mm/분(min) 속도로 일정한 퍼높이로 조절된 닥터 블

레이드(또는 콤팩트 블레이드)를 통과하여 온도 구간을 거쳐 그린 시트(green sheet, 또는 성형 시트)로 성형되는 공정일 수 있다. 온도 구간은 40℃, 60℃, 및 80℃의 구간을 포함할 수 있으나, 본 명세서의 실시예들은 이에 한정되지 않는다.

[0107] 추가로, 내부 전극을 형성하는 단계를 더 포함할 수 있다. 예를 들면, 내부 전극을 형성하는 단계(S260)는 테이프 캐스팅된 성형 시트(green sheet)에 전극을 인쇄하는 단계일 수 있다. 예를 들면, 적층형 세라믹 소자(Multi-Layered Ceramic Application, MLCA)를 제작하기 위해 내부 패턴 전극(Inner patterned electrode)을 스크린 프린팅(Screen printing) 방법으로 인쇄할 수 있다. 예를 들면, 적층형 세라믹 소자는 적층형 진동 소자일 수 있다. 예를 들면, 적층형 진동 소자는 순차적으로 적층된 복수의 진동 소자를 포함할 수 있다. 복수의 진동 소자 각각은 세라믹으로 구성된 진동층 및 진동층의 윗면 및 아랫면에 형성된 전극층을 포함할 수 있다. 예를 들면, 복수의 진동 소자 각각이 순차적으로 적층되기 때문에, 적층형 진동 소자의 최하면 및 최상면 각각에 전극층이 구성될 수 있으며, 세라믹으로 구성된 진동층 사이마다 전극층이 구성될 수 있다. 예를 들면, 전극층 중 최상면에 구성된 전극층 및 최하면에 구성된 전극층을 제외한 나머지 전극층(또는 진동층 사이마다 구성된 전극층)은 스크린 프린팅 등의 방법을 사용하여 형성된 내부 패턴 전극일 수 있다. 다른 예로, 단층형 세라믹 소자(Single-Layered Ceramic Application, SLCA)는 내부 전극이 필요 없으므로 내부 전극 인쇄 단계가 생략될 수 있다. 예를 들면, 단층형 세라믹 소자는 하나의 진동 소자를 포함할 수 있다. 예를 들면, 하나의 진동 소자는 세라믹으로 구성된 진동층 및 진동층의 윗면 및 아랫면에 형성된 전극층을 포함할 수 있다. 예를 들면, 단층형 세라믹 소자의 경우, 진동층 사이에 전극층을 구성할 필요가 없으므로, 내부 전극 인쇄 단계가 생략될 수 있다.

[0108] 테이프 캐스팅된 압전 재료(또는 시트)는 적층(lamination 또는 stack)된 후, 55℃ 내지 75℃에서 2,500psi/cm² 내지 4,000psi/cm²의 압력으로 10분 내지 30분간 압착될 수 있다. 예를 들면, 테이프 캐스팅된 압전 재료(또는 시트)는 적층된 후, 60℃에서 3,000psi/cm²의 압력으로 10분간 압착될 수 있다. 예를 들면, 적층은 준비된 성형 시트를 쌓는 단계이며, 100MPa/cm²의 압력으로 적층할 수 있으며, 본 명세서의 실시예들은 이에 한정되지 않는다.

[0109] 테이프 캐스팅된 압전 재료를 성형하는 단계는 온간 등방 성형(WIP; warm isostatic press)로 수행될 수 있다. 온간 등방 성형의 경우 본 명세서의 실시예에 따른 압전 재료 조성물의 경우 테이프 캐스팅과 같은 스택 및 라미네이션 기반으로 성형체가 준비되는 경우 수행될 수 있다. 예를 들면, 적층된 압전 재료는 온간 등방 성형(WIP, warm isostatic press)에 의해, 진공 포장된 후, 60℃ 내지 65℃의 물 속에 넣어 3,000psi/cm² 이상의 압력으로 10분간 유지하여 압착될 수 있으나, 본 명세서의 실시예들은 이에 한정되지 않는다. 온간 등방 성형은 열간 등방 가압일 수 있으며, 본 명세서의 실시예들은 이에 한정되지 않는다.

[0110] 슬러리를 성형하는 단계(S260)는 탈지(degreasing) 단계를 더 포함할 수 있다. 탈지 단계는 용매 또는 유기물을 제거하는 단계일 수 있다. 탈지 단계는 온간 등방 성형(WIP)이 완료된 적층 성형 시크를 소결하기 전에 바인더, 가소제, 및 분산제 등의 유기 용제를 태우는 단계일 수 있다. 탈지 단계는 로(furnace)에서 250℃ 내지 600℃의 온도 범위에서 24 내지 72시간 동안 유지 후 상온까지 로냉할 수 있다. 예를 들면, 탈지 단계는 0.3℃/min의 승온 속도로 상온에서부터 330℃까지 승온한 후 16시간 동안 유지하고, 0.3℃/min의 승온 속도로 330℃에서부터 550℃까지 승온한 후 12시간 동안 유지한 후, 자연 냉각하는 단계일 수 있다.

[0111] 다음, 성형체를 소결하여 소결체를 준비하는 단계(S270) 및 소결체에 전극을 형성하는 단계(S280)는 도 3을 참조로 설명된 본 명세서의 실시예와 동일하게 수행될 수 있다. 소결체에 외부 전극을 형성하는 단계(S280)는 테이프 캐스팅된 성형 시트(green sheet)에 전극을 인쇄하는 단계일 수 있다.

[0112] 도 5는 본 명세서의 실시예에 따른 TGG 압전 소자의 제조방법을 나타내는 도면이다. 이는, 도 2를 참조로 설명된 TGG 압전 재료 조성물을 테이프 캐스팅(tape casting) 방법을 이용하여 제조하는 방법을 나타낸 것이다.

[0113] 도 5를 참조하면, 본 명세서의 실시예에 따른 압전 소자의 제조방법(S300)은 압전 재료 조성물의 모체 재료 및 시드 재료를 준비하는 단계(S310), 모체 재료 및 시드 재료를 혼합하여 슬러리를 준비하는 단계(S320), 슬러리를 성형하여 성형체를 준비하는 단계(S330), 성형체를 소결하여 소결체를 준비하는 단계(S340), 및 소결된 압전 재료 조성물에 전극을 형성하는 단계(S350)를 포함할 수 있다. 압전 재료 조성물은 하기의 식 2로 표시될 수 있다.

- [0114] 식 2
- [0115] $0.96(\text{Na}_a\text{K}_{1-a})(\text{Nb}_b(\text{T}_{1-b}))\text{O}_3-(0.04-x)\text{M}_a\text{M}_b\text{O}_3-x(\text{Bi}_c\text{Ag}_{1-c})\text{M}_b\text{O}_3 + d \text{ mol\% A} + e \text{ mol\% NaNbO}_3$
- [0116] 여기서, T는 Sb, Ta 또는 V이고, M_a 는 Sr, Ba 또는 Ca이고, M_b 는 Zr, Hf, Ti 또는 Sn이고, A는 Fe_2O_3 , Co_2O_3 , Mn_2O_3 , ZnO, GeO_2 , CuO 또는 NiO이다. $0.40 \leq a \leq 0.60$, $0.90 \leq b \leq 1.00$, $0.30 \leq c \leq 0.70$, $0.00 \leq x \leq 0.04$, $0.00 < d \leq 1.00$, $2.00 \leq e \leq 4.00$ 일 수 있다.
- [0117] 예를 들면, 모체 재료는 식 2에서 시드인 NaNbO_3 를 제외한 것이며, 후술되는 모체 재료를 준비하는 방법(S10)에 의해 준비될 수 있다. 시드 재료는 NaNbO_3 조성을 가지고, $5 \mu\text{m}$ 이상의 크기일 수 있으나, 시드 재료의 크기예 본 명세서의 실시예들이 한정되지 않는다. 시드의 종횡비(aspect ratio)는 5 내지 20 또는 10 내지 15의 범위일 수 있으며, 본 명세서의 실시예들은 이에 한정되지 않는다. 시드는 후술되는 시드의 제조 방법(S20)에 의해 준비될 수 있다. 예를 들면, 시드 재료는 식 1의 전 재료 조성물에 대해서 2 mol% 내지 4 mol% 첨가될 수 있으나, 본 명세서의 실시예들은 이에 한정되지 않는다. 이에 의해, 압전 재료 조성물의 모체 재료 및 시드 재료를 준비하는 단계(S310)를 완성한다.
- [0118] 다음, 모체 재료 및 시드 재료를 혼합하여 슬러리를 준비하는 단계(S320)를 포함할 수 있다. 모체 재료 및 시드 재료를 혼합하여 슬러리를 준비하는 단계(S320)는 모체 재료가 포함된 슬러리를 준비하는 단계, 및 모체 재료에 시드 재료를 혼합하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0119] 모체 재료가 포함된 슬러리를 준비하는 단계는 도 2를 참조로 설명된 식 3의 조성을 갖는 모체 재료에 적절한 양의 분산제 및 용매를 첨가할 수 있다. 예를 들면, 용매는 에탄올, 메탄올, 이소프로판올, 부틸렌, 메틸 에틸 케톤(MEK; methyl ethyl ketone), 톨루엔, 및 증류수 중 적어도 하나 이상을 포함할 수 있으나, 본 명세서의 실시예들은 이에 한정되지 않는다. 모체 재료에 적절한 양의 분산제(dispersant) 및 용매를 첨가함으로써, 모체 재료가 용매에 잘 분산된 슬러리가 준비될 수 있다. 본 명세서의 실시예에 따르면, 분산제는 모체 재료를 포함하는 슬러리의 점도를 감소시키고, 제1 물질(21a) 및 제2 물질(21b)의 용매 내 분산을 위해 사용될 수 있다. 예를 들면, 슬러리를 준비하는 단계는 4회에 걸친 밀링 단계를 통하여 준비될 수 있으나, 밀링 단계의 횟수에 본 명세서의 실시예들이 한정되지 않는다.
- [0120] 예를 들면, 앞서 준비된 모체 재료 슬러리에 적절한 양의 용매 및 분산제를 추가하여 1차 슬러리 밀링을 수행할 수 있다. 1차 슬러리 밀링은 모체 분말의 분산 단계일 수 있다. 1차 슬러리 밀링은 볼 밀링일 수 있으나, 본 명세서의 실시예들은 이에 한정되지 않는다. 예를 들면, 1차 슬러리 밀링은 100rpm 내지 150rpm에서 24시간 내지 72시간 동안 수행될 수 있으나, 본 명세서의 실시예들은 이에 한정되지 않는다. 예를 들면, 1차 슬러리 밀링은 100rpm 내지 150rpm에서 12시간 내지 16시간 동안 수행될 수 있으나, 본 명세서의 실시예들은 이에 한정되지 않는다. 예를 들면 1차 슬러리 밀링은 습식 밀링일 수 있다. 예를 들면, 1차 슬러리 밀링은 모체 분말, 용매, 및 분산제를 나일론 또는 고밀도 폴리에틸렌(High Density PolyEthylene; HDPE) 등의 용기에 지르코니아(ZrO_2) 볼 (예를 들면, YSZ볼)과 함께 날젠(Nalgene)병에 넣은 후 100rpm 내지 150rpm에서 12시간 내지 16시간 동안 수행될 수 있으나, 본 명세서의 실시예들은 이에 한정되지 않는다.
- [0121] 예를 들면, 1차 슬러리 밀링 이후에, 적절한 양의 바인더(binder) 및 가소제(plasticiser)를 슬러리 비율에 따라 더 추가하여 2차 슬러리 밀링을 수행할 수 있다. 2차 슬러리 밀링은 바인더 및 가소제를 1차 슬러리에 혼합 및 분산시키는 단계일 수 있다. 2차 슬러리 밀링은 볼 밀링일 수 있으나, 본 명세서의 실시예들은 이에 한정되지 않는다. 예를 들면, 2차 슬러리 밀링은 100rpm 내지 150rpm에서 6시간 내지 24시간 동안 수행될 수 있다. 예를 들면 2차 슬러리 밀링은 습식 밀링일 수 있다. 예를 들면, 2차 슬러리 밀링은 1차 슬러리 밀링에 바인더 및 가소제를 첨가한 후 지르코니아(ZrO_2) 볼(예를 들면, YSZ볼)과 함께 100rpm 내지 150rpm에서 6시간 내지 25시간 동안 수행될 수 있으나, 본 명세서의 실시예들은 이에 한정되지 않는다.
- [0122] 바인더(또는 결합제)는 성형체(green tape)의 강도, 유연성, 연성, 내구성, 인성, 및 부드러움을 제공할 수 있다. 바인더는 폴리비닐부티랄(PVB) 수지, 폴리비닐 알콜(PVA), 및 폴리에틸렌 글리콜(PEG) 중 적어도 하나 이상을 포함할 수 있으나, 본 명세서의 실시예들은 이에 한정되지 않으며, 압전 재료 조성물 분야의 바인더를 사용할 수 있다.
- [0123] 가소제는 성형체 형성의 탄성 및 플라스틱 특성을 제공하기 위해 첨가될 수 있다. 가소제는 Phthalate계 가소제, Adipate계 가소제, Phosphate계 가소제, Polyether계 가소제, 및 Polyester계 가소제 중 적어도 하나의 계

열을 포함할 수 있고, 압전 재료 조성물 분야의 공지된 가소제 물질이 사용될 수 있다.

- [0124] 모체 재료에 시드 재료를 혼합하는 단계는 앞선 단계에서 준비된 모체 재료를 포함하는 슬러리에 시드 재료를 혼합하는 단계로 3차 슬러리 밀링 및 4차 슬러리 밀링을 통해 수행될 수 있다. 예를 들면, 3차 슬러리 밀링은 볼과 분리하여 토출한 후 NN 시드(NaNbO_3)를 토출된 슬러리에 포함된 모체 분말의 비율에 맞게 dmol% 첨가한 후, 볼이 없이 날젠(Nalgene)병에 넣고, 20rpm 내지 30rpm에서 3시간 내지 6시간 동안 저속으로 수행될 수 있으나, 본 명세서의 실시예들은 이에 한정되지 않는다. 예를 들면, 밀링 공정은 1차 슬러리 밀링 및 2차 슬러리 밀링보다 저속으로, 짧은 시간 동안 수행될 수 있다. 예를 들면, 3차 슬러리 밀링은 지르코니아(ZrO_2) 볼을 제거한 후 시드를 첨가하여 볼 없이 20rpm 내지 30rpm에서 3시간 내지 6시간 동안 수행될 수 있으나, 본 명세서의 실시예들은 이에 한정되지 않는다.
- [0125] 예를 들면, 4차 슬러링 밀링은 3차 슬러리 밀링 이후에 수행될 수 있다. 4차 슬러리 밀링은 500~2,000 rpm을 10분간 3회의 공자전혼합(planetary mill)함으로써 수행될 수 있으나, 본 명세서의 실시예들은 이에 한정되지 않는다. 예를 들면, 4차 슬러링 밀링은 시드 재료, 예를 들면, NN 시드(NaNbO_3)를 균일하게 분산시키는 단계일 수 있다. 이에 따라, 본 명세서의 실시예에 따른 압전 재료 조성물의 제조 방법은 모체 재료에 시드 재료를 균일하게 분포되도록 혼합할 수 있다.
- [0126] 본 명세서의 실시예는 4차 슬러리 밀링 이후에, 기포 및 가스를 제거하는 탈포 단계(degassing) 및 에이징(aging)하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0127] 탈포 단계는 후술되는 압전 재료를 성형하는 단계에서 슬러리가 성형 공정을 위한 적절한 점도를 맞추고 슬러리 내에 잔류하는 기포를 제거하기 위한 단계일 수 있다. 예를 들면, 탈포 단계는 상온(또는 실온)에서 진공 교반기를 이용하여 1,000 cPs 내지 3,000 cPs(centipoise)의 점도, 또는 1,500 cPs 내지 2,500 cPs 또는 3,000 cPs를 갖도록 조절될 수 있으나, 본 명세서의 실시예들은 이에 한정되지 않는다. 예를 들면, 탈포 단계는 상온에서 진공 교반기를 이용하여 1,700 cPs 내지 2,400 cPs의 점도 또는 2,000 cPs(centipoise)의 점도를 갖도록 조절될 수 있으나, 본 명세서의 실시예들은 이에 한정되지 않는다. 이에 따라, 슬러리 내에 잔류하는 기포를 제거하고, 용매를 휘발시켜 점도를 조절할 수 있다.
- [0128] 에이징 단계는 앞선 탈포 단계에서 용매가 휘발할 때 슬러리가 냉각될 수 있으므로, 다시 상온의 온도로 맞추기 위한 단계일 수 있다. 예를 들면, 에이징 단계는 교반기를 이용하여 약 10rpm의 저속으로 짧은 시간 동안 교반이 수행될 수 있으나, 본 명세서의 실시예들은 이에 한정되지 않는다. 이에 따라, 슬러리 형태의 압전 재료가 구성될 수 있다.
- [0129] 다음, 슬러리를 성형(또는 프레스 몰딩)하여 성형체를 준비하는 단계(S103)는 앞선 단계(S102)에서 준비된 모체 재료 및 시드 재료가 혼합된 슬러리(또는 압전 재료)를 소정의 체적과 형태를 갖는 성형체를 제조하는 단계일 수 있다.
- [0130] 예를 들면, 슬러리(또는 압전 재료)를 성형하여 성형체를 준비하는 단계는 테이프 캐스팅(tape casting)하는 단계, 테이프 캐스팅된 압전 재료를 1차 성형하는 단계, 및 1차 성형된 압전 재료를 2차 성형하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0131] 테이프 캐스팅하는 단계는 테이프 캐스팅 장치(또는 블레이드)를 이용하여 앞선 단계에서 준비된 모체 재료 및 시드 재료가 혼합된 슬러리를 테이프 캐스팅하는 단계일 수 있다. 예를 들면, 90℃ 이상에서 테이프 캐스팅을 진행하는 경우, 용매의 증발 속도가 빨라 제작된 시트(sheet)가 갈라지거나 보이드(void) 등의 결함이 발생될 수 있다. 이에 따라, 테이프 캐스팅 장치의 각 구간의 온도 조건은 30℃ 내지 90℃ 미만일 수 있으나, 본 명세서의 실시예들은 이에 한정되지 않는다. 예를 들면, 테이프 캐스팅(tape casting)하는 단계는 슬러리 챔버에 탈포된 2차 슬러리를 넣고 바탕 테이프(carrier tape)를 따라 일정한 속도, 예를 들면, 0.5mm/분(min) 속도로 일정한 피높이로 조절된 닥터 블레이드(또는 콤파 블레이드)를 통과하여 온도 구간을 거쳐 그린 시트(green sheet, 또는 성형 시트)로 성형되는 공정일 수 있다. 온도 구간은 40℃, 60℃, 및 80℃의 구간을 포함할 수 있으나, 본 명세서의 실시예들은 이에 한정되지 않는다.
- [0132] 테이프 캐스팅된 압전 재료(또는 시트)는 적층(lamination 또는 stack)된 후, 55℃ 내지 75℃에서 2,500psi/cm² 내지 4,000psi/cm²의 압력으로 10분 내지 30분간 압착될 수 있으나, 본 명세서의 실시예들은 이에 한정되지 않는다. 예를 들면, 테이프 캐스팅된 압전 재료(또는 시트)는 적층된 후, 60℃에서 3,000psi/cm²의 압력으로 10분

간 압착될 수 있으나, 본 명세서의 실시예들은 이에 한정되지 않는다. 예를 들면, 적층은 준비된 성형 시트를 쌓는 단계이며, $100\text{MPa}/\text{cm}^2$ 의 압력으로 적층할 수 있으며, 본 명세서의 실시예들은 이에 한정되지 않는다.

[0133] 테이프 캐스팅된 압전 재료를 1 차 성형하는 단계는 온간 등방 성형(WIP; warm isostatic press)로 수행될 수 있고, 테이프 캐스팅된 압전 재료를 2 차 성형하는 단계는 냉간 등방 성형(CIP; cold isostatic press)로 수행될 수 있으며, 후술하는 소결 단계에서 소결체의 밀도를 높이기 위해 사용될 수 있다. 또한, 온간 등방 성형의 경우 본 명세서의 실시예에 따른 압전 재료 조성물의 테이프 캐스팅과 같은 스택 및 라미네이션 기반으로 성형체가 준비되는 경우 수행될 수 있다. 예를 들면, 적층된 압전 재료는 온간 등방 성형(WIP, warm isostatic press)에 의해, 60°C 에서 $3,000\text{psi}/\text{cm}^2$ 이상의 압력으로 10분간 유지하여 압착될 수 있으나, 본 명세서의 실시예들은 이에 한정되지 않는다. 온간 등방 성형은 열간 등방 가압일 수 있으며, 본 명세서의 실시예들은 이에 한정되지 않는다.

[0134] 압전 재료를 성형하는 단계(S330)는 1 차 성형하는 단계 후 탈지(degreasing) 단계를 더 포함할 수 있다. 탈지 단계는 온간 등방 성형(WIP)이 완료된 적층 성형 시크를 소결하기 전에 바인더, 가소제, 및 분산제 등의 유기 용제를 태우는 단계일 수 있다. 탈지 단계는 용매 또는 유기물을 제거하는 단계일 수 있다. 탈지 단계는 로(furnace)에서 250°C 내지 600°C 의 온도 범위에서 24 시간 내지 72시간 동안 유지 후 상온까지 로냉할 수 있다. 예를 들면, 탈지 단계에서 로(furnace)의 온도 및 유지 시간은 사용되는 분산제, 바인더, 및 가소제의 종류에 따라 설정될 수 있다.

[0135] 압전 재료를 성형하는 단계(S330)는 탈지(degreasing) 단계 후, 2차 성형하는 단계를 포함할 수 있다. 예를 들면, 2차 성형하는 단계는 냉간 등방 성형(CIP; cold isostatic press)로 수행될 수 있다. 예를 들면, 2차 성형하는 단계는 상온에서 이루어지며, $28,000\text{psi}$ 내지 $30,000\text{psi}$ 에서 8분 내지 12분간 유지하는 단계일 수 있으나, 본 명세서의 실시예들은 이에 한정되지 않는다. 예를 들면, 2차 성형하는 단계는 상온에서 이루어지며, $29,000\text{psi}$ 에서 10분간 유지하는 단계일 수 있으나, 본 명세서의 실시예들은 이에 한정되지 않는다.

[0136] 다음, 성형체를 소결하여 소결체를 준비하는 단계(S340)는 한 개의 온도 구간에서 진행된 후 로냉할 수 있다. 예를 들면, 소결 온도는 $1,010^\circ\text{C}$ 내지 $1,110^\circ\text{C}$ 범위일 수 있으나, 본 명세서의 실시예들은 이에 한정되지 않는다. 예를 들면, 소결 유지 시간은 2시간 내지 8시간일 수 있으나, 본 명세서의 실시예들은 이에 한정되지 않는다.

[0137] 다음, 소결체에 전극을 형성하는 단계(S350)는 앞선 단계에서 준비된 압전 재료 소결체의 제 1 면 및 압전 재료 소결체의 제 1 면과 대향하는 제 2 면에 전극을 형성할 수 있다. 예를 들면, 압전 재료 소결체의 제 2 면은 제 1 면과 다르거나 제 1 면과 반대일 수 있다. 예를 들면, 전극은 금속, 예를 들면, 은(Ag)을 도포하여 형성될 수 있으나, 본 명세서의 실시예들은 이에 한정되는 것은 아니고, 통상의 전극으로 제한되지 않고 사용될 수 있다. 예를 들면, 소결체에 전극을 형성하고, $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 속도로 승온하여 600°C 에서 10분 유지한 후 상온으로 자연 냉각하고, $20\sim 40^\circ\text{C}$ 에서 $3\text{kV}/\text{mm}$ 의 전기장을 약 20분 동안 인가하여 전극의 분극(또는 폴링) 공정을 진행할 수 있다. 소결체에 전극을 형성하는 단계(S350)는 테이프 캐스팅된 성형 시트(green sheet)에 전극을 인쇄하는 단계일 수 있으며, 도 4에서 설명한 내용과 동일할 수 있다.

[0138] 도 6은 본 명세서의 실시예에 따른 TGG 압전 재료 조성물의 모체 재료의 제조방법을 나타내는 도면이다. 이는 도 5를 참조로 설명된 모체 재료의 제조 방법을 나타낸 것이다. 본 명세서의 실시예에 따른 TGG 압전 재료 조성물의 모체 재료의 제조방법은 도 4를 참조로 설명된 non-TGG 소자의 압전 재료 조성물의 제조방법과 동일한 공정을 이용하여 수행될 수 있다. 따라서, 이하에서는 동일한 구성에 대해서는 간략하게 설명되거나, 생략된다.

[0139] 도 6을 참조하면, 본 명세서의 실시예에 따른 TGG 압전 재료 조성물의 모체 재료의 제조 방법은 원재료를 칭량하는 단계(S11), 원재료를 혼합하는 단계(S12), 혼합된 원재료를 합성하는 하소 및 합성하는 단계(S13), 및 합성된 모체 재료를 분쇄 하는 단계(S14)를 포함할 수 있다. 모체 재료를 칭량하는 단계(S11)는 제조 방법과 별개로 진행되거나 생략될 수도 있다. 예를 들면, 본 명세서의 하나 이상의 실시예에 따른 모체 재료의 제조 방법은 식 3을 가지는 원재료를 혼합하는 것으로부터 시작될 수 있다. 이하의 설명에서, 압전 재료 조성물의 제조방법에 따른 조건, 예를 들면, 온도, 압력, 및 시간 등이 본 명세서의 내용을 한정하는 것은 아니다.

[0140] 먼저, 본 명세서의 실시예에 따른 압전 재료 조성물의 모체 재료의 제조방법은 원재료를 칭량하는 단계(S11), 원재료를 혼합하는 단계(S12), 원재료를 하소하는 단계(S13), 및 상합성된 모체 재료를 분쇄하는 단계(S14)를 포함할 수 있다.

- [0141] 먼저, 원재료를 칭량하는 단계(S11)는 원재료를 몰비에 맞게 칭량하여 적절한 양의 용매를 넣는 단계일 수 있다.
- [0142] 본 명세서의 실시예에 따른 모체 재료는 하기의 식 3으로 표시될 수 있다.
- [0143] 식 3
- [0144] $0.96(\text{Na}_a\text{K}_{1-a})(\text{Nb}_b(\text{T}_{1-b}))\text{O}_3-(0.04-x)\text{M}_a\text{M}_b\text{O}_3-x(\text{Bi}_c\text{Ag}_{1-c})\text{M}_b\text{O}_3 + d \text{ mol\% A}$
- [0145] 여기서, T는 Sb, Ta 또는 V이고, M_A는 Sr, Ba 또는 Ca이고, M_B는 Zr, Hf, Ti 또는 Sn이고, A는 Fe₂O₃, Co₂O₃, Mn₂O₃, ZnO, GeO₂, CuO 또는 NiO이다. $0.40 \leq a \leq 0.60$, $0.90 \leq b \leq 1.00$, $0.30 \leq c \leq 0.70$, $0.00 \leq x \leq 0.04$, $0.00 < d \leq 1.00$ 일 수 있다. 본 명세서의 실시예에 따르면, 식 3을 만족하는 모체 재료는 (Na,K,Sr,Bi,Ag)(Nb,Sb,Zr)O₃일 수 있다.
- [0146] 식 3을 만족하는 모체 재료의 원재료는 탄산 나트륨(Na₂CO₃), 탄산 칼륨(K₂CO₃), 산화 나이오븀(Nb₂O₅), 산화 안티몬(Sb₂O₃), 탄산 스트론튬(SrCO₃), 산화 지르코늄(ZrO₂), 탄산 칼슘(CaCO₃), 탄산 바륨(BaCO₃), 산화 하프늄(HfO₂), 산화 타이타늄(TiO₂), 산화 틴(SnO₂), 산화 비스무트(Bi₂O₃), 산화 은(Ag₂O), 및 산화 철(Fe₂O₃)을 포함할 수 있다. 그러나, 본 명세서의 실시예들은 이에 한정되는 것은 아니다. 예를 들면, 원재료는 해당 양이온(예를 들면, Na⁺, K⁺, Nb⁺⁵, Sb⁺³, Ca⁺², Sr⁺², Zr⁺⁴)을 포함하는 카르보네이트계 이외의 산화물을 포함할 수 있다. 예를 들면, 원재료를 칭량하는 단계(S11)는 원재료를 합성하고자 하는 조성의 몰비에 맞게 칭량하여 나일론 자(jar)에 넣고 적절한 양의 용매(예를 들면, 에탄올)를 첨가하는 공정일 수 있으나, 본 명세서의 실시예들은 이에 한정되지 않는다.
- [0147] 본 명세서의 실시예에 따른 모체 재료는 산화철(Fe₂O₃)을 포함할 수 있다. 예를 들면, 산화철(Fe₂O₃)은 1mol% 이하로 포함될 수 있다. 예를 들면, 산화철(Fe₂O₃)은 0.5mol% 포함될 수 있다. 이에 따라, 본 명세서의 실시예는 산화철(Fe₂O₃)을 포함함으로써, 압전 재료 조성물의 소결성을 높일 수 있다.
- [0148] 다음, 원재료를 혼합하는 단계(S12)는 칭량된 원재료와 용매(예를 들면, 에탄올)를 볼 밀(ball mill) 공정을 이용하여 혼합 및 분쇄하는 단계일 수 있다. 예를 들면, 볼 밀 공정은 칭량된 원재료를 YSZ볼, 용매와 함께 날젠(Nalgene)병에 넣어 100rpm 내지 150rpm 범위에서 12시간 내지 36시간 수행될 수 있으나, 본 명세서의 실시예들은 이에 한정되지 않는다.
- [0149] 본 명세서의 실시예는 혼합하는 단계 후 용매와 혼합된 파우더를 분리하기 위한 건조하는 단계를 더 포함할 수 있다. 여기서, 건조하는 단계는 밀링이 끝난 슬러리를 볼과 분리하여 토출한 후 디쉬에 혼합된 원재료를 넣고 90℃ 내지 100℃의 온도에서 건조하여 수행될 수 있다. 예를 들면, 3시간 동안 건조를 진행할 수 있으나, 본 명세서의 실시예들은 이에 한정되지 않는다. 이에 따라, 원재료에 혼합된 에탄올을 제거할 수 있다.
- [0150] 다음, 원재료를 하소하는 단계(S13)를 포함할 수 있다. 원재료를 하소하는 단계는 1차 혼합된 원재료를 상합성하는 단계일 수 있다. 하소하는 단계(S13)는 혼합이 완료된 후 건조된 혼합물을 유발로 잘게 갈고, 알루미늄 도가니에 담아 전기로에서 5℃/분(min)의 승온 속도로 승온 후 750℃ 내지 850℃에서 3시간 내지 6시간 동안 하소(calcination)한 후 상온(또는 실온)으로 냉각 또는 자연 냉각하는 단계일 수 있다. 예를 들면, 하소 온도는 700℃ 내지 900℃이고, 유지 시간은 1시간 내지 6시간일 수 있으나, 본 명세서의 실시예들은 이에 한정되지 않는다. 이에 따라, 본 명세서의 실시예는 원재료의 카르보네이트를 제거할 수 있으며, 원재료가 균일하게 반응하여 균일한 페로브스카이트 상을 형성할 수 있다.
- [0151] 다음, 상합성된 모체 재료를 분쇄하는 단계(S14)는 상합성된 모체 재료에 용매(예를 들면, 에탄올)를 함께 넣고 볼 밀(ball mill) 공정을 이용하여 24시간 동안 분쇄하여, 입자를 작게 만들어주는 단계일 수 있으나, 본 명세서의 실시예들은 이에 한정되지 않는다.
- [0152] 또한, 분쇄하는 단계는 분쇄하는 단계 후 용매와 혼합된 파우더를 분리하기 위한 건조하는 단계를 더 포함할 수 있다. 여기서, 건조하는 단계는 디쉬에 분쇄된 모체 재료를 넣고 100℃의 온도에서 충분히 건조하여 수행될 수 있고, 예를 들면, 3시간 동안 건조가 진행될 수 있으나, 본 명세서의 실시예들은 이에 한정되지 않는다.
- [0153] 또한, 본 명세서의 실시예에 따르면, 상합성된 모체재료를 분쇄하는 단계(S14)는 재료를 선별(sieving)하는 단

계를 더 포함할 수 있다.

- [0154] 선별하는 단계는 40 메쉬(mesh)의 체를 이용하여 유발로 잘게 간 건조된 파우더(또는 분말)를 걸러내어 일정 크기 이하의 입자로 구성된 파우더를 만드는 단계일 수 있다. 40 메쉬(mesh)의 체를 통해 통과된 파우더는 400 μm 이하의 크기를 가질 수 있으나, 본 명세서의 실시예들은 이에 한정되지 않는다.
- [0155] 도 7은 본 명세서의 실시예에 따른 TGG 압전 재료 조성물의 시드 재료의 제조방법을 나타내는 도면이다. 이는 도 5를 참조로 설명된 압전 재료 조성물의 제조 방법에서 시드 재료의 제조 방법을 나타낸 것이다.
- [0156] 도 7을 참조하면, 본 명세서의 실시예에 따른 압전 재료 조성물의 시드 재료의 제조방법은 시드 재료를 1 차 칭량하는 단계(S21), 1 차 시드를 준비하는 단계(S22), 2 차 칭량하는 단계(S23), 및 2 차 시드를 준비하는 단계(S24)를 포함할 수 있다.
- [0157] 먼저, 시드 재료를 1 차 칭량하는 단계(S21)는 1 차 시드 재료를 몰비에 맞게 칭량하여 적절한 양의 용매를 넣는 단계일 수 있다.
- [0158] 여기서, 1 차 시드에서 합성하고자 하는 조성의 몰비는 $(\text{Bi}_{2.5}\text{Na}_{3.5})\text{Nb}_5\text{O}_{16}$ 일 수 있다. 따라서, 이하에서는 1 차 시드는 "BNN 시드"일 수 있다.
- [0159] 예를 들면, 시드 재료를 1 차 칭량하는 단계에서 탄산 나트륨(Na_2CO_3), 산화 나이오븀(Nb_2O_5), 산화 비스무트(Bi_2O_3), 및 염화 나트륨(NaCl)을 합성하고자 하는 조성의 몰비에 맞게 칭량하여 나일론 자(jar)에 넣고, 적절한 양의 용매를 첨가할 수 있다. 예를 들면, 용매는 에탄올일 수 있으나, 본 명세서의 실시예들은 이에 한정되지 않는다.
- [0160] 또한, 1 차 칭량하는 단계에서 탄산 나트륨(Na_2CO_3), 산화 나이오븀(Nb_2O_5), 산화 비스무트(Bi_2O_3), 및 염화 나트륨(NaCl)의 비율은 조절될 수 있다. 예를 들면, 탄산 나트륨(Na_2CO_3), 산화 나이오븀(Nb_2O_5), 산화 비스무트(Bi_2O_3), 및 염화 나트륨(NaCl)을 포함하는 산화물 대 염화 나트륨의 비율은 1:1.5일 수 있으나, 본 명세서의 실시예들은 이에 한정되지 않는다.
- [0161] 1 차 시드를 준비하는 단계(S22)는 앞선 단계에서 칭량된 재료를 혼합하는 단계와 혼합된 1 차 시드 재료를 상합성하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0162] 예를 들면, 혼합된 1 차 시드 재료는 용매에 혼합되어 볼 밀(ball mill) 공정을 이용하여 12시간 동안 혼합 및 분쇄될 수 있다. 또한, 1 차 시드를 준비하는 단계(S22)는 혼합 및 분쇄 단계가 완료된 후 용매와 혼합된 파우더를 분리하기 위한 건조하는 단계를 더 포함할 수 있다. 여기서, 건조하는 단계는 디쉬에 1 차 혼합된 모체 재료를 넣고 90℃ 내지 100℃의 온도에서 건조하여 수행될 수 있으나, 본 명세서의 실시예들은 이에 한정되지 않는다. 예를 들면, 3시간 동안 건조가 진행될 수 있으나, 본 명세서의 실시예들은 이에 한정되지 않는다.
- [0163] 예를 들면, 상합성하는 단계는 1 차 시드 재료를 혼합 및 건조한 후 혼합물을 유발로 잘게 갈고, 알루미늄 도가니에 담아 전기로에서 5℃/분의 승온 속도로 승온한 후 1,100℃ 내지 1,175℃에서 6시간 동안 하소(calcination)한 후 상온(또는 실온)으로 냉각 또는 자연 냉각하는 단계일 수 있으나, 본 명세서의 실시예들은 이에 한정되지 않는다. 하소가 완료된 BNN 시드는 소정의 판상 형태의 입자를 가질 수 있다. 여기서, 1 차 시드 재료를 상합성하는 단계는 1 차 하소라고 할 수 있다. 상합성하는 단계는 전구체인 BNN 시드의 합성 단계일 수 있다.
- [0164] 1 차 시드를 준비하는 단계(S22)는 하소가 완료된 1 차 시드를 세척하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0165] 예를 들면, 1 차 시드를 세척하는 단계는 1 차 시드 파우더에 묻은 염화 나트륨(NaCl)을 제거하기 위해 80℃ 이상의 증류수를 이용하여 2회 내지 10회 세척한 후 필터링될 수 있으나, 본 명세서의 실시예들은 이에 한정되지 않는다. 필터링한 후 90℃의 오븐에서 3시간 동안 건조할 수 있으나, 본 명세서의 실시예들은 이에 한정되지 않는다.
- [0166] 다음으로, 2 차 칭량하는 단계(S23)는 1 차 시드 파우더와 1 차 시드 파우더의 비스무트(Bi)를 치환하기 위한 나트륨(Na)을 포함하는 물질과 적절한 양의 용매를 넣고 조성의 몰비에 맞도록 칭량하는 단계일 수 있다.
- [0167] 여기서, 2 차 시드의 조성은 NaNbO_3 일 수 있다. 따라서, 이하에서는 2 차 시드는 "NN 시드"라고 할 수 있다.

- [0168] 예를 들면, 2 차 칭량하는 단계에서 탄산 나트륨(Na_2CO_3) 및 염화 나트륨(NaCl)을 합성하고자 하는 조성의 물비에 맞게 칭량하여 비커에 넣고, 적절한 양의 용매를 첨가할 수 있다. 예를 들면, 용매는 에탄올일 수 있으나, 본 명세서의 실시예들은 이에 한정되지 않는다.
- [0169] 다음으로, 2 차 시드를 준비하는 단계(S24)는 2 차 칭량된 물질을 혼합하고, 토포케미컬 반응을 수행하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0170] 예를 들면, 2 차 칭량된 물질을 혼합하는 단계는 교반 공정을 통해 수행될 수 있고, 비커에 마그네틱바를 투입하고 80 rpm으로 6시간 동안 수행될 수 있으나, 본 명세서의 실시예들은 이에 한정되지 않는다.
- [0171] 또한, 2 차 시드를 준비하는 단계는 혼합된 2 차 칭량된 물질을 건조하기 위한 건조하는 단계를 더 포함할 수 있다. 여기서, 건조하는 단계는 디쉬에 혼합물을 넣고 80°C 내지 100°C 의 온도에서 3시간 내지 6시간 동안 건조하여 수행될 수 있으나, 본 명세서의 실시예들은 이에 한정되지 않는다.
- [0172] 그리고, 건조가 끝난 혼합 분말을 상온에서부터 $10^\circ\text{C}/\text{분}(\text{min})$ 의 승온 속도로 975°C 까지 승온한 후 6시간 유지한 후, 자연 냉각할 수 있으나, 본 명세서의 실시예들은 이에 한정되지 않는다.
- [0173] 예를 들면, 토포 케미컬 반응을 수행하는 단계는 건조된 2 차 시드 재료를 도가니에 담아 975°C 에서 6시간 동안 수행될 수 있으나, 본 명세서의 실시예들은 이에 한정되지 않는다. 토포 케미컬 반응을 수행함으로써, 1 차 시드에 포함되어 있던 비스무트(Bi)는 나트륨(Na)으로 치환될 수 있다. 여기서, 토포케미컬 반응을 진행하는 단계는 2 차 하소라고 할 수 있다. 2 차 시드를 준비하는 단계(S24)는 토포 케미컬 반응이 완료된 2 차 시드를 세척하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0174] 예를 들면, 2 차 시드를 세척하는 단계는 NN 시드에 묻은 염화 나트륨(NaCl)을 제거하기 위해 80°C 이상의 증류수를 이용하여 2회 내지 10회 세척한 후 필터링될 수 있으나, 본 명세서의 실시예들은 이에 한정되지 않는다. 필터링에 의해 잔류 이온(Na^+ , Cl^-)을 제거하고, 필터링 후에 90°C 내지 100°C 의 오븐에서 3시간 내지 6시간 동안 건조할 수 있다.
- [0175] 또한, 세척 및 필터링 후에도 NN 시드에 잔류하는 Bi^{3+} 이온 및 Bi_2O_3 를 제거하기 위해 질산을 이용하여 수 회에 걸쳐 산처리한 후 물로 중화세척할 수 있다. 예를 들면, 비커에 질산을 부은 후 NN 시드를 넣어 10분 마다 흔들고, 이를 10분 내지 2시간 반복하여 수행될 수 있으나, 본 명세서의 실시예들은 이에 한정되지 않는다. 예를 들면, 질산을 이용하여 2회 내지 3회 20분간 산처리하여 비스무트 잔류물을 이온화시킨 후 필터링할 수 있다.
- [0176] 또한, 일부 잔류중인 질산 중화 및 Bi^{3+} 이온을 제거하기 위해 증류수를 이용하여 1회 내지 2회 세정한 후, 필터링으로 잔류 이온(Bi^{3+})을 제거할 수 있다. 필터링 후에 90°C 내지 100°C 의 오븐에서 3시간 내지 6시간 동안 건조할 수 있다.
- [0177] 도 8 본 명세서의 실시예에 따른 압전 재료 조성물의 시간에 따른 소결 온도의 변화를 나타내는 도면이다. 이는, non-TGG 및 TGG 공정 모두에 적용되며, 성형체를 소결하여 소결체를 준비하는 단계에서, 소결 시간, 소결 온도, 및 유지 시간을 상세하게 나타내는 도면이다.
- [0178] 도 8을 참조하면, 본 명세서의 실시예에 따른 소결체는 성형체를 로(furnace)에 넣고, 상온(25°C)에서부터 $5^\circ\text{C}/\text{분}(\text{min})$ 의 승온 속도로 400°C 까지 승온한 후 30분간 유지하고, 400°C 부터 $5^\circ\text{C}/\text{분}(\text{min})$ 의 승온 속도로 $1,090^\circ\text{C}$ 까지 승온한 후 6시간 동안 유지하고, 이후 상온(또는 실온)으로 냉각 또는 자연 냉각하는 공정을 통하여 준비될 수 있다.
- [0179] 예를 들면, 성형체를 로(furnace)에 넣고, 상온(25°C)에서부터 $1,190^\circ\text{C}$ 까지 승온한 후 로(furnace)의 온도를 $1,090^\circ\text{C}$ 까지 냉각한 뒤 소결하는 경우, 냉각 공정이 추가되므로 소결 공정이 복잡하고, 소결 시간이 증가되며, 높은 소결 온도가 요구될 수 있다.
- [0180] 본 명세서의 실시예는 상술한 바와 같이, 소결 온도를 점진적으로 승온하고, 구간 별로 적절한 유지 시간을 설정함으로써, 소결 공정을 단순화하고, 소결 시간을 줄일 수 있으며, 수율을 향상시킬 수 있다.
- [0181] 도 9는 본 명세서의 실시예에 따른 압전 재료의 결정구조를 나타내는 도면이다.

- [0182] 도 9를 참조하면, 본 명세서의 식 2의 조성을 따르는 압전 재료는 통상의 ABX_3 의 구조를 가질 수 있다. 여기에 서 A는 제 1 양이온, B는 제 2 양이온, X는 이들과 결합하는 음이온이다. 제 1 양이온은 칼륨(K^+), 나트륨(Na^+), 스트론튬(Sr^{+2}), 비스무트(Bi^{+3}), 및 은(Ag^+)일 수 있고, 제 2 양이온은 나이오븀(Nb^{+5}), 안티모니(Sb^{+3}), 및 지르코늄(Zr^{+4})일 수 있고, 음이온은 산소(O^{-2})일 수 있다. 제 1 양이온과 음이온은 AX_{12} 의 입방 팔면체 구조를 형성 하고, 제 2 양이온 및 제 2 음이온은 BX_6 로 팔면체 구조로 결합되는 구조일 수 있다.
- [0183] 도 10a 내지 도 10c는 본 명세서의 실시예에 따른 TGG 압전 재료 조성물의 정방정계(T), 사방정계(O), 및 능면 체(R)의 결정학적 방위를 나타내는 도면이다.
- [0184] 도 10a 내지 도 10c를 참조하면, 본 명세서에 따른 압전 재료 조성물의 압전 특성은 자발 분극의 결정학적 방위 의 수가 많을수록 높아질 수 있다. 정방정계 구조는 6가지, 사방정계 구조는 12가지, 능면체 구조는 8가지 결정 학적 방위를 갖는다. 압전 특성을 높이기 위해 능면체(R)-사방정계(O)-정방정계(T) (이하 R-O-T) 결정 구조가 공존하는 압전 재료 조성물의 최적화가 필요할 수 있다.
- [0185] 도 11은 도 7의 제조 방법에 의해 제조된 시드의 XRD(X-ray diffractometer) 측정 값을 나타낸 도면이다. 도 12는 도 7의 제조 방법에 의해 제조된 시드의 SEM(Scanning electron microscope) 이미지를 나타낸 도면이다.
- [0186] 도 11 및 도 12를 참조하면, 본 명세서의 실시예에 따른 시드는 페로브스카이트(perovskite) 구조로 합성되었으 며, 판상 형태의 입자를 가짐을 확인할 수 있다. 또한, 시드의 크기는 $5\mu m$ 이상임을 확인할 수 있다. 예를 들 면, 본 명세서의 실시예에 따른 시드 재료는 $NaNbO_3$ 조성을 가질 수 있다.
- [0187] 이에 따라, 본 명세서의 실시예에 따르면, $NaNbO_3$ 시드의 결정 성장이 (110) 방향 및 (100) 방향으로 진행되고, 판상 형태의 입자를 가지며, $5\mu m$ 이상의 입자 크기를 가짐을 확인할 수 있다.
- [0188] 도 13은 도 7의 2 차 시드를 준비하는 단계에서 발생하는 결정 변화를 도시하여 나타낸 것이다. 도 13에서 왼쪽 에 도시된 $Bi_2O_2[(Bi_{0.5}Na_{0.5})Nb_5O_{16}]$ 의 조성을 가지는 결정 구조는 1 차 시드를 도시한 것이고, 이하에서는 BNN 시 드라고 할 수 있다. 다음으로, 오른쪽에 도시된 $NaNbO_3$ 조성을 가지는 결정 구조는 2 차 시드를 도시한 것이고, 이하에서는 NN 시드라고 할 수 있다.
- [0189] 도 13을 참조하면, $Bi_2O_2[(Bi_{0.5}Na_{0.5})Nb_5O_{16}]$ 의 조성을 갖는 1 차 시드의 결정 구조는 상부에서부터 NbO_6 팔면체와 NbO_6 팔면체들의 사이에 나트륨(Na) 및 비스무트(Bi)가 혼재된 층, $(Bi_2O_2)^{2+}$ 층, 의사-페로브스카이트(Pseudo-perovskite) 층, $(Bi_2O_2)^{2+}$ 층 및 NbO_6 팔면체와 NbO_6 팔면체들의 사이에 나트륨(Na) 및 비스무트(Bi)가 혼재된 층이 반복되는 구조일 수 있다. 다음으로, $NaNbO_3$ 조성을 갖는 2 차 시드의 결정 구조는 NbO_6 팔면체를 중심에 두고 나트륨(Na)이 둘러싸는 구조를 가질 수 있다.
- [0190] 예를 들면, 2 차 시드를 준비하는 단계에 의해 1 차 시드는 토포케미컬 반응(topochemical reaction)에 의해 2 차 시드로 변환될 수 있다. 여기서, 토포케미컬(topochemical)이란 고상화학반응에서 모결정의 방위와 생성물의 결정방위가 각기 다른 방위관계를 가지는 반면, 결정입자의 형태가 보존되는 화학반응을 의미할 수 있다.
- [0191] 따라서, 도 13에 도시된 바와 같이 1 차 시드의 Bi 원소가 Na 원소로 치환되는 과정에서 NbO_6 팔면체와 NbO_6 팔 면체들의 사이에 나트륨(Na) 및 비스무트(Bi)가 혼재된 층, $(Bi_2O_2)^{2+}$ 층, 및 의사-페로브스카이트(Pseudo-perovskite) 층은 모두 $NaNbO_3$ 조성을 갖는 단일 구조로 전환될 수 있다.
- [0192] 도 14는 본 명세서의 실시예에 따른 non-TGG 조성물의 조성물의 BAZ 함량에 따른 X선 회절 패턴을 나타내는 그 래프이다. 도 14에서, X축은 X선 회절의 2θ (degrees) 값이고, 세로축은 상대적인 강도이다.
- [0193] 본 명세서의 발명자들은 BAZ ($(BiAg)ZrO_3$) 함량에 따른 X선 회절 패턴을 분석하기 위하여, 도 1을 참조로 설명 된 non-TGG 조성물의 식 1에서 x의 변화량에 따른 X선 회절 패턴을 측정하였다. Non-TGG 압전 재료 조성물의 조 성은 $0.96(Na_{0.5}K_{0.5})(Nb_{0.93}Sb_{0.07})O_3-(0.04-x)BaZrO_3-x(Bi_{0.5}Ag_{0.5})ZrO_3 + 0.5mol\% Fe_2O_3$ 이고, $1090^\circ C$ 에서 6시간 소 결하여 압전 재료 조성물의 샘플이 준비되었다. 압전 재료 조성물의 샘플은 도 4를 참조로 설명된 테이프 캐스

팅 방법을 이용한 non-TGG 공정에 의해 준비되었다.

- [0194] 본 명세서의 실시예에 따른 non-TGG 압전 재료 조성물은 도 1을 참조로 설명된 식 1에서 T는 Ba, a는 0.50, b는 0.93, c는 0.50, d는 0.50로 구성되었다. 본 명세서의 실시예에 따른 압전 재료 조성물에서, BAZ 함량(또는 식 3에서 x의 값)은 각각 0.00, 0.01, 0.02, 0.03, 및 0.04로 설정되었다.
- [0195] 도 14를 참조하면, 본 명세서의 실시예에 따른 non-TGG 압전 재료 조성물은 BAZ 함량(또는 식 1에서 x의 값)이 0.00, 0.01, 0.02, 0.03, 및 0.04인 경우, 모든 샘플에서 (100) 방향 및 (110) 방향으로 결정 성장된 것을 확인할 수 있었다.
- [0196] 또한, BAZ 함량(또는 식 3에서 x의 값)이 0.00, 0.01, 0.02, 0.03, 및 0.04인 경우, 압전 재료 조성물은 순수한 페로브스카이트(Perovskite) 구조를 가지며, 2차상(Secondary phase) 및 미반응상(Un-reacted phase)이 관찰되지 않음을 확인할 수 있었다. 이에 따라, 압전 재료 조성물의 소결이 원활하게 이루어졌음을 확인할 수 있었다.
- [0197] 본 명세서의 실시예에 따른 압전 재료 조성물의 로저링 계수(Lotgering factor)는 모든 샘플에서 97% 이상의 높은 값을 나타내었다. 로저링 계수(Lotgering factor)는 샘플의 배향 정도를 나타내는 것으로서, 로저링 계수(Lotgering factor)가 100%이면 완벽하게 배향되었다는 것일 수 있다. 이에 따라, 본 명세서의 실시예에 따른 조성물의 배향이 원활하게 이루어졌음을 확인할 수 있다.
- [0198] 도 15a 내지 도 15e는 본 명세서의 실시예에 따른 non-TGG 조성물의 BAZ 함량에 따른 66°에서의 X선 회절 패턴을 나타내는 그래프이다. 도 15a 내지 도 15e는 도 14의 non-TGG 조성물 샘플과 동일한 방법으로 제조된 샘플들 각각의 66°에서의 X선 회절 패턴을 나타낸 것으로서, 저속 스캐닝으로 얻은 66°의 XRD 피크는 샘플의 결정 구조를 식별하기 위해 Voigt 함수를 사용하여 보다 구체화되었다.
- [0199] 도 15a를 참조하면, x가 0.0인 압전 소자 조성물의 XRD 패턴은 능면체(rhombohedral) (220)_R 및 (2-20)_R 반사, 및 사방정계(orthorhombic) (004)₊, (400)₀ 및 (222)₀ 반사를 나타낸다. 이에 따라, x가 0.0인 압전 소자 조성물의 XRD 패턴을 통해, R-O 2상의 혼합 구조임을 확인할 수 있다.
- [0200] 도 15b 내지 도 15d를 참조하면, x가 각각 0.01, 0.02, 0.03인 압전 소자 조성물의 XRD 패턴은 능면체(rhombohedral) (220)_R 및 (2-20)_R 반사, 및 사방정계(orthorhombic) (004)₀, (400)₀ 및 (222)₀ 반사를 나타낸다. 또한, x가 각각 0.01, 0.02, 0.03인 압전 소자 조성물의 XRD 패턴은 정방정계 (202)_T 및 (220)_T 반사를 나타낸다. 이에 따라, x가 0.01인 압전 소자 조성물의 XRD 패턴을 통해, R-O-T 3상의 혼합 구조임을 확인할 수 있다.
- [0201] 도 15e를 참조하면, x가 0.04인 압전 소자 조성물의 XRD 패턴은 능면체(rhombohedral) (220)_R 및 (2-20)_R 반사, 및 정방정계 (202)_T 및 (220)_T 반사를 나타낸다. 이에 따라, x가 0.04인 압전 소자 조성물의 XRD 패턴을 통해, R-T 2상의 혼합 구조임을 확인할 수 있다.
- [0202] 이에 따라, 본 명세서의 실시예에 따른 non-TGG 조성물은 BAZ 함량이 증가함에 따라 R-O에서 R-O-T 및 R-T로 결정 구조가 변경되는 것을 확인할 수 있었다.
- [0203] 도 16a 내지 도 16e는 본 명세서의 실시예에 따른 non-TGG 조성물의 BAZ 함량에 따른 SEM 이미지를 나타내는 도면이다. 도 16a 내지 도 16e에서, non-TGG 조성물의 BAZ 함량에 변화에 따른 각 샘플의 조성은 도 14의 non-TGG 조성물 샘플과 동일한 방법으로 준비되었다. 도 16a 내지 도 16e에서 x의 값은 각각 0.00, 0.01, 0.02, 0.03, 및 0.04이다.
- [0204] 도 16a 내지 도 16e를 참조하면, 모든 샘플은 조밀한 미세 구조를 가지고 있었다. 이에 따라, 1,090℃에서 소결이 원활하게 진행되었음을 알 수 있었다.
- [0205] 도 16a 및 도 16b를 참조하면, x의 값이 0.0 및 0.01인 압전 조성물은 크고 작은 입자를 포함하며, 큰 입자의 평균 크기는 약 25μm이고, 작은 입자의 평균 크기는 약 1.0μm로 측정되었다. 도 16a를 참조하면, 압전 조성물은 1μm~2μm 크기의 작은 결정립과 20μm~30μm 크기의 큰 결정립이 혼재되어 분포되어 있음을 알 수 있다. 도 16b를 참조하면, 압전 조성물은 1μm~2μm 크기의 작은 결정립이 일부 존재하며, 20μm~30μm 크기의 큰 결정립이 분포되어 있음을 알 수 있다. 도 16c 내지 도 16e를 참조하면, x의 값이 0.02, 0.03 및 0.04인 압전 조성물에서는 큰 결정립이 관찰되었다. 평균 결정립 크기는 25μm로 관찰되었다. 따라서, 도 16c 내지 도 16e는 결정

립의 크기가 거의 변화하지 않음을 알 수 있다.

- [0206] 이에 따라, 본 명세서의 실시예는 BAZ가 첨가됨에 따라, NK(NS)-BZ 세라믹의 결정립 크기를 증가시킴을 확인할 수 있었다.
- [0207] 도 17a 내지 도 17e는 본 명세서의 실시예에 따른 non-TGG 조성물의 분극 대 전기장 (Polarization versus Electric field, P-E) 및 전류 대 전기장 (Current versus Electric field, I-E)을 나타내는 도면이다. 도 17a 내지 도 17e에서, 붉은 실선은 본 명세서의 실시예에 따른 non-TGG 조성물의 BAZ 함량에 따른 분극 대 전기장 (Polarization versus Electric field, P-E)의 히스테리시스 곡선을 나타낸 것이다. 도 17a 내지 도 17e에서, 가는 실선은 본 명세서의 실시예에 따른 non-TGG 조성물의 BAZ 함량에 따른 전류 대 전기장 (Current versus Electric field, I-E, 붉은색)을 나타낸 것이다. 도 17a 내지 도 17e에서, 조성물의 BAZ 함량에 변화에 따른 각 샘플의 조성은 도 14의 non-TGG 조성물 샘플과 동일한 방법으로 준비되었다. 도 17a 내지 도 17e에서 x의 값은 각각 0.0, 0.01, 0.02, 0.03, 및 0.04이다.
- [0208] 도 17a 내지 도 17e를 참조하면, BAZ 함량에 따른 압전 재료 조성물은 강유전성 재료의 전형적인 P-E 히스테리시스 곡선을 나타낸다. BAZ 함량에 따른 압전 재료 조성물의 전류 대 전기장 그래프에서는 전기장의 인가에 따른 도메인 스위칭 때문에 두 개의 피크가 관찰되었다. 전류 대 전기장 곡선은 강유전성 재료에서 관찰될 수 있다.
- [0209] 이에 따라, 본 명세서의 실시예에 따른 non-TGG 조성물은 양호한 강유전체 특성을 가짐을 확인할 수 있었다.
- [0210] 도 18a 내지 도 18e는 본 명세서의 실시예에 따른 BAZ 함량에 따른 X선 회절 패턴을 나타내는 그래프이다. 이는, non-TGG 조성물의 BAZ 함량에 따른 능면체(Rhombohedral), 사방정계(Orthorhombic), 및 정방정계(Tetragonal)의 부피 분율을 확인하기 위한 데이터이다. 도 18a 내지 도 18e에서 Y축의 세기(intensity, a. u.)는 X선 회절 패턴의 최대값을 기준으로 하여 상대적인 값으로 표현한 수치이다. 도 18a 내지 도 18e에서 Yobs는 XRD(X-ray diffractometer) 측정치를 나타내고, Ycalc는 XRD 해석 계산 값을 나타내고, Yobs-Ycalc는 XRD 측정치와 XRD 해석 계산 값의 오차를 나타내며, 브래그 포지션(Bragg position)은 굴절률(refractive index)을 나타낸다.
- [0211] 본 명세서의 발명자들은 공정의 최적화를 위해, BAZ 함량 각각에 따른 X선 회절 패턴의 정밀화 분석을 수행하였다. 도 18a 내지 도 18e에서, BAZ 함량 각각에 따른 X선 회절 패턴을 분석하기 위한 샘플들은 도 17과 동일하게 준비되었다. 예를 들면, BAZ 함량 각각에 따른 X선 회절 패턴을 분석하기 위한 샘플들은 non-TGG 압전 재료 조성물로 준비되었다. 예를 들면, 모체 조성의 결정 구조를 확인하기 위하여, 시드(NaNbO_3)는 첨가되지 않았다. 도 18a에서 BAZ 함량은 0.00이고, 도 18b에서 BAZ 함량은 0.01이고, 도 18c에서 BAZ 함량은 0.02이고, 도 18d에서 BAZ 함량은 0.03이며, 도 18e에서 BAZ 함량은 0.04로 샘플이 준비되었다.
- [0212] 도 18a를 참조하면, BAZ 함량이 0.00일 경우, 능면체(Rhombohedral)의 부피 분율은 30.09%이고, 사방정계(Orthorhombic)의 부피 분율은 69.91%로 측정되었다. 이에 따라, BAZ 함량이 0.00일 경우, 정방정계(Tetragonal) 상이 형성되지 않음을 확인할 수 있었다. 예를 들면, BAZ 함량이 0.00일 경우, 능면체(Rhombohedral)와 사방정계(Orthorhombic)가 공존하는 구조 또는 R-O 2상의 혼합 구조를 가짐을 알 수 있다.
- [0213] 도 18b를 참조하면, BAZ 함량이 0.01일 경우, 능면체(Rhombohedral)의 부피 분율은 29.22%이고, 사방정계(Orthorhombic)의 부피 분율은 58.16%이며, 정방정계(Tetragonal)의 부피 분율은 12.62%로 측정되었다. 예를 들면, BAZ 함량이 증가할 경우, 정방정계(Tetragonal) 상의 비율이 나타남을 알 수 있다. 예를 들면, BAZ 함량이 0.01일 경우, 능면체(Rhombohedral), 사방정계(Orthorhombic), 및 정방정계(Tetragonal)가 공존하는 구조 또는 R-O-T 3상의 혼합 구조를 가짐을 알 수 있다.
- [0214] 도 18c를 참조하면, BAZ 함량이 0.02일 경우, 능면체(Rhombohedral)의 부피 분율은 29.57%이고, 사방정계(Orthorhombic)의 부피 분율은 51.16%이며, 정방정계(Tetragonal)의 부피 분율은 19.27%로 측정되었다. 이에 따라, BAZ 함량이 0.02일 경우, 능면체(Rhombohedral)와 사방정계(Orthorhombic)의 부피 분율이 대략 80%이며, 정방정계(Tetragonal)의 부피 분율이 대략 20%인 것을 확인할 수 있었다. 예를 들면, BAZ 함량이 증가할 경우, 정방정계(Tetragonal) 상의 비율이 증가함을 알 수 있다. 예를 들면, BAZ 함량이 0.02일 경우, 능면체(Rhombohedral), 사방정계(Orthorhombic), 및 정방정계(Tetragonal)가 공존하는 구조 또는 R-O-T 3상의 혼합 구조를 가짐을 알 수 있다.
- [0215] 도 18d를 참조하면, BAZ 함량이 0.03일 경우, 능면체(Rhombohedral)의 부피 분율은 31.90%이고, 사방정계

(Orthorhombic)의 부피 분율은 35.01%이며, 정방정계(Tetragonal)의 부피 분율은 33.09%로 측정되었다. 이에 따라, BAZ 함량이 0.03일 경우, 능면체(Rhombohedral), 사방정계(Orthorhombic), 및 정방정계(Tetragonal)의 부피 분율이 각각 대략 31% 내지 36% 범위에서 유사하게 측정됨을 알 수 있었다. 예를 들면, BAZ 함량이 0.03일 경우, 능면체(Rhombohedral), 사방정계(Orthorhombic), 및 정방정계(Tetragonal)의 3개의 상의 비율이 약 3:3:3임을 알 수 있다. 예를 들면, BAZ 함량이 증가할 경우, 정방정계(Tetragonal) 상의 비율이 증가하고, 사방정계(Orthorhombic) 상의 비율이 감소함을 알 수 있다. 예를 들면, BAZ 함량이 0.03일 경우, 능면체(Rhombohedral), 사방정계(Orthorhombic), 및 정방정계(Tetragonal)가 공존하는 구조 또는 R-O-T 3상의 혼합 구조를 가짐을 알 수 있다.

[0216] 도 18e와 같이, BAZ 함량이 0.04일 경우, 능면체(Rhombohedral)의 부피 분율은 30.18%이고, 정방정계(Tetragonal)의 부피 분율은 69.82%로 측정되었다. 이에 따라, BAZ 함량이 0.04일 경우, 정방정계(Tetragonal) 상이 형성되지 않음을 확인할 수 있었다. 예를 들면, BAZ 함량이 0.04일 경우, 사방정계(Orthorhombic)로의 상전이(phase transition)를 건너뛰고, 능면체(Rhombohedral) 및 정방정계(Tetragonal)의 상(phase)이 공존하는 구조를 가짐을 확인할 수 있었다. 예를 들면, BAZ 함량이 0.04일 경우, 능면체(Rhombohedral) 및 정방정계(Tetragonal)가 공존하는 구조 또는 R-T 2상의 혼합 구조를 가짐을 알 수 있다.

[0217] 본 명세서의 실시예에 따른 압전 재료 조성물은 BAZ 함량이 증가함에 따라, 정방정계(Tetragonal)의 상(phase)의 부피 분율이 증가하며, 사방정계(Orthorhombic) 상(phase)의 부피 분율이 감소할 수 있다. 본 명세서의 실시예에 따른 압전 재료 조성물은 BAZ 함량이 증가함에 따라, 능면체(Rhombohedral)의 상(phase)의 부피 분율의 변화는 거의 없음을 알 수 있다.

[0218] 본 명세서의 실시예에 따른 압전 재료 조성물은 BAZ 함량이 0.00일 경우, 능면체(Rhombohedral)와 사방정계(Orthorhombic)가 공존하는 구조를 갖고, BAZ 함량이 0.04일 경우, 능면체(Rhombohedral) 및 정방정계(Tetragonal)의 상(phase)이 공존하는 구조를 가질 수 있다. 이에 따라, 본 명세서의 실시예에 따른 압전 재료 조성물의 BAZ 함량이 0.01 내지 0.03 범위인 경우, R-O-T의 3 상의 구조를 가짐을 알 수 있었다. 이에 따라, 본 명세서의 실시예에 따른 압전 재료 조성물의 BAZ 함량이 0.02 내지 0.03인 경우, R-O-T의 3 상의 부피 분율이 최적의 구조를 가짐을 알 수 있었다.

[0219] 도 19a 내지 도 19c는 본 명세서의 실시예에 따른 non-TGG KNNS-BZ-BAZ 세라믹의 리트벨트 해석(Rietveld refinement) 결과 표이다.

[0220] 도 19a 내지 도 19c를 참조하면, 구조 모델(Structural model or Space Group, SG)은 구조를 분석하기 위한 결정 구조 모델과 분율을 나타내며, R상은 R3m SG로 분석했고, O상은 Amm2 SG, T상은 P4mm SG로 분석하였다.

[0221] 사이트 레벨(Site label) 및 x, y, z 위치(position)는 ABO₃ perovskite 단위 정(unit cell)에서 A-site와 B-site에 위치하는 원자들의 원소명 및 x, y, 및 z 위치를 나타낸다.

[0222] 격자 상수(Lattice parameter)는 특정 결정 구조 모델로 리트벨트 분석 결과 도출된 단위 정의 a, b, c 격자 상수를 나타낸다.

[0223] 점유율(Site occupancy)은 ABO₃ perovskite 단위 정에서 A-site와 B-site에 위치하는 원자들이 각 site를 차지하는 분율을 나타낸다.

[0224] R 파라미터들에서, R 값은 실측한 XRD와 리트벨트(Rietveld) 분석된 패턴이 얼마나 잘 일치하는지를 나타내는 척도일 수 있다. 여기서, R_p(profile R-factor (Unimportant))는 실측한 XRD 패턴과 리트벨트 분석된 패턴의 모양이 일치하는 정도를 나타낸다.

[0225] 가장 중요한 값으로 R_{wp}(weighted profiled R-factor (valuable))는 R_p값의 가중치를 나타낸다. 예를 들면, R_{wp} 값은 리트벨트 분석 신뢰도를 평가하는데 가장 중요한 파라미터이다. 예를 들면, R_{wp} 값이 10% 이상이면 데이터로 활용하기 어려우며, 10% 미만이면 분석 데이터로 활용할 수 있다. 예를 들면, R_{wp} 값이 5% 미만이면 분석 데이터에 신뢰성이 있는 정도를 의미하며, 3% 미만이면 분석 데이터에 신뢰성이 높은 수준임을 의미한다.

[0226] R_{exp}(expected weighted profile R-factor)는 실측한 XRD 패턴과 리트벨트 분석된 패턴 피크(peak)를 제외한 배경(background)의 패턴이 일치하는 정도를 나타낸다. R_b(Bragg R-factor)는 리트벨트 분석된 패턴의 구조적 모델이 브래그 법칙(Bragg's law)에 얼마나 잘 만족하는지에 대한 정도를 나타낸다. R_f(crystallographic R-

factor)는 리트벨트 분석된 패턴의 결정 구조가 분석한 구조 모델과 얼마나 적합한지를 나타낸다.

- [0227] 이에 따라, 본 명세서의 발명자들이 리트벨트 분석을 수행하였음을 확인할 수 있으며, NN시드를 포함하지 않는 non-TGG 조성물의 BAZ 함량에 따른 능면체(Rhombohedral), 사방정계(Orthorhombic), 및 정방정계(Tetragonal)의 부피 분율을 확인할 수 있다.
- [0228] 도 20a 내지 도 20e는 본 명세서의 실시예에 따른 non-TGG 조성물의 BAZ 함량에 따른 서로 다른 주파수에서의 온도 대 유전율 그래프이다. 도 21은 본 명세서의 실시예에 따른 non-TGG 조성물의 BAZ 함량에 따른 온도 대 유전율 그래프이다. 온도는 -60°C 내지 90°C 에서 측정되었다. 도 20a 내지 도 20e, 및 도 21에서, 조성물의 BAZ 함량에 변화에 따른 각 샘플의 조성은 도 14의 non-TGG 조성물 샘플과 동일한 방법으로 준비되었고, x의 값은 각각 0.00, 0.01, 0.02, 0.03, 및 0.04이다. 주파수의 온도는 -60°C 내지 250°C 에서 측정되었다. 도 20a 내지 도 20e에서 실선은 본 명세서의 실시예에 따른 non-TGG 조성물의 BAZ 함량에 따른 서로 다른 주파수에서의 온도 대 유전율($\epsilon_{T_{33}}/\epsilon_0$, dielectric constant)을 나타낸 것이며, 점선은 온도 대 손실 계수($\tan\delta$)를 나타낸 것이다.
- [0229] 도 20a 내지 도 20e를 참조하면, x의 함량이 증가할수록 손실 계수는 근소하게 증가하고, T_{0-T} 유전 피크는 저온으로 하강하며, T_{R-0} 유전 피크는 거의 이동하지 않거나 매우 근소한 온도로 상승하는 것을 알 수 있다. 여기서, T_{0-T} 유전 피크는 O(Orthorhombic) 상과 T(Tetragonal) 상이 전이되는 상전이 온도이고, T_{R-0} 유전 피크는 R(Rhombohedral)상과 O(Orthorhombic)상이 전이되는 상전이 온도일 수 있다. 이에 따라, x의 함량이 증가할수록 T_{0-T} 유전 피크의 주파수 의존성(Frequency dependence)이 커지는 것을 확인할 수 있었다.
- [0230] 도 21을 참조하면, x의 함량이 증가할수록 T_c 가 근소하게 고온으로 이동하는 것을 확인할 수 있었다. T_c 는 압전 특성이 사라지는 온도인 큐리 온도일 수 있다. 이에 따라, x의 함량이 증가할수록 큐리 온도가 높아짐을 확인할 수 있었다.
- [0231] 도 22는 본 명세서의 실시예에 따른 non-TGG 조성물의 BAZ 함량에 따른 상대 밀도(%), 유전율($\epsilon_{T_{33}}/\epsilon_0$, dielectric constant), 손실 계수($\tan\delta$), 압전 전하 상수(d_{33} , piezoelectric Charge Constant), 전기기계결합 계수(k_p , electromechanical Coupling Factor), 및 에너지 하베스팅(energy harvesting) 성능 지수를 나타내는 그래프이다. 도 22에서, 조성물의 BAZ 함량에 변화에 따른 각 샘플의 조성은 도 14의 non-TGG 조성물의 샘플과 동일한 방법으로 준비되었고, x의 값은 각각 0.00, 0.01, 0.02, 0.03, 및 0.04이다.
- [0232] 도 22를 참조하면, 본 명세서의 실시예에 따른 상대 밀도(relative density, %)는 BAZ 함량이 0.00, 0.01, 0.02, 0.03, 및 0.04인 샘플에서 모두 94% 내지 97% 범위의 값을 나타내었다. 이에 따라, BAZ 함량 증가에 따른 유의미한 변화는 관찰되지 않음을 알 수 있었다.
- [0233] 유전율($\epsilon_{T_{33}}/\epsilon_0$, dielectric constant)은 BAZ 함량이 0.00, 0.01 및 0.02로 증가함에 따라, 증가하였다. 이후, BAZ 함량이 0.03인 경우 0.02인 경우와 비교하여 급격하게 증가는 경향을 보였으며, BAZ 함량이 0.04인 샘플에서 BAZ 함량이 0.03인 샘플과 유사한 유전율을 나타내었다. 유전율($\epsilon_{T_{33}}/\epsilon_0$, dielectric constant)은 BAZ 함량이 0.00 내지 0.04 증가함에 따라, 1,895에서 3,964까지 증가하는 경향을 보였다. 이에 따라, BAZ 함량이 0.03 및 0.04인 경우, 유전율이 우수함을 확인할 수 있었다.
- [0234] 손실계수($\tan\delta$)는 BAZ 함량이 0.00, 0.01, 0.02, 0.03, 및 0.04인 샘플에서 0.02 내지 0.05 사이의 값을 가졌다. 손실계수($\tan\delta$)는 BAZ 함량이 0.00 내지 0.02인 경우 유사한 값을 나타냈고, 0.03인 경우 소폭 증가하였으나, 0.04인 경우 다시 감소하는 경향을 보였다. 이에 따라, BAZ 함량은 손실계수($\tan\delta$)에 크게 영향을 미치지 않는 것을 확인할 수 있었다.
- [0235] 전기기계결합계수(k_p , Electromechanical Coupling Factor)는 BAZ 함량이 0.00, 0.01, 0.02, 0.03, 및 0.04인 샘플에서 0.40 내지 0.55 사이의 값을 나타내었다. BAZ 함량이 0.00인 경우와 비교하여 BAZ 함량이 0.01 및 0.02인 경우, 전기기계결합계수(k)가 소폭 증가하고, BAZ 함량이 0.03 및 0.04로 늘어날수록 전기기계결합계수(k_p)가 소폭 감소하는 경향을 보였다. 전기기계결합계수(k_p)는 BAZ 함량이 0.01인 경우, 0.51의 가장 높은 값을 가짐을 확인할 수 있었다.
- [0236] 압전 전하 상수(d_{33} , Piezoelectric Charge Constant)는 BAZ 함량이 0.00, 0.01, 0.02, 0.03, 및 0.04인 샘플

에서 400pC/N 내지 650pC/N 범위의 값을 나타내었다. 압전 전하 상수(d_{33})는 BAZ 함량이 0인 경우와 비교하여 BAZ 함량이 0.01 및 0.02인 경우 소폭 증가하였다. 압전 전하 상수(d_{33})는 BAZ 함량이 0.03인 경우 640pC/N로 가장 높은 값을 가짐을 확인할 수 있었다. 그러나, 압전 전하 상수(d_{33})는 BAZ 함량이 0.03에서 0.04로 증가할수록 다시 감소하는 경향을 보였다. 이에 따라, 본 명세서의 실시예는 BAZ 함량이 0.03인 경우 높은 압전 전하 상수(d_{33})를 가지므로, 우수한 압전 특성을 가짐을 확인할 수 있었다.

[0237] 에너지 하베스팅(energy harvesting) 성능 지수($d \cdot g(10^{-12} \cdot m^2/N)$)는 BAZ 함량이 0.00인 경우와 0.01인 경우 유사한 값을 나타내었다. 에너지 하베스팅(energy harvesting) 성능 지수는 BAZ 함량이 0.02인 경우 $12.3(d \cdot g(10^{-12} \cdot m^2/N))$ 로 가장 높은 값을 나타내었다. 그러나, 에너지 하베스팅(energy harvesting) 성능 지수는 BAZ 함량이 0.03 및 0.04로 증가할수록 다시 감소하는 경향을 보였다. 에너지 하베스팅(energy harvesting) 성능 지수는 BAZ 함량이 0.04인 경우에는 9.0이하의 값을 나타내었다. 예를 들면, 에너지 하베스팅(energy harvesting) 성능 지수는 수치가 클수록 에너지 입력 대비 큰 출력을 나타낸다. 이에 따라, 본 명세서의 실시예는 BAZ 함량이 0.02에서, 에너지 하베스팅(energy harvesting) 성능 지수가 가장 높은 값을 나타내며, 우수한 압전 특성을 가짐을 확인할 수 있었다.

[0238] 본 명세서의 실시예에 따르면, 본 명세서의 발명자들은 BAZ 함량에 따른 압전 재료 조성물의 상대 밀도(%), 유전율(dielectric constant), 손실 계수($\tan \delta$), 압전 전하 상수(d_{33}), 전기기계결합계수(electromechanical Coupling Factor), 및 에너지 하베스팅(energy harvesting) 성능 지수를 분석함으로써, BAZ 함량의 최적 조건을 도출할 수 있었다. 예를 들면, BAZ 함량의 최적 조건은 0.02 또는 0.03일 수 있다.

[0239] 이에 따라, 본 명세서의 실시예에 따르면, 압전 재료 조성물은 남을 포함하지 않으면서, 높은 압전 특성을 가질 수 있다.

[0240] 도 23a 내지 도 23d는 본 명세서의 실시예에 따른 non-TGG 조성물에 전기장을 인가했을 때의 압전 특성을 나타내는 도면이다.

[0241] 도 23a는 non-TGG 조성물의 BAZ 함량에 따른 샘플에 4kV/mm의 전기장을 인가했을 때의 단극 변형률(unipolar strain)을 나타낸 것이다. 예를 들면, 단극 변형률(unipolar strain)은 압전 물질에 양(+)전압 신호 또는 음(-)전압 신호만 입력했을 때의 변형률을 의미한다. 예를 들면, 압전 물질에 양(+) 전압 신호 및 음(-)전압 신호가 입력되는 경우는 양극 변형률(Bipolar strain)이라 한다. 도 23a의 좌측으로부터 우측 방향으로, x의 값은 각각 0.00, 0.01, 0.02, 0.03 및 0.04에서의 단극 변형률을 나타낸다.

[0242] 도 23b는 non-TGG 조성물의 BAZ 함량이 0.03인 샘플에 4kV/mm의 전기장을 인가했을 때의 온도에 따른 단극 변형률(unipolar strain)을 나타낸 것이다. 도 23b의 좌측으로부터 우측 방향으로, 각각 상온(room temperature), 50℃, 75℃, 100℃, 125℃ 및 150℃에서의 단극 변형률을 나타낸다. 도 23c는 non-TGG 조성물의 BAZ 함량이 0.03인 샘플에 4kV/mm의 전기장을 인가했을 때의 입력 신호 수(Number of cycles, $10^0 \sim 10^6$ cycles)에 따른 단극 변형률(unipolar strain)을 나타낸 것이다. 도 23c의 좌측으로부터 우측 방향으로, 각각 10^0 , 10^1 , 10^2 , 10^3 , 10^4 , 10^5 및 10^6 일 때의 단극 변형률을 나타낸다.

[0243] 도 23d는 non-TGG 조성물의 BAZ 함량이 0.03인 샘플에 4kV/mm의 전기장을 인가했을 때의 주파수에 따른 단극 변형률(unipolar strain)을 나타낸 것이다.

[0244] 도 23a를 참조하면, non-TGG 조성물의 BAZ 함량에 따른 샘플에 4kV/mm의 전기장을 인가했을 때의 단극 변형률(unipolar strain)은 BAZ 함량이 0.03인 샘플에서 0.16%로 가장 높은 변형률을 나타냄을 알 수 있다.

[0245] 도 23a에서, H는 히스테리시스(Hysteresis)로 액추에이터의 성능 지표 중 하나이며, H 값이 작을수록 액추에이터가 더 정밀하게 작동될 수 있다. 도 23a를 참조하면, BAZ 함량이 0.02인 샘플에서 2.1%로 가장 낮은 H 값을 나타내는 것을 확인할 수 있다.

[0246] 도 23b를 참조하면, non-TGG 조성물의 BAZ 함량이 0.03인 샘플에 4kV/mm의 전기장을 인가했을 때의 온도에 따른 단극 변형률(unipolar strain)은 상온(RT)에서 0.16%의 변형률을 나타내고, 약 125℃에서 0.13%까지 변형률이 유지됨을 알 수 있다. 또한, 단극 변형률(unipolar strain)은 약 150℃ 이상에서 0.10% 이하로 감소됨을 알 수 있다.

- [0247] 도 23c를 참조하면, non-TGG 조성물의 BAZ 함량이 0.03인 샘플에 4kV/mm의 전기장을 인가했을 때의 입력 신호 수(Number of cycles, $10^0 \sim 10^6$ cycles)에 따른 단극 변형량(unipolar strain)은 10^0 내지 10^6 cycles까지 1kV/mm의 입력 신호로 구동하여도 변형량이 감소되지 않음을 알 수 있다.
- [0248] 예를 들면, 사이클링(cycling)은 1kV/mm로 진행되었으며, 각 사이클링(cycling) 후 변형량 평가는 4kV/mm로 수행되었다. 예를 들면, 10^0 cycle에서 1kV/mm 후 4kV/mm의 전기장을 인가한 경우 단극 변형량을 평가하고, 10^1 cycle에서 1kV/mm 후 4kV/mm의 전기장을 인가한 경우 단극 변형량을 평가하고, 10^2 cycle에서 1kV/mm 후 4kV/mm의 전기장을 인가한 경우 단극 변형량을 평가하고, 10^3 cycle에서 1kV/mm 후 4kV/mm의 전기장을 인가한 경우 단극 변형량을 평가하였다. 그리고, 10^4 cycle에서 1kV/mm 후 4kV/mm의 전기장을 인가한 경우 단극 변형량을 평가하고, 10^5 cycle에서 1kV/mm 후 4kV/mm의 전기장을 인가한 경우 단극 변형량을 평가하고, 10^6 cycle에서 1kV/mm 후 4kV/mm의 전기장을 인가한 경우 단극 변형량을 평가하였다.
- [0249] 도 23d를 참조하면, non-TGG 조성물의 BAZ 함량이 0.03인 샘플에 4kV/mm의 전기장을 인가했을 때의 주파수에 따른 단극 변형량(unipolar strain)은 0.2 내지 100Hz의 주파수 범위에서 변형량의 변화가 거의 발생되지 않음을 알 수 있다.
- [0250] 이에 따라, 본 명세서의 실시예에 따르면, non-TGG 조성물의 BAZ 함량이 0.03인 경우, 우수한 압전 특성을 가짐을 확인할 수 있었다.
- [0251] 도 24는 본 명세서의 실시예에 따른 non-TGG 조성물의 어닐링(annealing) 온도의 변화량에 따른 압전 전하 상수(d_{33} , Piezoelectric Charge Constant)를 나타내는 그래프이다.
- [0252] 본 명세서의 발명자들은 non-TGG 공정의 최적화를 위해, 어닐링(annealing) 온도에 따른 압전 재료 조성물의 압전 전하 상수(d_{33})를 측정하였다. 어닐링(annealing) 온도에 따른 압전 재료 조성물의 압전 전하 상수(d_{33})를 측정하기 위한 샘플들은 도 14와 동일한 조성을 가지도록 준비되었다. 여기서, BAZ의 함량은 0.03이다.
- [0253] 도 24를 참조하면, 본 명세서의 실시예에 따르면, 어닐링(annealing) 온도 20℃ 및 40℃에서의 압전 전하 상수(d_{33})는 대략 640pC/N로 측정되었다. 본 명세서의 실시예에 따르면, 어닐링 온도를 60℃, 80℃, 및 100℃로 증가시키면, 압전 전하 상수(d_{33})는 소폭 감소하는 경향을 나타내었다. 어닐링 온도가 120℃ 이상인 경우, 압전 전하 상수(d_{33})는 520pC/N로 약 81%까지 감소하였다.
- [0254] 본 명세서의 실시예에 따르면, 압전 재료 조성물의 어닐링 온도는 100℃ 미만에서 압전 재료 조성물의 신뢰성이 유지되며, 20℃ 및 40℃의 범위에서 가장 높은 압전 특성 및 높은 압전 전하 상수(d_{33})를 가질 수 있다.
- [0255] 도 25는 본 명세서의 실시예에 따른 BAZ 함량에 따른 X선 회절 패턴을 나타내는 그래프이다. 도 25는 본 명세서의 실시예에 따른 TGG 압전 재료 조성물의 BAZ 함량에 따른 X선 회절 패턴을 나타내는 그래프이다. 도 25에서, X축은 X선 회절의 2θ 값이고, 세로축은 상대적인 강도이다.
- [0256] 본 명세서의 발명자들은 BAZ ((BiAg)ZrO₃) 함량에 따른 X선 회절 패턴을 분석하기 위하여, 도 2를 참조로 설명된 식 2에서 x의 변화량에 따른 X선 회절 패턴을 측정하였다. 압전 재료 조성물의 조성은 $0.96(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})(\text{Nb}_{0.93}\text{Sb}_{0.07})\text{O}_3 - (0.04-x)\text{BaZrO}_3 - x(\text{Bi}_{0.5}\text{Ag}_{0.5})\text{ZrO}_3 + 0.5\text{mol}\% \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{mol}\% \text{NaNbO}_3$ 이고, 1,090℃에서 6시간 소결하여 압전 재료 조성물의 샘플이 준비되었다. 본 명세서의 실시예에 따른 압전 재료 조성물은 도 2를 참조로 설명된 식 2에서 T는 Ba, a는 0.50, b는 0.93, c는 0.50, d는 0.50, 및 e는 3.00으로 구성되었다. 본 명세서의 실시예에 따른 압전 재료 조성물에서, BAZ 함량(또는 식 2에서 x의 값)은 각각 0.00, 0.01, 0.02, 0.03, 및 0.04로 설정되었다. 시드 재료는 3mol%의 NaNbO₃가 사용되었다.
- [0257] 도 25를 참조하면, 본 명세서의 실시예에 따른 TGG 압전 재료 조성물의 결정 성장 방향은 모든 샘플에서 거의 대부분 (001) 방향으로 배향된 것을 확인할 수 있었다. 본 명세서의 실시예에 따른 압전 재료 조성물의 결정 성장 방향은 모든 샘플에서 (110) 방향의 회절면이 관찰되지 않음을 확인할 수 있었다.
- [0258] 이에 따라, 본 명세서의 실시예는 3 mol%의 NaNbO₃ 시드를 혼합하여 배향시킨 샘플이 BAZ 함량에 관계없이 모든 샘플에서 2차 상(phase)의 형성없이, (001) 방향으로 배향되고 소결되는 것을 확인할 수 있었다.

[0259] 본 명세서의 실시예에 따른 압전 재료 조성물의 로저링 계수(Lotgering factor)는 모든 샘플에서 97% 이상의 높은 값을 나타내었다. 로저링 계수(Lotgering factor)는 샘플의 배향 정도를 나타내는 것으로서, 로저링 계수(Lotgering factor)가 100%이면 완벽하게 배향되었다는 것일 수 있다. 예를 들면, 로저링 계수(lotgering factor, Lf(%))는 다음의 수학적 식 1로 계산될 수 있다.

[0260] 수학적 식 1

[0261] 수학적 식 1 중, p는 수학적 식 1에 의해 계산되는 배향 정도이고, p₀는 무작위 배향된 동일하거나 실질적으로 동일한 조성의 압전 재료 조성물에서 I₀₀₁의 분율이다. 배향 정도(p)는 아래의 수학적 식 2로 계산될 수 있다.

[0262] 수학적 식 2

$$p = \frac{\sum I_{001}}{\sum I_{001} + \sum I_{\text{non-001}}}$$

[0263]

[0264] 수학적 식 2 중, I₀₀₁은 (001)로 표현되는 (001) 및 (002) 등의 회절 피크(peak)이고, I_{non-001}은 (001)로 표현되지 않는, (110), (111), (210), 및 (211) 등의 회절 피크(peak)일 수 있다.

[0265]

본 명세서에 실시예에 따르면, BAZ 함량이 0.00, 0.01, 0.02, 0.03, 및 0.04인 샘플 각각의 로저링 계수(Lotgering factor)는 각각 97.4%, 97.9%, 98.4%, 98.2%, 및 98.3%로 측정되었다. 본 명세서의 실시예에 따르면, BAZ 함량이 0.00, 0.01, 0.02로 증가할수록 로저링 계수가 증가되고, 0.03 이후에서 로저링 계수가 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 이에 따라, 본 명세서의 발명자들은 BAZ 함량이 0.02인 경우, 샘플의 배향 정도가 가장 우수함을 확인할 수 있었다. 이에 따라, 본 명세서의 일 실시예에 따르면, 식 1에서 x는 0.015 내지 0.025의 값을 가지는 경우, 배향 정도가 가장 우수함을 알 수 있었다.

[0266]

본 명세서의 실시예에 따르면, BAZ 함량(또는 식 2에서 x의 값)은 각각 0.00, 0.01, 0.02, 0.03, 및 0.04에 대하여 TGG 압전 재료 조성물은 (001) 방향으로 배향 성장되었으며 로저링 계수(Lotgering factor)는 모두 97% 이상임을 알 수 있다. 그리고, 페로브스카이트(Perovskite) 구조를 가지고 있고, 2차상(Secondary phase) 및 미반응상(Un-reacted phase)이 관찰되지 않음을 알 수 있다.

[0267]

도 26은 본 명세서의 실시예에 따른 TGG 조성물의 TEM 이미지를 나타낸 도면이다.

[0268]

본 명세서의 발명자들은 TGG 조성물의 TEM 이미지를 분석하기 위하여, 도 2를 참조로 설명된 식 2에서 x의 값이 0.02인 샘플을 준비하였다. 압전 재료 조성물의 조성은 0.96(Na_{0.5}K_{0.5})(Nb_{0.93}Sb_{0.07})O₃-(0.04-x)BaZrO₃-x(Bi_{0.5}Ag_{0.5})ZrO₃ + 0.5mol% Fe₂O₃ + 3mol% NaNbO₃이고, 1090℃ 에서 6시간 소결하여 샘플이 준비되었다. 압전 재료 조성물은 도 2를 참조로 설명된 식 2에서 T는 Ba, a는 0.50, b는 0.93, c는 0.50, d는 0.50, 및 e는 3.00으로 설정되었다. 시드 재료는 3mol%의 NaNbO₃가 사용되었다.

[0269]

도 26을 참조하면, TEM을 이용하여 x의 값이 0.02인 샘플의 도메인(domain)을 측정한 결과, 약 1nm 내지 2nm 크기의 도메인(domain)이 관찰되었다.

[0270]

도 27a 및 도 27b는 본 명세서의 실시예에 따른 TGG 조성물 및 non-TGG 조성물의 EBSD (electron backscatter diffraction) 이미지를 나타낸 도면이다. 도 27a는 non-TGG 조성물의 EBSD 이미지를 나타낸 것이고, 도 27b는 TGG 조성물의 EBSD 이미지를 나타낸 것이다.

[0271]

본 명세서의 발명자들은 non-TGG 조성물 및 TGG 조성물의 EBSD 이미지를 분석하기 위하여, 도 1을 참조로 설명된 식 1 및 도 2를 참조로 설명된 식 2에서 x의 값이 0.02인 샘플을 각각 준비하였다.

[0272]

예를 들면, EBSD 측정을 위한 non-TGG 조성물의 샘플의 조성은 0.96(Na_{0.5}K_{0.5})(Nb_{0.93}Sb_{0.07})O₃-(0.04-x)BaZrO₃-x(Bi_{0.5}Ag_{0.5})ZrO₃ + 0.5mol% Fe₂O₃이고, 1090℃ 에서 6시간 소결하여 샘플이 준비되었다. 예를 들면, non-TGG 조성물의 샘플에서, T는 Ba, a는 0.50, b는 0.93, c는 0.50, 및 d는 0.50로 준비되었다.

- [0273] 예를 들면, EBSD 측정을 위한 TGG 조성물의 샘플의 조성은 조성은 $0.96(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})(\text{Nb}_{0.93}\text{Sb}_{0.07})\text{O}_3-(0.04-x)\text{BaZrO}_3-x(\text{Bi}_{0.5}\text{Ag}_{0.5})\text{ZrO}_3 + 0.5\text{mol}\% \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{mol}\% \text{NaNbO}_3$ 이고, 1090°C 에서 6시간 소결하여 샘플이 준비되었다. 예를 들면, non-TGG 조성물의 샘플에서, T는 Ba, a는 0.50, b는 0.93, c는 0.50, d는 0.50, 및 e는 3.00으로 준비되었다.
- [0274] 도 27a를 참조하면, EBSD 분석 결과, non-TGG 조성물의 샘플은 랜덤한 결정 성장 방향을 갖는 것이 확인되었다.
- [0275] 도 27b를 참조하면, EBSD 분석 결과, TGG 조성물의 샘플은 (001) 방향으로 정렬된 상태임을 확인할 수 있었다.
- [0276] 이에 따라, 본 명세서의 실시예는 시드(NaNbO_3)가 포함됨에 따라, 소결 시 결정립이 (001) 방향으로 배향되는 것을 확인할 수 있었다.
- [0277] 도 28a 및 도 28b는 본 명세서의 실시예에 따른 TGG 조성물 및 non-TGG 조성물의 {001} 방향의 극 그림(pole figure)을 나타낸 도면이다. 도 28a 및 도 28b에서, non-TGG 조성물 및 TGG 조성물 각각의 샘플은 도 27a 및 도 27b와 동일하게 준비되었다. 각 샘플의 x의 값은 0.02로 설정되었다.
- [0278] 도 28a를 참조하면, (001) 방향의 극 그림(pole figure) 분석 결과, non-TGG 조성물 샘플은 랜덤한 방향으로 회절 강도가 입체 투영(stereographic projection)되는 것을 확인할 수 있었다.
- [0279] 도 28b를 참조하면, (001) 방향의 극 그림(pole figure) 분석 결과, TGG 조성물 샘플은 (001) 방향으로 회절 강도가 입체 투영(stereographic projection)되는 것을 확인할 수 있었다.
- [0280] 이에 따라, 본 명세서의 실시예는 시드(NaNbO_3)가 포함됨에 따라, 소결 시 결정립이 (001) 방향으로 배향되는 것을 확인할 수 있었다.
- [0281] 도 29a 내지 도 29e는 본 명세서의 실시예에 따른 TGG 조성물의 BAZ 함량에 따른 미세 구조를 나타내는 도면이다.
- [0282] 본 명세서의 발명자들은 TGG 조성물의 SEM 이미지를 분석하기 위하여, 도 2를 참조로 설명된 식 2에서 x의 값이 0.00, 0.01, 0.02, 0.03, 및 0.04인 샘플을 준비하였다. TGG 조성물의 조성은 $0.96(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})(\text{Nb}_{0.93}\text{Sb}_{0.07})\text{O}_3-(0.04-x)\text{BaZrO}_3-x(\text{Bi}_{0.5}\text{Ag}_{0.5})\text{ZrO}_3 + 0.5\text{mol}\% \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{mol}\% \text{NaNbO}_3$ 이고, 1090°C 에서 6시간 소결하여 샘플이 준비되었다. 압전 재료 조성물은 도 2를 참조로 설명된 식 2에서 T는 Ba, a는 0.50, b는 0.93, c는 0.50, d는 0.50, 및 e는 3.00으로 설정되었다. 시드 재료는 3mol%의 NaNbO_3 가 사용되었다.
- [0283] 도 29a 내지 도 29e를 참조하면, TGG 조성물은 x의 값이 0.00, 0.01, 0.02, 0.03, 및 0.04인 샘플 모두에서 약 $30\mu\text{m}$ 내지 $40\mu\text{m}$ 의 결정립 크기를 가지며, 테이프 캐스팅 방향(도면의 가로 방향)의 수직으로 결정립 성장(도면의 사각형의 점선)이 원활하게 이루어졌다. 또한, 모든 샘플의 일부 결정립들에서는 NN시드가 배향 결정 성장을 도운 뒤 결정립으로 확산되어 사라진 흔적이 발견되었다.
- [0284] 도 30a 내지 도 30e는 본 명세서의 실시예에 따른 TGG 조성물의 분극 대 전기장(Polarization versus Electric field, P-E) 및 전류 대 전기장(Current versus Electric field, I-E)을 나타내는 도면이다. 도 30a 내지 도 30e에서, 굵은 실선은 본 명세서의 실시예에 따른 TGG 조성물의 BAZ 함량에 따른 분극 대 전기장(Polarization versus Electric field, P-E)의 히스테리시스 곡선을 나타낸 것이다. 도 30a 내지 도 30e에서, 가는 실선은 본 명세서의 실시예에 따른 TGG 조성물의 BAZ 함량에 따른 전류 대 전기장(Current versus Electric field, I-E)을 나타낸 것이다. 도 30a 내지 도 30e에서, 조성물의 BAZ 함량에 변화에 따른 각 샘플의 조성은 도 29a 내지 도 29e의 TGG 조성물 샘플과 동일한 방법으로 준비되었다. 도 30a 내지 도 30e에서 x의 값은 각각 0.00, 0.01, 0.02, 0.03, 및 0.04이다.
- [0285] 도 30a 내지 도 30e를 참조하면, BAZ 함량에 따른 압전 재료 조성물은 강유전성 재료의 전형적인 P-E 및 I-E 히스테리시스 곡선을 나타낸다. BAZ 함량에 따른 압전 재료 조성물의 전류 대 전기장 그래프에서는 전기장의 인가에 따른 도메인 스위칭 때문에 두 개의 피크가 관찰되었다. 전류 대 전기장 곡선은 일반적으로 강유전성 재료에서 관찰된다. 이에 따라, 본 명세서의 실시예에 따른 압전 조성물은 양호한 강유전체 특성을 가짐을 확인할 수 있었다.
- [0286] 도 31은 본 명세서의 실시예에 따른 non-TGG 조성물 및 TGG 조성물 각각의 BAZ 함량에 따른 포화 분극(Saturated polarization, P_s), 잔류 분극(Remnant polarization, P_r) 및 항 전기계(Coercive field, E_c) 수치 변

화를 나타내는 도면이다. 도 31에서, 가는 실선은 non-TGG 조성물의 BAZ 함량에 따른 포화 분극(P_s), 잔류 분극(P_r), 및 항 전계(E_c) 수치 변화를 나타낸 것이고, 굵은 실선은 TGG 조성물 각각의 BAZ 함량에 따른 포화 분극(P_s), 잔류 분극(P_r), 및 항 전계(E_c) 수치 변화를 나타낸 것이다. 도 31에서 가는 실선은 non-TGG 조성물의 압전 특성을 나타내고, 굵은 실선은 TGG 조성물의 압전 특성을 나타낸다.

[0287] 도 31의 가는 실선을 참조하면, non-TGG 조성물의 포화 분극(P_s) 및 잔류 분극(P_r)의 수치는 BAZ를 첨가함에 따라 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 그러나 x 가 0.01을 초과하는 경우 x 가 증가함에 따른 포화 분극(P_s) 및 잔류 분극(P_r)의 수치 변화는 크지 않았으며, 유사한 값을 나타내었다. 이에 따라, 본 명세서의 실시예에 따르면, 포화 분극(P_s) 및 잔류 분극(P_r)의 수치 증가는 소량의 BAZ 첨가에 따른 결정립 크기의 증가와 관련됨을 알 수 있었다.

[0288] 도 31의 굵은 실선을 참조하면, TGG 조성물의 잔류 분극(P_r)은 x 의 값이 0.00에서 0.03으로 증가할수록 증가하는 경향을 보였으며, 0.04에서는 다시 감소하였다. TGG 조성물의 포화 분극(P_s)은 x 의 값이 0.00에서 0.02로 증가할수록 증가하는 경향을 보였으며, 0.03에서부터 감소하였다. TGG 조성물의 항 전계(E_c) 수치는 x 의 값이 0.00에서 0.02로 증가할수록 증가하는 경향을 보였으며, 0.02 이후에는 유사한 경향을 나타내었다.

[0289] 본 명세서의 실시예에 따르면, non-TGG 및 TGG 조성물 모두에서, 잔류 분극(P_r)은 x 의 값이 0.00인 샘플에서 가장 낮았으며, x 가 0.03인 샘플에서 가장 크게 측정되었다. 또한, non-TGG 및 TGG 조성물 모두에서, 포화 분극(P_s)은 x 의 값이 0.00인 샘플에서 가장 낮았으며, x 가 0.02인 샘플에서 가장 크게 측정되었다. 또한, non-TGG 및 TGG 조성물 모두에서, 항 전계(E_c) 수치는 x 값의 증가에 따라 거의 변화가 없었으나, x 의 값이 증가할수록 미세하게 증가함을 확인할 수 있었다.

[0290] 도 32a 내지 도 32e는 본 명세서의 실시예에 따른 TGG 조성물의 BAZ 함량에 따른 X선 회절 패턴을 나타내는 그래프이다. 이는, NN시드를 포함하는 TGG 조성물의 BAZ 함량에 따른 능면체(Rhombohedral), 사방정계(Orthorhombic), 및 정방정계(Tetragonal)의 부피 분율을 확인하기 위한 데이터이다. 도 32a 내지 도 32e에서 Y축의 세기(intensity, a.u.)는 X선 회절 패턴의 최대값을 기준으로 하여 상대적인 값으로 표현한 수치이다. 도 32a 내지 도 32e에서 Yobs는 XRD(X-ray diffractometer) 측정치를 나타내고, Ycalc는 XRD 해석 계산 값을 나타내고, Yobs-Ycalc는 XRD 측정치와 XRD 해석 계산 값의 오차를 나타내며, 브래그 포지션(Bragg position)은 굴절률(refractive index)을 나타낸다.

[0291] 본 명세서의 발명자들은 결정 배향 공정(TGG; Templated Grain Growth)의 최적화를 위해, TGG 조성물의 BAZ 함량에 따른 X선 회절 패턴의 정밀화 분석을 수행하였다. 도 32a 내지 도 32e에서, BAZ 함량 각각에 따른 X선 회절 패턴을 분석하기 위한 샘플들은 도 29a 내지 도 29e와 동일하게 준비되었다. 도 32a에서 BAZ 함량은 0.00이고, 32b에서 BAZ 함량은 0.01이고, 32c에서 BAZ 함량은 0.02이고, 32d에서 BAZ 함량은 0.03이며, 32e에서 BAZ 함량은 0.04로 샘플이 준비되었다.

[0292] 도 32a와 같이, BAZ 함량이 0.00일 경우, 능면체(Rhombohedral)의 부피 분율은 29.25%이고, 사방정계(Orthorhombic)의 부피 분율은 70.75%로 측정되었다. 이에 따라, BAZ 함량이 0.00일 경우, 정방정계(Tetragonal) 상이 형성되지 않음을 확인할 수 있었다. 예를 들면, BAZ 함량이 0.00일 경우, 능면체(Rhombohedral)와 사방정계(Orthorhombic)가 공존하는 구조를 가짐을 확인할 수 있었다. 예를 들면, BAZ 함량이 0.00일 경우, R-O 2상의 혼합 구조를 가짐을 알 수 있다. 또한, BAZ 함량이 0.00일 경우, R_p 는 3.81, R_{wp} 는 5.08, χ^2 는 2.57을 나타내었다. R_p 는 실측한 XRD 패턴과 리트벨트 분석된 패턴의 모양이 일치하는 정도를 나타낸다. 가장 중요한 값으로 R_{wp} 는 R_p 값의 가중치를 나타낸다. 카이 제곱(χ^2)은 적합성검정(Goodness-of-fit, GOF)을 의미한다. 예를 들면, 카이 제곱(χ^2)은 얼마나 피팅(fitting)이 잘 되었느냐에 대한 의미이며 1에 가까울수록 우수한 수치일 수 있다. 수식적인 의미는 R_{wp} 와 R_{exp} 에 대한 비율(R_{wp}/R_{exp})로 나타낼 수 있다. 이에 따라, 카이 제곱(χ^2)은 1보다 작은 값을 가질 수 없다. 예를 들면, 통계적으로 1%대의 χ^2 은 R_{wp} 가 3% 수준 혹은 그 이하일 때 가능한 수치일 수 있다. 예를 들면, 카이 제곱(χ^2)은 단결정, 단일결정점군 다결정, 단일결정점군(single-phase)으로 이루어진 혼합상 다결정, 또는 우수한 결정성을 갖는 2상결정점군(two-phase) 다결정에서

분석 가능한 수치일 수 있다. 예를 들면, 3상결정점군(triple-phase) 다결정에서 2% 수준의 χ^2 은 우수한 수치라고 판단될 수 있다.

[0293] 도 32b와 같이, BAZ 함량이 0.01일 경우, 능면체(Rhombohedral)의 부피 분율은 28.65%이고, 사방정계(Orthorhombic)의 부피 분율은 58.65%이며, 정방정계(Tetragonal)의 부피 분율은 12.70%로 측정되었다. 예를 들면, BAZ 함량이 증가할 경우, 정방정계(Tetragonal) 상의 비율이 나타남을 알 수 있다. 또한, BAZ 함량이 0.01일 경우, R_p 는 3.69, R_w 는 5.00, χ^2 는 2.46을 나타내었다. 예를 들면, BAZ 함량이 0.01일 경우, R-O-T 3상의 혼합 구조를 가짐을 알 수 있다.

[0294] 도 32c와 같이, BAZ 함량이 0.02일 경우, 능면체(Rhombohedral)의 부피 분율은 28.16%이고, 사방정계(Orthorhombic)의 부피 분율은 52.09%이며, 정방정계(Tetragonal)의 부피 분율은 19.75%로 측정되었다. 이에 따라, BAZ 함량이 0.02일 경우, 능면체(Rhombohedral)와 사방정계(Orthorhombic)의 부피 분율이 대략 80%이며, 정방정계(Tetragonal)의 부피 분율이 대략 20%인 것을 확인할 수 있었다. 예를 들면, BAZ 함량이 증가할 경우, 정방정계(Tetragonal) 상의 비율이 증가함을 알 수 있다. 또한, BAZ 함량이 0.02일 경우, R_p 는 3.73, R_w 는 4.90, χ^2 는 2.40을 나타내었다. 예를 들면, BAZ 함량이 0.02일 경우, R-O-T 3상의 혼합 구조를 가짐을 알 수 있다.

[0295] 도 32d와 같이, BAZ 함량이 0.03일 경우, 능면체(Rhombohedral)의 부피 분율은 30.13%이고, 사방정계(Orthorhombic)의 부피 분율은 35.36%이며, 정방정계(Tetragonal)의 부피 분율은 34.51%로 측정되었다. 이에 따라, BAZ 함량이 0.03일 경우, 능면체(Rhombohedral), 사방정계(Orthorhombic), 및 정방정계(Tetragonal)의 부피 분율이 각각 대략 30% 내지 36% 범위에서 유사하게 측정됨을 알 수 있었다. 예를 들면, BAZ 함량이 0.03일 경우, 능면체(Rhombohedral), 사방정계(Orthorhombic), 및 정방정계(Tetragonal)의 3개의 상의 비율이 약 3:3:3임을 알 수 있다. 예를 들면, BAZ 함량이 증가할 경우, 정방정계(Tetragonal) 상의 비율이 증가하고, 사방정계(Orthorhombic) 상의 비율이 감소함을 알 수 있다. 또한, BAZ 함량이 0.03일 경우, R_p 는 3.95, R_w 는 5.29, χ^2 는 2.84를 나타내었다. 예를 들면, BAZ 함량이 0.03일 경우, R-O-T 3상의 혼합 구조를 가짐을 알 수 있다.

[0296] 도 32e와 같이, BAZ 함량이 0.04일 경우, 능면체(Rhombohedral)의 부피 분율은 30.10%이고, 정방정계(Tetragonal)의 부피 분율은 69.90%로 측정되었다. 이에 따라, BAZ 함량이 0.04일 경우, 정방정계(Tetragonal) 상이 형성되지 않음을 확인할 수 있었다. 예를 들면, BAZ 함량이 0.04일 경우, 사방정계(Orthorhombic)로의 상전이(phase transition)를 건너뛰고, 능면체(Rhombohedral) 및 정방정계(Tetragonal)의 상(phase)이 공존하는 구조를 가짐을 확인할 수 있었다. 또한, BAZ 함량이 0.00일 경우, R_p 는 3.79, R_w 는 4.91, χ^2 는 2.94을 나타내었다. 예를 들면, BAZ 함량이 0.04일 경우, R-T 2상의 혼합 구조를 가짐을 알 수 있다.

[0297] 본 명세서의 실시예에 따른 TGG 압전 재료 조성물은 BAZ 함량이 증가함에 따라, 정방정계(Tetragonal)의 상(phase)의 부피 분율이 증가하며, 사방정계(Orthorhombic) 상(phase)의 부피 분율이 감소할 수 있다. BAZ 함량이 증가함에 따라, 능면체(Rhombohedral)의 상(phase)의 부피 분율의 변화는 거의 없음을 알 수 있다.

[0298] 본 명세서의 실시예에 따른 TGG 압전 재료 조성물은 BAZ 함량이 0.00일 경우, 능면체(Rhombohedral)와 사방정계(Orthorhombic)가 공존하는 구조를 갖고, BAZ 함량이 0.04일 경우, 능면체(Rhombohedral) 및 정방정계(Tetragonal)의 상(phase)이 공존하는 구조를 가질 수 있다. 본 명세서의 실시예에 따른 TGG 압전 재료 조성물의 BAZ 함량이 0.01 내지 0.03인 경우, R-O-T의 3 상의 구조를 가짐을 알 수 있었다. 본 명세서의 실시예에 따른 TGG 압전 재료 조성물의 BAZ 함량이 0.02 내지 0.03인 경우, R-O-T의 3 상의 부피 분율이 최적의 구조를 가짐을 알 수 있었다.

[0299] 또한, 본 명세서의 실시예에 따르면, 텍스처링(texturing) 후에도 결정 구조의 변화는 크지 않음을 확인할 수 있었다. 예를 들면, 텍스처링(texturing)은 TGG 공정을 의미한다. 예를 들면, 본 명세서의 실시예에 따르면, 도 18a 내지 도 18e를 참조로 설명된 non-TGG 조성물의 결정 구조 및 시드를 첨가함으로써 텍스처링(texturing)이 이루어진 도 32a 내지 도 32e를 참조로 설명된 TGG 조성물의 결정 구조가 유사함을 확인할 수 있었다. 예를 들면, 본 명세서의 실시예에 따르면, non-TGG 조성물 및 TGG 조성물의 결정 구조는 모체 조성이 동일하기 때문에, 결정 성장 방위가 다를 수 있으나, 거의 유사한 상 구조 및 부피 분율을 갖는 것으로 확인되었다. 이에 따라, TGG에서 시드는 재료의 결정방위를 (001)방향으로 우선 배향시켜주는 역할을 하며, 재료 자체의 결정 상 구조 및 분율을 변화시키지 않음을 확인할 수 있다. 이에 따라, TGG 공정을 진행하더라도, 모체 조성의 결정 상 구조

와 동일한 결정 상 구조를 유지하는 것을 확인할 수 있었다.

- [0300] 도 33a 내지 도 33c는 본 명세서의 실시예에 따른 TGG KNNS-BZ-BAZ 세라믹의 리트벨트 해석(Rietveld refinement) 결과 표이다. 도 33a 내지 도 33c에서, 구조 모델(Structural model or Space Group, SG), 사이트 레벨(Site label) 및 x, y, z 위치(position), 격자 상수(Lattice parameter), 점유율(Site occupancy), 및 R 파라미터들이 의미하는 내용은 도 19a 내지 도 19c에서 설명된 바와 동일하므로, 이에 대한 설명은 생략한다.
- [0301] 도 33a 내지 도 33c를 참조하면, 본 명세서의 실시예는 전반적으로 도 19a 내지 도 19c를 참조로 설명된 non-TGG 리트벨트 해석의 결과 표와 비교하여 유사하게 측정됨을 확인할 수 있다. 이에 따라, 본 명세서의 발명자들은 리트벨트 분석을 통하여 NN시드를 포함하는 TGG 조성물의 BAZ 함량에 따른 능면체(Rhombohedral), 사방정계(Orthorhombic), 및 정방정계(Tetragonal)의 부피 분율을 확인할 수 있다.
- [0302] 도 34a 내지 도 34e는 본 명세서의 실시예에 따른 TGG 조성물의 BAZ 함량에 따른 서로 다른 주파수에서의 온도 대 유전율 그래프이다. 온도는 -60℃ 내지 90℃에서 측정되었다. 도 34a 내지 도 34e에서, 조성물의 BAZ 함량에 변화에 따른 각 샘플의 조성은 도 29a 내지 29e의 TGG 조성물 샘플과 동일한 방법으로 준비되었고, x의 값은 각각 0.00, 0.01, 0.02, 0.03, 및 0.04이다. 도 34a 내지 도 34e의 굵은 실선부터 가는 실선은 각각 1kHz, 10kHz, 100kHz, 200kHz, 및 500kHz에서의 온도 대 유전율을 나타낸다. 온도는 -60℃ 내지 250℃에서 측정되었다. 도면에서 점선은 각 주파수에 따른 손실 계수를 나타낸다.
- [0303] 도 34a를 참조하면, x의 값이 0.00인 샘플에서는 주파수가 변하여도 T_{0-T} 유전 피크의 온도가 일정함을 알 수 있다. x의 값이 0.00인 샘플에서, T_{0-T} 유전 피크는 약 74.0°C 로 나타났다. x의 값이 0.00인 샘플에서 큐리 온도는 약 161.0°C 로 나타났다. 이에 따라, 압전 재료 조성물은 강유전성 재료임을 확인할 수 있었다.
- [0304] 도 34b 내지 도 34e를 참조하면, x의 값이 0.01 내지 0.04인 샘플에서는 나노 도메인 또는 PNR (Polar nano regions)을 가지는 완화형(Relaxor) 유전체이거나, 결함 쌍극자(defect dipole)에 의해 주파수에 따라 유전 피크가 달라지는 경향을 보이는 것을 알 수 있다.
- [0305] 도 34b를 참조하면, x의 값이 0.01인 샘플에서의 T_{0-T} 유전 피크는 약 2.0°C 로 작게 시프트됨을 알 수 있었다. x의 값이 0.01인 샘플에서의 큐리 온도는 약 163.0°C 로 나타났다. 도 34e를 참조하면, x의 값이 0.04인 실시예에서의 T_{0-T} 유전 피크는 약 13.0°C 로 크게 시프트됨을 알 수 있었다. x의 값이 0.04인 샘플에서의 큐리 온도는 약 173.0°C 로 나타났다. 이에 따라, x의 값이 증가함에 따라, 완화형(Relaxor) 유전체의 특성이 증가함을 확인할 수 있었다. 또한, 본 명세서에 따른 non-TGG 조성물은 주파수 의존성을 가지므로, BAZ의 조성을 추가하여 나노 도메인을 가짐을 알 수 있다. 도 34a 내지 도 34e를 참조하면, T_{0-T} (0상과 T상이 전이되는 상전이 온도)는 x가 증가함에 따라 감소하였고, x의 값이 0.03인 샘플에서 T_{0-T} 및 T_{R-0} 는 T_{R-0-T} 로 변화되었으며, x의 값이 0.04인 샘플에서 T_{0-T} 및 T_{R-0} 는 T_{R-T} 로 변화되었다. T_{0-T} 는 x가 증가함에 따라 저온으로 하강하며, T_{R-0} 는 거의 관찰되지 않았다.
- [0306] 도 34a 내지 34e를 참조하면, 각 샘플에서 주파수가 증가함에 따라, 손실 계수가 소폭 증가함을 알 수 있었다.
- [0307] 도 20a 내지 도 20e와 도 34a 내지 도 34e를 비교하면, TGG 조성물의 T_c 의 피크 모양은 non-TGG 조성물의 T_c 의 피크 모양보다 넓은 모양을 가짐을 알 수 있다. 그리고, TGG 조성물의 T_c 온도는 동일한 x함량의 non-TGG 조성물의 T_c 온도보다 약간 낮음을 알 수 있다. 도 35는 본 명세서의 실시예에 따른 BAZ 함량에 따른 TGG 압전 재료 조성물의 상대 밀도(%), 유전율($\epsilon T_{33}/\epsilon_0$, dielectric constant), 손실 계수($\tan \delta$), 압전 전하 상수(d_{33} , Piezoelectric Charge Constant), 전기기계결합계수(k_p , Electromechanical Coupling Factor), 및 에너지 하베스팅 성능 지수($d \cdot g(10^{-12} \cdot \text{m}^2/\text{N})$)를 나타내는 그래프이다.
- [0308] 본 명세서의 발명자들은 결정 배향 공정(TGG; Reactive Templated Grain Growth)의 최적화를 위해, BAZ 함량에 따른 압전 재료 조성물의 성능을 측정하였다. 도 35에서, BAZ 함량 각각에 따른 X선 회절 패턴을 분석하기 위한

샘플들은 도 29a 내지 도 29e와 동일하게 준비되었다. 도 35에서 각 샘플의 BAZ 함량은 각각 0.00, 0.01, 0.02, 0.03, 및 0.04이다.

[0309] 도 35를 참조하면, 본 명세서의 실시예에 따른 상대 밀도(relative density, %)는 BAZ 함량이 0.00, 0.01, 0.02, 0.03, 및 0.04인 샘플에서 모두 92% 이상의 값을 나타내었다. 이에 따라, BAZ 함량 증가에 따른 변화는 관찰되지 않음을 알 수 있었다.

[0310] 유전율($\epsilon_{33}^T / \epsilon_0$, dielectric constant)은 BAZ 함량이 0.00, 0.01, 0.02, 0.03, 및 0.04인 샘플에서 모두 2,000을 초과하는 값을 나타내는 것을 알 수 있다. 이에 따라, BAZ 함량 증가에 따른 변화는 관찰되지 않음을 알 수 있었다.

[0311] 손실계수($\tan \delta$)는 BAZ 함량이 0.00, 0.01, 0.02, 0.03, 및 0.04인 샘플에서 0.02 내지 0.06 사이의 값을 가졌다. BAZ 함량이 0인 경우와 비교하여 BAZ 함량이 0.01인 경우, 손실계수($\tan \delta$)가 낮아지고, BAZ 함량이 0.02 및 0.03으로 증가할수록 손실계수($\tan \delta$)는 증가하는 경향을 보였다. BAZ 함량이 0.04인 경우에는 BAZ 함량이 0.03인 경우와 유사한 값을 나타냄을 확인할 수 있었다.

[0312] 전기기계결합계수(k_p , Electromechanical Coupling Factor)는 BAZ 함량이 0.00, 0.01, 0.02, 0.03, 및 0.04인 샘플에서 0.5 내지 0.7 사이의 값을 나타내었다. BAZ 함량이 0.00인 경우와 비교하여 BAZ 함량이 0.01인 경우, 전기기계결합계수(k)가 증가하고, BAZ 함량이 0.02, 0.03 및 0.04로 늘어날수록 전기기계결합계수(k_p)가 소폭 감소하는 경향을 보였다. BAZ 함량이 0.01 및 0.02인 경우, 각각 0.64 및 0.67의 값을 가지며, 우수한 압전 특성을 나타냄을 확인할 수 있었다. 예를 들면, 전기기계결합계수(k_p)는 전기에너지와 기계적 에너지 간의 변환 효율을 나타내는 계수로서, 압전 변위에서 중요한 상수이며, 압전 전하 상수와 비슷한 경향성을 나타낼 수 있다. 예를 들면, 전기기계결합계수(k_p)는 기공율에 반비례하고 입경에 비례하며, 소결 온도가 증가함에 따라 비례하여 값이 증가한다.

[0313] 압전 전하 상수(d_{33} , Piezoelectric Charge Constant)는 BAZ 함량이 0.00, 0.01, 0.02, 0.03, 및 0.04인 샘플에서 450pC/N 내지 805pC/N 범위의 값을 나타내었다. BAZ 함량이 0인 경우와 비교하여 BAZ 함량이 0.01인 경우, 압전 전하 상수(d_{33})가 증가하고, BAZ 함량이 0.02인 경우 805pC/N로 가장 높은 값을 가짐을 확인할 수 있었다. 그러나, BAZ 함량이 0.03 및 0.04로 증가할수록, 압전 전하 상수(d_{33})는 다시 감소하는 경향을 보였다. 이에 따라, 본 명세서의 실시예는 BAZ 함량이 0.02인 경우 우수한 압전 특성을 가짐을 확인할 수 있었다. 예를 들면, 압전 전하 상수(d_{33})는 재료에 압력을 가했을 때 압력 방향으로 발생한 전하의 양을 나타내는 것으로서, 압전 전하 상수(d_{33})가 큰 압전 재료는 압전 성능이 우수한 고 밀도 압전 소자를 제공할 수 있다. 예를 들면, 압전 전하 상수(d_{33})는 상온에서 측정될 수 있다.

[0314] 에너지 하베스팅(energy harvesting) 성능 지수($d \cdot g(10^{-12} \cdot m^2/N)$)는 BAZ 함량이 0인 경우와 비교하여 BAZ 함량이 0.01인 경우 더 높은 값을 나타내었다. 에너지 하베스팅(energy harvesting) 성능 지수는 BAZ 함량이 0.02인 경우 $30(d \cdot g(10^{-12} \cdot m^2/N))$ 로 가장 높은 값을 나타내었다. 그러나, 에너지 하베스팅(energy harvesting) 성능 지수는 BAZ 함량이 0.03 및 0.04로 증가할수록 다시 감소하는 경향을 보였다. 에너지 하베스팅(energy harvesting) 성능 지수는 BAZ 함량이 0.04인 경우에는 15이하의 값을 나타내었다. 예를 들면, 에너지 하베스팅(energy harvesting) 성능 지수는 수치가 클수록 에너지 입력 대비 큰 출력을 나타낸다. 이에 따라, 본 명세서의 실시예는 BAZ 함량이 0.02의 조건에서, 에너지 하베스팅(energy harvesting) 성능 지수가 가장 높은 값을 나타내며, 우수한 압전 특성을 가짐을 확인할 수 있었다.

[0315] 본 명세서의 실시예에 따르면, 본 명세서의 발명자들은 BAZ 함량에 따른 압전 재료 조성물의 상대 밀도(%), 유전율(dielectric constant), 손실 계수($\tan \delta$), 압전 전하 상수(d_{33}), 전기기계결합계수(electromechanical Coupling Factor), 및 에너지 하베스팅(energy harvesting) 성능 지수를 분석함으로써, BAZ 함량의 최적 조건을 도출할 수 있었다.

[0316] 이에 따라, 본 명세서의 실시예에 따르면, 압전 재료 조성물은 납을 포함하지 않으면서, 높은 압전 특성을 가질 수 있다.

[0317] 도 36a 내지 도 36c는 본 명세서의 실시예에 따른 TGG 조성물에 전기장을 인가했을 때의 압전 특성을 나타내는 도면이다. 도 36a는 TGG 조성물의 BAZ 함량에 따른 샘플에 4kV/mm의 전기장을 인가했을 때의 단극 변형량

(unipolar strain)을 나타낸 것이다. 도 36a의 좌측으로부터 우측 방향으로, x의 값은 각각 0, 0.01, 0.02, 0.03 및 0.04에서의 단극 변형량을 나타낸다. 도 36b는 TGG 조성물의 BAZ 함량이 0.02인 샘플에 4kV/mm의 전기장을 인가했을 때의 온도에 따른 단극 변형량(unipolar strain)을 나타낸 것이다. 도 36b의 좌측으로부터 우측 방향으로, 각각 상온(room temperature), 50℃, 75℃, 100℃, 125℃, 및 150℃에서의 단극 변형량을 나타낸다. 도 36c는 TGG 조성물의 BAZ 함량이 0.02인 샘플에 4kV/mm의 전기장을 인가했을 때의 입력 신호 수(Number of cycles, $10^0 \sim 10^6$ cycles)에 따른 단극 변형량(unipolar strain)을 나타낸 것이다. 도 48c의 좌측으로부터 우측 방향으로, 각각 10^0 , 10^1 , 10^2 , 10^3 , 10^4 , 10^5 및 10^6 일 때의 단극 변형량을 나타낸다.

[0318] 도 36a를 참조하면, TGG 조성물의 BAZ 함량에 따른 샘플에 4kV/mm의 전기장을 인가했을 때의 단극 변형량(unipolar strain)은 BAZ 함량이 0.02인 샘플에서 0.17%로 가장 높은 변형량을 나타냄을 알 수 있다.

[0319] 도 36b를 참조하면, TGG 조성물의 BAZ 함량이 0.02인 샘플에 4kV/mm의 전기장을 인가했을 때의 온도에 따른 단극 변형량(unipolar strain)은 상온(RT)에서 0.17%의 변형량을 나타내고, 약 125℃에서 0.15%까지 변형량이 유지됨을 알 수 있다. 또한, 단극 변형량(unipolar strain)은 약 150℃ 이상에서 0.13% 이하로 감소됨을 알 수 있다.

[0320] 도 36c를 참조하면, TGG 조성물의 BAZ 함량이 0.02인 샘플에 4kV/mm의 전기장을 인가했을 때의 입력 신호 수(Number of cycles, $10^0 \sim 10^6$ cycles)에 따른 단극 변형량(unipolar strain)은 10^0 내지 10^6 cycles까지 1kV/mm의 입력 신호로 구동하여도 변형량이 감소되지 않음을 알 수 있다.

[0321] 이에 따라, 본 명세서의 실시예에 따르면, TGG 조성물의 BAZ 함량이 0.02인 경우, 우수한 압전 특성을 가짐을 확인할 수 있었다.

[0322] 도 37은 본 명세서의 실시예에 따른 TGG 조성물의 어닐링(annealing) 온도의 변화량에 따른 압전 전하 상수(d_{33} , Piezoelectric Charge Constant)를 나타내는 그래프이다.

[0323] 본 명세서의 발명자들은 결정 배향 공정(TGG; Reactive Templated Grain Growth)의 최적화를 위해, 어닐링(annealing) 온도에 따른 압전 재료 조성물의 압전 전하 상수(d_{33})를 측정하였다. 어닐링(annealing) 온도에 따른 압전 재료 조성물의 압전 전하 상수(d_{33})를 측정하기 위한 샘플들은 도 7과 동일한 조성을 가지도록 준비되었다. 여기서, BAZ의 함량은 0.02이다.

[0324] 도 37을 참조하면, 본 명세서의 실시예에 따르면, 어닐링(annealing) 온도 20℃ 및 40℃에서의 압전 전하 상수(d_{33})는 대략 805pC/N로 측정되었다. 본 명세서의 실시예에 따르면, 어닐링 온도를 60℃, 80℃, 및 100℃로 증가시키면, 압전 전하 상수(d_{33})는 소폭 감소하는 경향을 나타내었다. 어닐링 온도가 100℃ 이상인 경우, 압전 전하 상수(d_{33})는 급격하게 감소되었으며, 어닐링 온도가 160℃ 이상인 경우, 압전 전하 상수(d_{33})는 110pC/N 이하로 감소하였다.

[0325] 본 명세서의 실시예에 따르면, 압전 재료 조성물의 어닐링 온도는 100℃ 미만에서 압전 재료 조성물의 신뢰성이 유지되며, 20℃ 및 40℃의 범위에서 가장 높은 압전 전하 상수(d_{33})를 가질 수 있으므로, 높은 압전 특성을 가질 수 있다.

[0326] 도 38은 본 명세서의 다른 실시예에 따른 BAZ 함량에 따른 압전 전하 상수(d_{33} , Piezoelectric Charge Constant)를 나타내는 그래프이다. 도 38은 랜덤하게 결정 배향된 샘플과 (001) 결정 배향된 샘플의 BAZ 함량에 따른 압전 전하 상수를 나타낸 그래프이다. 도 38에서 점선은 랜덤하게 결정 배향된 샘플에 대한 압전 전하 상수를 나타낸 것이고, 실선은 (001) 결정 배향된 샘플의 압전 전하 상수를 나타낸 것이다.

[0327] 본 명세서의 발명자들은 BAZ 함량에 따른 압전 전하 상수(d_{33})를 분석하기 위하여, 도 2를 참조로 설명된 식 2에서 M으로 Sr을 사용했을 경우의 압전 전하 상수(d_{33})를 측정하였다. 압전 재료 조성물의 조성은 $0.96(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})(\text{Nb}_{0.93}\text{Sb}_{0.7})-(0.04-x)\text{SrZrO}_3-x(\text{Bi}_{0.5}\text{Ag}_{0.5})\text{ZrO}_3 + 0.5\text{mol}\% \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{mol}\% \text{NaNbO}_3$ 이고, 1090℃에서 6시간 소결하여 샘플이 준비되었다. 소결 온도 및 소결 시간이 본 명세서의 내용을 한정하는 것은 아니다. 예를 들면, 소결 온도는 900℃ 내지 1,150℃이고, 유지 시간은 1시간 내지 10시간이며, 본 명세서의 실시예들은 이에 한정되지 않는다. 압전 재료의 조성물에서 BAZ 함량(또는 식 1에서 x의 값)은 각각 0.00, 0.01, 0.02, 0.03,

및 0.04로 설정되었다. 시드 재료는 3mol%의 NaNbO_3 가 사용되었다.

- [0328] 도 38의 점선을 참조하면, 랜덤하게 결정 배향된 샘플에서의 압전 전하 상수(d_{33})는 BAZ 함량(또는 식 2에서 x 의 값)이 각각 0.00, 0.01, 0.02, 및 0.03으로 변화됨에 따라 증가하는 경향을 나타내었다. 그리고, 랜덤하게 결정 배향된 샘플에서의 압전 전하 상수(d_{33})는 BAZ 함량(또는 식 2에서 x 의 값)이 0.03을 초과함에 따라, 감소되는 경향을 나타내었다.
- [0329] 도 38의 실선을 참조하면, (001) 방향으로 결정 배향된 샘플에서의 압전 전하 상수(d_{33})는 BAZ 함량(또는 식 2에서 x 의 값)이 각각 0.00, 0.01 및 0.02로 변화됨에 따라 증가하는 경향을 나타내었다. 그리고, (001) 방향으로 결정 배향된 샘플에서의 압전 전하 상수(d_{33})는 BAZ 함량(또는 식 2에서 x 의 값)이 각각 0.03을 초과함에 따라, 감소되는 경향을 나타내었다.
- [0330] 본 명세서의 실시예에 따르면, (001) 방향으로 결정 배향된 압전 재료 조성물은 BAZ 함량(또는 식 2에서 x 의 값)이 0.03 이하인 경우, 높은 압전 전하 상수(d_{33})를 가지며, 높은 압전 특성을 가짐을 확인할 수 있었다.
- [0331] 도 39는 본 명세서의 다른 실시예에 따른 non-TGG의 Sb 함량에 따른 밀도(%), 유전율($\epsilon_{T_{33}}/\epsilon_0$, dielectric constant), 손실계수($\tan \delta$), 전기기계결합계수(k_p , Electromechanical Coupling Factor), 및 압전 전하 상수(d_{33} , Piezoelectric Charge Constant)를 나타내는 그래프이다.
- [0332] 본 명세서의 발명자들은 non-TGG 압전 재료 조성물의 Sb 함량에 따른 압전 전하 상수(d_{33})를 분석하기 위하여, 도 1을 참조로 설명된 식 1에서 b 의 변화량에 따른 압전 전하 상수(d_{33})를 측정하였다. Non-TGG 압전 재료 조성물의 조성은 $0.96(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})(\text{Nb}_{0.93}\text{Sb}_{0.07})-(0.04-x)\text{CaZrO}_3-x(\text{Bi}_{0.5}\text{Ag}_{0.5})\text{ZrO}_3 + 0.5\text{mol}\% \text{Fe}_2\text{O}_3$ 이고, $1,090^\circ\text{C}$ 에서 6 시간 소결하여 샘플이 준비되었다. 소결 온도 및 소결 시간이 본 명세서의 내용을 한정하는 것은 아니다. 압전 재료의 조성물에서 BAZ 함량 0.03($x=0.03$)으로 준비되었다. 압전 재료의 조성물에서 안티몬(Sb)의 함량은 각각 0.040, 0.050, 0.060, 0.070, 0.080, 0.090, 및 0.100으로 설정되었다.
- [0333] 도 39를 참조하면, 본 명세서의 실시예에 따른 밀도(density, %)는 안티몬(Sb) 함량이 0.040, 0.050, 0.060, 0.070, 0.080, 0.090, 및 0.100인 샘플에서 모두 94% 이상의 값을 나타내었다. 본 명세서의 실시예에 따른 밀도(density, %)는 안티몬(Sb) 함량이 0.040, 0.050, 0.060, 0.070, 0.080, 0.090, 및 0.100인 샘플에서 각각 95.3%, 95.1%, 94.3%, 94.9%, 94.7%, 94.5%, 및 94.5%를 나타내었다. 이에 따라, 밀도(density, %)에서, 안티몬(Sb) 함량 증가에 따른 변화는 관찰되지 않음을 알 수 있었다.
- [0334] 유전율($\epsilon_{T_{33}}/\epsilon_0$, dielectric constant)은 안티몬(Sb) 함량이 0.040, 0.050, 0.060, 0.070, 0.080, 0.090, 및 0.100인 샘플에서 각각 1535, 1717, 2566, 3652, 4500, 6508, 및 7088의 값을 나타내었다. 이에 따라, 본 명세서의 실시예는 안티몬(Sb) 함량이 증가함에 따라, 유전율이 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 그리고, 본 명세서의 실시예는 안티몬(Sb) 함량에 따라 유전율을 제어할 수 있음을 확인할 수 있었다.
- [0335] 손실계수($\tan \delta$)는 안티몬(Sb) 함량이 0.040, 0.050, 0.060, 0.070, 0.080, 0.090, 및 0.100인 샘플에서 각각 0.021, 0.024, 0.032, 0.038, 0.050, 0.070 및 0.070의 값을 나타내었다. 이에 따라, 본 명세서의 다른 실시예는 안티몬(Sb) 함량이 증가함에 따라, 손실계수($\tan \delta$)가 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 안티몬(Sb) 함량이 0.090 이상인 경우, 손실계수($\tan \delta$)가 더 이상 증가하지 않음을 확인할 수 있었다.
- [0336] 전기기계결합계수(k_p , Electromechanical Coupling Factor)는 안티몬(Sb) 함량이 0.040, 0.050, 0.060, 0.070, 0.080, 0.090, 및 0.100인 샘플에서 각각 0.506, 0.509, 0.514, 0.482, 0.413, 0.298, 및 0.214의 값을 나타내었다. 본 명세서의 다른 실시예에 따른 전기기계결합계수(k_p)는 안티몬(Sb) 함량이 0.040 내지 0.070인 경우, 유사한 값을 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 본 명세서의 다른 실시예에 따른 전기기계결합계수(k_p)는 안티몬(Sb) 함량이 0.070을 초과하는 경우, 점차적으로 감소하는 경향을 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 이에 따라, 본 명세서의 다른 실시예는 안티몬(Sb) 함량이 0.070 이하일 때, 안티몬(Sb) 함량이 0.070을 초과할 때와 비교하여, 높은 전기기계결합계수(k_p)를 가짐을 확인할 수 있었다.
- [0337] 압전 전하 상수(d_{33})는 안티몬(Sb) 함량이 0.040, 0.050, 0.060, 0.070, 0.080, 0.090, 및 0.100인 샘플에서 각각 330pC/N, 400pC/N, 510pC/N, 670pC/N, 650pC/N, 400pC/N, 및 200pC/N의 값을 나타내었다. 본 명세서의 다른

실시예에 따른 압전 전하 상수(d_{33})는 안티몬(Sb) 함량이 0.040 내지 0.070인 경우, 점차적으로 증가하는 경향을 보였다. 그러나, 압전 전하 상수(d_{33})는 안티몬(Sb) 함량이 0.075를 초과하는 경우, 점차적으로 감소하는 경향을 보였다.

- [0338] 도 40은 본 명세서의 다른 실시예에 따른 non-TGG의 Sb 함량에 따른 R-O-T의 부피 분율을 나타내는 그래프이다. 도 40에서, 본 명세서의 다른 실시예에 따른 R-O-T의 부피 분율을 측정하기 위한 안티몬(Sb)의 함량 변화에 따른 샘플의 조성은 도 39를 참조로 설명된 non-TGG 압전 재료 조성물과 동일하게 준비되었다.
- [0339] 도 40을 참조하면, 안티몬(Sb)의 함량이 0.040일 경우, 능면체(Rhombohedral)의 부피 분율은 31%이고, 사방정계(Orthorhombic)의 부피 분율은 57%이며, 정방정계(Tetragonal)의 부피 분율은 12%를 나타내었다.
- [0340] 본 명세서의 다른 실시예에 따르면, 안티몬(Sb)의 함량이 0.050일 경우, 능면체(Rhombohedral)의 부피 분율은 31%이고, 사방정계(Orthorhombic)의 부피 분율은 55%이며, 정방정계(Tetragonal)의 부피 분율은 14%를 나타내었다.
- [0341] 본 명세서의 다른 실시예에 따르면, 안티몬(Sb)의 함량이 0.055일 경우, 능면체(Rhombohedral)의 부피 분율은 31%이고, 사방정계(Orthorhombic)의 부피 분율은 52%이며, 정방정계(Tetragonal)의 부피 분율은 17%를 나타내었다.
- [0342] 본 명세서의 다른 실시예에 따르면, 안티몬(Sb)의 함량이 0.060일 경우, 능면체(Rhombohedral)의 부피 분율은 31%이고, 사방정계(Orthorhombic)의 부피 분율은 48%이며, 정방정계(Tetragonal)의 부피 분율은 21%를 나타내었다.
- [0343] 본 명세서의 다른 실시예에 따르면, 안티몬(Sb)의 함량이 0.065일 경우, 능면체(Rhombohedral)의 부피 분율은 32%이고, 사방정계(Orthorhombic)의 부피 분율은 41%이며, 정방정계(Tetragonal)의 부피 분율은 27%를 나타내었다.
- [0344] 본 명세서의 다른 실시예에 따르면, 안티몬(Sb)의 함량이 0.070일 경우, 능면체(Rhombohedral)의 부피 분율은 33%이고, 사방정계(Orthorhombic)의 부피 분율은 38%이며, 정방정계(Tetragonal)의 부피 분율은 29%를 나타내었다.
- [0345] 본 명세서의 다른 실시예에 따르면, 안티몬(Sb)의 함량이 0.075일 경우, 능면체(Rhombohedral)의 부피 분율은 34%이고, 사방정계(Orthorhombic)의 부피 분율은 33%이며, 정방정계(Tetragonal)의 부피 분율은 33%를 나타내었다.
- [0346] 본 명세서의 다른 실시예에 따르면, 안티몬(Sb)의 함량이 0.080일 경우, 능면체(Rhombohedral)의 부피 분율은 36%이고, 사방정계(Orthorhombic)의 부피 분율은 19%이며, 정방정계(Tetragonal)의 부피 분율은 45%를 나타내었다.
- [0347] 본 명세서의 다른 실시예에 따르면, 안티몬(Sb)의 함량이 0.085일 경우, 능면체(Rhombohedral)의 부피 분율은 36%이고, 정방정계(Tetragonal)의 부피 분율은 64%를 나타내었다.
- [0348] 본 명세서의 다른 실시예에 따르면, 안티몬(Sb)의 함량이 0.090일 경우, 능면체(Rhombohedral)의 부피 분율은 18%이고, 사방정계(Orthorhombic)의 부피 분율은 35%이며, 입방정계(Cubic)의 부피 분율은 47%를 나타내었다.
- [0349] 본 명세서의 다른 실시예에 따르면, 안티몬(Sb)의 함량이 0.100일 경우, 입방정계(Cubic)의 부피 분율은 100%를 나타내었다.
- [0350] 이에 따라, 본 명세서의 실시예는 안티몬(Sb)의 함량이 0.040 내지 0.085로 증가할수록 정방정계(Tetragonal)의 부피 분율이 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 그리고, 본 명세서의 실시예는 안티몬(Sb)의 함량이 0.040 내지 0.060인 경우, 사방정계(Orthorhombic), 능면체(Rhombohedral) 및 정방정계(Tetragonal)의 상(phase)이 공존하는 구조를 가지며, 사방정계(Orthorhombic)의 능면체(Rhombohedral)의 부피 분율이 80% 이상인 것을 확인할 수 있었다.
- [0351] 본 명세서의 실시예에 따르면, 안티몬(Sb)의 함량이 0.085인 경우, 사방정계(Orthorhombic)로의 상전이(phase transition)를 건너뛰고, 능면체(Rhombohedral) 및 정방정계(Tetragonal)의 상(phase)이 공존하는 구조를 가짐을 확인할 수 있었다.
- [0352] 본 명세서의 실시예에 따르면, 안티몬(Sb)의 함량이 0.090일 경우, 사방정계(Orthorhombic)로의 상전이(phase

transition)를 건너뛰고, 능면체(Rhombohedral), 정방정계(Tetragonal), 및 입방정계(Cubic)의 상(phase)이 공존하는 구조를 가짐을 확인할 수 있었다.

[0353] 본 명세서의 실시예에 따르면, 안티몬(Sb)의 함량이 0.100인 경우, 입방정계(Cubic)의 상(phase)이 100%인 것을 확인할 수 있었다.

[0354] 도 41은 본 명세서의 다른 실시예에 따른 TGG의 Sb 함량에 따른 밀도(%), 유전율($\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$, dielectric constant), 손실계수($\tan \delta$), 전기기계결합계수(k_p , Electromechanical Coupling Factor), 및 압전 전하 상수(d_{33} , Piezoelectric Charge Constant)를 나타내는 그래프이다.

[0355] 본 명세서의 발명자들은 TGG 공정에서의 Sb 함량에 따른 압전 전하 상수(d_{33})을 분석하기 위하여, 도 2를 참조로 설명된 식 2에서 Sb의 변화량에 따른 압전 전하 상수(d_{33})를 측정하였다. TGG 압전 재료 조성물의 조성은 $0.96(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})(\text{Nb}_{0.93}\text{Sb}_{0.07})-(0.04-x)\text{CaZrO}_3-x(\text{Bi}_{0.5}\text{Ag}_{0.5}) + 0.5\text{mol}\% \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{mol}\% \text{NaNbO}_3$ 이고, 1,090℃에서 6시간 소결하여 샘플이 준비되었다. 소결 온도 및 소결 시간이 본 명세서의 내용을 한정하는 것은 아니다. TGG 압전 재료의 조성물에서 BAZ 함량은 0.03($x=0.03$)으로 준비되었다. TGG 압전 재료의 조성물에서 안티몬(Sb)의 함량은 각각 0.040, 0.050, 0.060, 0.070, 0.080, 0.090, 및 0.100으로 설정되었다.

[0356] 도 41을 참조하면, 본 명세서의 실시예에 따른 밀도(density, %)는 안티몬(Sb) 함량이 0.040, 0.050, 0.060, 0.070, 0.080, 0.090, 및 0.100인 샘플에서 모두 94% 이상의 값을 나타내었다. 본 명세서의 실시예에 따른 밀도(density, %)는 안티몬(Sb) 함량이 0.040, 0.050, 0.060, 0.070, 0.080, 0.090, 및 0.100인 샘플에서 각각 93.8%, 93.6%, 94.1%, 93.7%, 93.9%, 93.1%, 및 92.9%를 나타내었다. 이에 따라, 밀도(density, %)에서, 안티몬(Sb) 함량의 증가에 따른 변화는 관찰되지 않음을 알 수 있었다.

[0357] 유전율($\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$, dielectric constant)은 안티몬(Sb) 함량이 0.040, 0.050, 0.060, 0.070, 0.080, 0.090, 및 0.100인 샘플에서 각각 1294, 1598, 1828, 2680, 3443, 4891, 및 5187의 값을 나타내었다. 이에 따라, 본 명세서의 다른 실시예는 안티몬(Sb)의 함량이 증가함에 따라, 유전율이 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 그리고, 본 명세서의 다른 실시예는 안티몬(Sb)의 함량에 따라 유전율을 제어할 수 있음을 확인할 수 있었다.

[0358] 손실계수($\tan \delta$)는 안티몬(Sb) 함량이 0.040, 0.050, 0.060, 0.070, 0.080, 0.090, 및 0.100인 샘플에서 각각 0.021, 0.035, 0.041, 0.046, 0.053, 0.075, 및 0.071의 값을 나타내었다. 이에 따라, 본 명세서의 다른 실시예는 안티몬(Sb)의 함량이 증가함에 따라, 손실계수($\tan \delta$)가 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 안티몬(Sb)의 함량이 0.090 이상인 경우, 손실계수($\tan \delta$)가 더 이상 증가하지 않음을 확인할 수 있었다.

[0359] 전기기계결합계수(k_p , Electromechanical Coupling Factor)는 안티몬(Sb) 함량이 0.040, 0.050, 0.060, 0.070, 0.080, 0.090, 및 0.100인 샘플에서 각각 0.810, 0.800, 0.574, 0.458, 0.432, 0.356, 및 0.241의 값을 나타내었다. 본 명세서의 다른 실시예에 따른 전기기계결합계수(k_p)는 안티몬(Sb)의 함량이 증가함에 따라, 점차적으로 감소하는 경향을 나타내었다.

[0360] 압전 전하 상수(d_{33})는 안티몬(Sb)의 함량이 0.040, 0.050, 0.060, 0.070, 0.080, 0.090, 및 0.100인 샘플에서 각각 670pC/N, 720pC/N, 730pC/N, 660pC/N, 660pC/N, 330pC/N, 및 160pC/N의 값을 나타내었다. 본 명세서의 다른 실시예에 따른 압전 전하 상수(d_{33})는 안티몬(Sb) 함량이 0.040 내지 0.080인 경우, 660pC/N 이상의 값을 나타내었다. 압전 전하 상수(d_{33})는 안티몬(Sb)의 함량이 0.055일 경우, 가장 높은 780pC/N의 값을 나타내었다. 그러나, 압전 전하 상수(d_{33})는 안티몬(Sb)의 함량이 0.085를 초과하는 경우, 급격하게 감소하는 경향을 보였다.

[0361] 이에 따라, 본 명세서의 다른 실시예에 따르면, TGG 압전 재료 조성물은 안티몬(Sb)의 함량에 따라 non-TGG와 비교하여 압전 특성이 향상됨을 알 수 있었다.

[0362] 도 42는 본 명세서의 다른 실시예에 따른 TGG의 안티몬(Sb)의 함량에 따른 X선 회절 패턴을 나타내는 그래프이다. 도 42에서, 안티몬(Sb)의 함량 변화에 따른 샘플의 조성은 도 41를 참조로 설명된 본 명세서의 실시예와 동일하게 준비되었다. 도 42에서 Y축의 세기(intensity, a.u.)는 X선 회절 패턴의 최대값을 기준으로 하여 상대적인 값으로 표현한 수치이다.

[0363] 도 42를 참조하면, 안티몬(Sb) 함량이 0.050, 0.060, 0.070, 0.0725, 0.075, 0.0775, 0.080, 0.825, 0.090, 및

0.100으로 증가하더라도, 동일한 결정 성장 방향을 갖는 X선 회절 피크를 나타냄을 확인할 수 있었다. 이에 따라, 본 명세서의 실시예는 안티몬(Sb) 함량이 0.050 내지 0.100 범위에서 결정 성장 방향에 영향을 미치지 않으면서, 유전율을 조절할 수 있음을 확인할 수 있었다.

[0364] 도 43a 내지 도 43k는 본 명세서의 실시예에 따른 안티몬(Sb)의 함량에 따른 온도 대 유전율 그래프이다. 도 43a 내지 도 43k는 본 명세서의 실시예에 따른 TGG 압전 재료 조성물의 안티몬(Sb)의 함량에 따른 온도 대 유전율 그래프이다. 도 43a 내지 도 43k에서, 안티몬(Sb)의 함량 변화에 따른 샘플의 조성은 도 41을 참조로 설명된 본 명세서의 실시예와 동일하게 준비되었다. 도 43a 내지 도 43k에서 안티몬(Sb)의 함량은 각각 0.040, 0.050, 0.055, 0.060, 0.065, 0.070, 0.075, 0.080, 0.085, 0.090, 및 0.100이었다. T_c 는 강유전-상유전 상전이 온도(예를 들면, 큐리온도)이며, T_{0-T} 및 T_{R-T} 는 강유전-강유전 상전이 온도이다. 도 43a 내지 도 43k에서 실선은 100Hz, 점선은 1kHz, 일점쇄선은 10kHz, 및 굵은 실선은 100kHz에서의 온도 대 유전율 그래프를 나타낸 것이다.

[0365] 도 43a에서, 압전 재료 조성물의 안티몬(Sb)의 함량은 0.040이고, 온도가 증가함에 따라 유전율(Dielectric constant, ϵ_r)은 소폭 증가하는 경향을 보였으며, 200℃ 이상에서 급격하게 증가하였고, 249℃를 초과함에 따라 감소하는 경향을 나타내었다. 본 명세서의 실시예에 따르면, 압전 재료 조성물의 T_{0-T} 는 62℃이고, T_c 는 249℃이며, T_c 에서 유전율(ϵ_r)은 약 7,397의 값을 나타내었다. 압전 재료 조성물의 안티몬(Sb)의 함량에 따른 온도 변화는 100Hz, 1kHz, 10kHz, 및 100kHz에서 유사한 경향을 나타내었다.

[0366] 도 43b에서, 압전 재료 조성물의 안티몬(Sb)의 함량은 0.050이고, 온도가 증가함에 따라 유전율(Dielectric constant, ϵ_r)은 소폭 증가하는 경향을 보였으며, 170℃ 이상에서 급격하게 증가하였고, 214℃를 초과함에 따라 감소하는 경향을 나타내었다. 본 명세서의 실시예에 따르면, 압전 재료 조성물의 T_{0-T} 는 55℃이고, T_c 는 214℃이며, T_c 에서 유전율(ϵ_r)은 약 8,027의 값을 나타내었다. 압전 재료 조성물의 안티몬(Sb)의 함량에 따른 온도 변화는 100Hz, 1kHz, 10kHz, 및 100kHz에서 유사한 경향을 나타내었다.

[0367] 도 43c에서, 압전 재료 조성물의 안티몬(Sb)의 함량은 0.055이고, 온도가 증가함에 따라 유전율(Dielectric constant, ϵ_r)은 소폭 증가하는 경향을 보였으며, 170℃ 이상에서 급격하게 증가하였고, 194℃를 초과함에 따라 감소하는 경향을 나타내었다. 본 명세서의 실시예에 따르면, 압전 재료 조성물의 T_{0-T} 는 49℃이고, T_c 는 194℃이며, T_c 에서 유전율(ϵ_r)은 약 8,104를 나타내었다. 압전 재료 조성물의 안티몬(Sb)의 함량에 따른 온도 변화는 100Hz, 1kHz, 10kHz, 및 100kHz에서 유사한 경향을 나타내었다.

[0368] 도 43d에서, 압전 재료 조성물의 안티몬(Sb)의 함량은 0.060이고, 온도가 증가함에 따라 유전율(Dielectric constant, ϵ_r)은 소폭 증가하는 경향을 보였으며, 150℃ 이상에서 급격하게 증가하였고, 179℃를 초과함에 따라 감소하는 경향을 나타내었다. 본 명세서의 실시예에 따르면, 압전 재료 조성물의 T_{0-T} 는 42℃이고, T_c 는 179℃이며, T_c 에서 유전율(ϵ_r)은 약 7,975의 값을 나타내었다. 압전 재료 조성물의 안티몬(Sb)의 함량에 따른 온도 변화는 100Hz, 1kHz, 10kHz, 및 100kHz에서 유사한 경향을 나타내었다.

[0369] 도 43e에서, 압전 재료 조성물의 안티몬(Sb)의 함량은 0.065이고, 온도가 증가함에 따라 유전율(Dielectric constant, ϵ_r)은 소폭 증가하는 경향을 보였으며, 150℃ 이상에서 급격하게 증가하였고, 172℃를 초과함에 따라 감소하는 경향을 나타내었다. 본 명세서의 실시예에 따르면, 압전 재료 조성물의 T_{0-T} 는 40℃이고, T_c 는 172℃이며, T_c 에서 유전율(ϵ_r)은 약 8,732의 높은 값을 나타내었다. 압전 재료 조성물의 안티몬(Sb)의 함량에 따른 온도 변화는 100Hz, 1kHz, 10kHz, 및 100kHz에서 유사한 경향을 나타내었다.

[0370] 도 43f에서, 압전 재료 조성물의 안티몬(Sb)의 함량은 0.070이고, 온도가 증가함에 따라 유전율(Dielectric constant, ϵ_r)은 소폭 증가하는 경향을 보였으며, 110℃ 이상에서 급격하게 증가하였고, 154℃를 초과함에 따라 감소하는 경향을 나타내었다. 본 명세서의 실시예에 따르면, 압전 재료 조성물의 T_{0-T} 는 37℃이고, T_c 는 154℃이며, T_c 에서 유전율(ϵ_r)은 약 7,713의 값을 나타내었다. 압전 재료 조성물의 안티몬(Sb)의 함량에 따른 온도 변화는 100Hz, 1kHz, 10kHz, 및 100kHz로 증가함에 따라, 154℃ 이하에서는 소폭 감소하는 경향을 보였으나, 154℃를 초과하는 온도에서는 유사한 경향을 나타내었다.

[0371] 도 43g에서, 압전 재료 조성물의 안티몬(Sb)의 함량은 0.075이고, 온도가 증가함에 따라 유전율(Dielectric

constant, ϵ_r)은 점차적으로 증가하는 경향을 보였으며, 141℃를 초과함에 따라 감소하는 경향을 나타내었다. 본 명세서의 실시예에 따르면, 압전 재료 조성물의 T_{0-T} 는 35℃이고, T_c 는 141℃이며, T_c 에서 유전율(ϵ_r)은 약 8,306의 값을 나타내었다. 압전 재료 조성물의 안티몬(Sb)의 함량에 따른 온도 변화는 100Hz, 1kHz, 10kHz, 및 100kHz로 증가함에 따라, 150℃이하에서는 소폭 감소하는 경향을 보였으나, 150℃를 초과하는 온도에서는 유사한 경향을 나타내었다.

[0372] 도 43h에서, 압전 재료 조성물의 안티몬(Sb)의 함량은 0.080이고, 온도가 증가함에 따라 유전율(Dielectric constant, ϵ_r)은 점차적으로 증가하는 경향을 보였으며, 131℃를 초과함에 따라 감소하는 경향을 나타내었다. 본 명세서의 실시예에 따르면, 압전 재료 조성물의 T_{0-T} 는 34℃이고, T_c 는 131℃이며, T_c 에서 유전율(ϵ_r)은 약 6,397로 다른 경우와 비교하여 낮은 값을 나타내었다. 압전 재료 조성물의 안티몬(Sb)의 함량에 따른 온도 변화는 100Hz, 1kHz, 10kHz, 및 100kHz로 증가함에 따라, 150℃이하에서는 감소하는 경향을 보였으나, 150℃를 초과하는 온도에서는 유사한 경향을 나타내었다.

[0373] 도 43i에서, 압전 재료 조성물의 안티몬(Sb)의 함량은 0.085이고, 온도가 증가함에 따라 유전율(Dielectric constant, ϵ_r)은 점차적으로 증가하는 경향을 보였으며, 120℃를 초과함에 따라 점차적으로 감소하는 경향을 나타내었다. 본 명세서의 실시예에 따르면, 압전 재료 조성물의 안티몬(Sb)의 함량이 0.085인 경우, T_{0-T} 는 존재하지 않았고, T_{R-T} 는 32℃이고, T_c 는 120℃이며, T_c 에서 유전율(ϵ_r)은 약 7,828의 값을 나타내었다. 압전 재료 조성물의 안티몬(Sb)의 함량에 따른 온도 변화는 100Hz, 1kHz, 10kHz, 및 100kHz로 증가함에 따라, 120℃이하에서는 감소하는 경향을 보였으나, 120℃를 초과하는 온도에서는 유사한 경향을 나타내었다.

[0374] 도 43j에서, 압전 재료 조성물의 안티몬(Sb)의 함량은 0.090이고, 온도가 증가함에 따라 유전율(Dielectric constant, ϵ_r)은 점차적으로 증가하는 경향을 보였으며, 93℃를 초과함에 따라 점차적으로 감소하는 경향을 나타내었다. 본 명세서의 실시예에 따르면, 압전 재료 조성물의 T_{0-T} 는 존재하지 않았고, T_c 는 93℃이며, T_c 에서 유전율(ϵ_r)은 약 7,626의 값을 나타내었다. 압전 재료 조성물의 안티몬(Sb)의 함량에 따른 온도 변화는 100Hz, 1kHz, 10kHz, 및 100kHz로 증가함에 따라, 100℃이하에서는 감소하는 경향을 보였으나, 100℃를 초과하는 온도에서는 유사한 경향을 나타내었다.

[0375] 도 43k에서, 압전 재료 조성물의 안티몬(Sb)의 함량은 0.100이고, 온도가 증가함에 따라 유전율(Dielectric constant, ϵ_r)은 점차적으로 증가하는 경향을 보였으며, 69℃를 초과함에 따라 점차적으로 감소하는 경향을 나타내었다. 본 명세서의 실시예에 따르면, 압전 재료 조성물의 T_{0-T} 는 존재하지 않았고, T_c 는 69℃이며, T_c 에서 유전율(ϵ_r)은 약 7,230의 값을 나타내었다. 압전 재료 조성물의 안티몬(Sb)의 함량에 따른 온도 변화는 100Hz, 1kHz, 10kHz, 및 100kHz로 증가함에 따라, 80℃이하에서는 소폭 감소하는 경향을 보였으나, 800℃를 초과하는 온도에서는 유사한 경향을 나타내었다.

[0376] 본 명세서의 실시예에 따르면, 압전 재료 조성물의 안티몬(Sb) 함량은 0.040 내지 0.100 범위로 조절함으로써, 압전 재료 조성물의 유전율을 제어할 수 있음을 확인할 수 있었다.

[0377] 도 44a 내지 도 44k는 본 명세서의 실시예에 따른 안티몬(Sb) 함량에 따른 압전 재료 조성물의 미세 구조를 나타내는 도면이다. 이는, 본 명세서의 실시예에 따른 TGG 압전 재료 조성물의 안티몬(Sb) 함량에 따른 압전 재료 조성물의 미세 구조를 나타내는 도면이다. 도 44a 내지 도 44k에서, 안티몬(Sb)의 함량 변화에 따른 샘플의 조성은 도 41를 참조로 설명된 본 명세서의 실시예에 따른 TGG 압전 재료 조성물과 동일하게 준비되었다. 도 44a 내지 도 44k에서 안티몬(Sb) 함량은 각각 0.040, 0.050, 0.055, 0.060, 0.065, 0.070, 0.075, 0.080, 0.085, 0.090, 및 0.100이었다.

[0378] 도 44a 내지 도 44k를 참조하면, 안티몬(Sb)의 함량이 0.040 내지 0.100인 경우, 대부분 결정립(grain)의 크기가 35 μ m 내지 40 μ m의 크기로 존재하는 것을 알 수 있었다. 이에 따라, 본 명세서의 실시예에 따르면, 압전 재료 조성물은 안티몬(Sb)의 함량에 따라 결정립의 크기가 변하지 않는 것을 확인할 수 있었다. 본 명세서의 실시예에 따르면, 압전 재료 조성물의 안티몬(Sb)의 함량은 결정립(grain) 크기에 영향을 미치지 않음을 알 수 있었다.

[0379] 도 45는 본 명세서의 실시예에 따른 BAZ 함량에 따른 TGG 및 non-TGG의 압전 전하 상수(d_{33} , Piezoelectric

Charge Constant)를 나타내는 그래프이다. 도 45에서 점선은 non-TGG의 압전 전하 상수(d_{33})를 나타내고, 실선은 TGG의 압전 전하 상수(d_{33})를 나타낸다. TGG는 NN시드를 사용하여 결정 배향 성장 공정(TGG; Templated Grain Growth)을 수행한 샘플에 대한 데이터이고, non-TGG는 NN시드를 사용하지 않고, 랜덤하게 결정 성장을 수행한 샘플에 대한 데이터이다.

[0380] 본 명세서의 발명자들은 결정 배향 공정(TGG; Templated Grain Growth)의 최적화를 위해, NN시드를 사용하여 결정 배향 공정을 수행한 샘플과 NN시드를 사용하지 않고 랜덤하게 결정 성장된 샘플의 BAZ 함량에 따른 압전 재료 조성물의 압전 전하 상수(d_{33})를 측정하였다. 도 45에서, BAZ 함량 각각에 따른 X선 회절 패턴을 분석하기 위한 샘플들은 도 25와 동일하게 준비되었다. 도 45에서 각 샘플의 BAZ 함량은 각각 0.00, 0.01, 0.02, 0.03, 및 0.04이다.

[0381] 도 45를 참조하면, NN시드를 사용하지 않은 샘플(또는 non-TGG)의 압전 전하 상수(d_{33})는 BAZ 함량의 0.00, 0.01, 0.02, 0.03, 및 0.04 각각에 따른 압전 전하 상수(d_{33})의 측정 값은 각각 425pC/N, 460pC/N, 506pC/N, 640pC/N, 및 540pC/N을 나타내었다. 랜덤하게 결정 성장된 샘플(또는 non-TGG)의 측정 결과에 따르면, BAZ 함량이 0.00, 0.01, 0.02, 및 0.03으로 증가할수록 압전 전하 상수(d_{33})는 증가하는 경향을 나타내었다. 그러나, BAZ 함량이 0.04인 경우, 압전 전하 상수(d_{33})는 다시 감소하였다.

[0382] NN시드를 사용하여 결정 배향 성장 공정을 수행한 샘플(또는 TGG 샘플)의 압전 전하 상수(d_{33})는 BAZ 함량 0.00, 0.01, 0.02, 0.03, 및 0.04 각각에 따른 압전 전하 상수(d_{33})의 값은 각각 630pC/N, 690pC/N, 805pC/N, 680pC/N, 및 520pC/N로 측정되었다. NN시드를 사용하여 결정 배향 성장 공정을 수행한 샘플(또는 TGG)의 측정 결과에 따르면, BAZ 함량이 0.00, 0.01, 및 0.02로 증가할수록 압전 전하 상수(d_{33})는 증가하는 경향을 보였다. 그러나, BAZ 함량이 0.03 및 0.04로 증가할수록, 압전 전하 상수(d_{33})는 다시 감소하였다. 이에 의해, BAZ 함량이 0.03 및 0.04로 증가할수록 텍스처링 효과(texturing effect)는 나타나지 않는 것으로 확인되었다.

[0383] 본 명세서의 실시예에 따르면, 압전 재료 조성물은 BAZ 함량이 0.02인 경우 우수한 압전 특성을 가짐을 확인할 수 있었다. 그리고, 본 명세서의 실시예에 따르면, 압전 재료 조성물은 결정 배향 성장 공정(또는 TGG)을 수행한 경우, 결정 배향 공정을 수행하지 않은 경우(또는 non-TGG)보다 우수한 압전 특성을 가짐을 확인할 수 있었다. 이에 따라, 본 명세서의 실시예에 따르면, 압전 재료 조성물은 BAZ 함량이 0.02인 경우, 높은 압전 전하 상수(d_{33})를 가지므로, 높은 압전 특성을 갖는 최적의 모체 조성임을 확인할 수 있었다.

[0384] 본 명세서의 실시예에 따르면, 압전 재료 조성물은 NN시드를 이용하여 결정 배향 성장(TGG; Reactive Templated Grain Growth) 공정을 수행함으로써, 압전 특성을 향상시킬 수 있음을 확인할 수 있었다.

[0385] 도 46은 본 명세서의 실시예에 따른 BAZ 함량에 따른 TGG 및 non-TGG의 변형률(Strain)을 나타내는 그래프이다.

[0386] 본 명세서의 발명자들은 결정 배향 공정(TGG; Reactive Templated Grain Growth)의 최적화를 위해, BAZ 함량에 따른 압전 재료 조성물의 변형률을 측정하였다. BAZ 함량에 따른 압전 재료 조성물의 변형률을 측정하기 위한 샘플들은 도 25와 동일하게 준비되었다. 도 46에서 점선은 non-TGG 조성물의 BAZ 함량에 따른 변형률을 나타내고, 실선은 TGG 조성물의 BAZ 함량에 따른 변형률을 나타낸다. 도 46에서 각 샘플의 BAZ 함량은 각각 0.00, 0.01, 0.02, 0.03, 및 0.04이다.

[0387] 도 46을 참조하면, 결정 배향 공정(TGG) 전의 측정 결과에 따르면, BAZ 함량 0.00, 0.01, 0.02, 0.03, 및 0.04 각각에 따른 변형률은 각각 0.104%, 0.124%, 0.146%, 0.161% 및 0.150%를 나타내었다. 결정 배향 공정(TGG) 전의 측정 결과에 따르면, BAZ 함량이 0.00 내지 0.03으로 증가할수록 변형률은 증가하는 경향을 보였다. 그러나, BAZ 함량이 0.04인 경우, 변형률은 다시 감소하였다.

[0388] 결정 배향 공정(TGG) 후의 측정 결과에 따르면, BAZ 함량 0.00, 0.01, 0.02, 0.03, 및 0.04 각각에 따른 변형률은 각각 0.136%, 0.146%, 0.172%, 0.170% 및 0.152%를 나타내었다. 결정 배향 공정(TGG) 후의 측정 결과에 따르면, BAZ 함량이 0.00 내지 0.02로 증가할수록 변형률은 증가하는 경향을 보였다. 그러나, BAZ 함량이 0.03 및 0.04로 증가할수록, 변형률은 다시 감소하였다.

[0389] 이에 따라, 본 명세서의 실시예는 BAZ 함량이 0.02인 경우, 결정 배향 공정(TGG) 전의 압전 전하 상수(d_{33})와 결

정 배향 공정(TGG) 후의 변형량의 증가 폭이 가장 큰 것을 확인할 수 있었다. 이에 따라, 본 명세서의 실시예는 BAZ 함량이 0.02인 경우 우수한 압전 특성을 가짐을 확인할 수 있었다. 그리고, 본 명세서의 실시예는 결정 배향 공정(TGG)을 진행한 경우, 보다 우수한 압전 특성을 가짐을 확인할 수 있었다. 이에 따라, 본 명세서의 실시예는 BAZ 함량이 0.02인 경우, 높은 변형량 및 높은 압전 특성을 갖는 최적의 모체 조성임을 확인할 수 있었다.

[0390] 도 47은 본 명세서의 실시예에 따른 BAZ 함량에 따른 TGG 및 non-TGG의 R-O 상 구조의 비율 및 압전 전하 상수의 비율을 나타내는 그래프이다. 도 47에서 점선은 TGG 및 non-TGG의 압전 전하 상수의 비율(d_{33}^T/d_{33}^{UT})을 나타내고, 실선은 TGG 및 non-TGG의 R-O 상 구조의 비율(%)을 나타낸다.

[0391] 본 명세서의 발명자들은 결정 배향 공정(TGG; Reactive Templated Grain Growth)의 최적화를 위해, BAZ 함량에 따른 R-O 상 구조의 비율 및 배향 전후의 압전 전하 상수의 비율(d_{33}^T/d_{33}^{UT})을 측정하였다. 도 47에서, BAZ 함량 각각에 따른 R-O 상 구조의 비율 및 배향 전후의 압전 전하 상수의 비율(d_{33}^T/d_{33}^{UT})을 분석하기 위한 샘플들은 도 25와 동일하게 준비되었다. 도 47에서 각 샘플의 BAZ 함량은 각각 0.00, 0.01, 0.02, 0.03, 및 0.04이다.

[0392] 도 47을 참조하면, 본 명세서의 실시예에 따른 R-O 상 구조의 비율은 BAZ 함량이 0.00, 0.01, 0.02, 0.03, 및 0.04인 경우, 각각 100%, 87.38%, 80.73%, 66.91%, 및 30.18%의 값을 나타내었다. 본 명세서의 실시예에 따르면, BAZ 함량이 증가함에 따라, R-O 상의 구조의 비율이 감소하는 것을 확인할 수 있었다.

[0393] 본 명세서의 실시예에 따르면, BAZ 함량이 0.00인 경우와 비교하여 BAZ 함량이 0.01 및 0.02로 증가하는 경우, 배향 전후의 압전 전하 상수의 비율(d_{33}^T/d_{33}^{UT})은 증가하는 경향을 보였다. 예를 들면, 배향 전후의 압전 전하 상수의 비율(d_{33}^T/d_{33}^{UT})은 BAZ 함량이 0.02인 경우 100이상의 가장 높은 값을 가짐을 확인할 수 있었다. 그러나, BAZ 함량이 0.03 및 0.04로 증가할수록, 배향 전후의 압전 전하 상수의 비율(d_{33}^T/d_{33}^{UT})은 급격하게 감소하였다.

[0394] 본 명세서의 실시예는 BAZ 함량이 0.02인 경우 우수한 압전 특성을 가짐을 확인할 수 있었다. 그리고, 본 명세서의 실시예는 결정 구조 내 R-O 상의 구조의 비율이 80%이상인 경우, 우수한 압전 특성을 가짐을 확인할 수 있었다. 이에 따라, 본 명세서의 실시예는 BAZ 함량이 0.02인 경우, 높은 압전 특성 및 높은 압전 전하 상수(d_{33})를 갖는 최적의 모체 조성임을 확인할 수 있었다.

[0395] 본 명세서의 실시예에 따르면, 압전 재료 조성물은 배향 입자 성장법(또는 결정 배향 성장, TGG) 공정을 사용한 경우, R-O 구조에서 효과적이며, 예를 들면, 정방정계의 부피 분율이 20% 정도 포함되었을 때 가장 우수한 압전 전하 상수를 가짐을 확인할 수 있었다. (001)방향으로의 분극 방향을 가지는 정방정계의 부피 분율이 20%가 초과하는 경우, 압전 전하 상수(d_{33})가 감소함을 확인할 수 있었다.

[0396] 또한, 본 명세서의 실시예에 따른 압전 재료 조성물의 압전 전하 상수(d_{33})는 결정 배향 성장 공정을 수행하지 않은 샘플(또는 non-TGG)과 비교하여 결정 배향 성장 공정을 수행한 샘플(또는 TGG)에서 보다 높게 나타남을 확인할 수 있었다.

[0397] 본 명세서의 실시예는 결정 배향 공정(TGG; Reactive Templated Grain Growth)을 수행함으로써, 압전 특성을 향상시킬 수 있음을 확인할 수 있었다.

[0398] 도 48a 내지 도 48d는 상(phase)의 종류에 따른 방위를 나타내는 모식도이다. 도 48a는 능면체(Rhombohedral, R) 구조의 (001) 방향의 분극 방위를 나타낸 것이고, 도 48b는 사방정계(Orthorhombic, O) 구조의 (001) 방향의 분극 방위를 나타낸 것이고, 도 48c는 정방정계(Tetragonal, T) 구조의 (001) 방향의 분극 방위를 나타낸 것이고, 도 48d는 능면체, 사방정계, 정방정계 3상 구조의 (001) 방향의 혼합 분극 방위를 나타낸 것이다.

[0399] 도 48a를 참조하면, 능면체(R) 상의 R의 분극 방위는 (111) 방향이다. 예를 들면, 결정립이 (001) 방향으로 배향 성장되더라도 결정립을 이루는 단위정은 능면체(R) 상이므로 R의 분극 방향은 (111)을 유지하고, 격자의 꼭지점 방향으로 R의 분극이 정렬하게 된다. 이 경우, 정렬 가능한 방향은 4개 방향이며, 4개 방향의 R의 분극들은 열역학적으로 동등한 자유에너지를 가진다.

[0400] 도 48b를 참조하면, 사방정계(O) 상의 O의 분극 방위는 (110) 방향이다. 예를 들면, 결정립이 (001) 방향으로 배향 성장되더라도 결정립을 이루는 단위정은 O상이므로 O의 분극 방향은 (110)을 유지하고, 격자의 모서리 방향으로 O분극이 정렬하게 된다. 이 경우, 정렬 가능한 방향은 4개 방향이며, 4개 방향의 O의 분극들은 열역학적

으로 동등한 자유에너지를 가진다.

- [0401] 도 48c를 참조하면, 정방정계(T) 상의 T의 분극 방위는 (001) 방향이다. 예를 들면, 결정립이 (001)방향으로 배향 성장되더라도 결정립을 이루는 단위정은 T상이므로 T의 분극 방향은 (001)을 유지하고, 격자의 성장방향과 동일한 방향으로 T의 분극이 정렬하게 된다. 이 경우, 정렬 가능한 방향은 1개 방향이며, 본 명세서의 실시예에 따른 non-RTGG와 동일한 정렬 방향을 갖는다. 따라서, T상의 파괴 분율이 증가하면 TGG의 효과를 보기 어려울 수 있다.
- [0402] 도 48d를 참조하면, 분극 방위는 능면체, 사방정계, 및 정방정계 3상 구조의 모든 상이 공존할 때의 분극 방향을 나타낸다.
- [0403] 도 49는 본 명세서의 실시예에 따른 non-TGG 조성물 및 TGG 조성물의 에너지 하베스터(energy harvester, EH)의 콤솔(comsol) 구동 시뮬레이션 결과를 나타낸 도면이다. 도 49는 캔틸레버(cantilever) 형태의 에너지 하베스터 구조를 시뮬레이션 한 데이터이다. 도 49에서, 1.4에 가까울수록 붉은색을 나타내며, 0에 가까울수록 청색을 띤다. 붉은색은 클램프(clamped)된 영역이며, 클램프(clamped)된 영역의 가속력은 1G이다. 예를 들면, 클램프(clamped)된 영역에 1G 가속력이 적용되었을 때 해당 하베스터에서 팁(tip) 변위량이 가장 큰 공진 주파수(@132Hz)에서 시뮬레이션 되었다. 즉, 132Hz, 1G 조건으로 시뮬레이션되었을 때 에너지 하베스터의 응력을 시뮬레이션한 결과이다.
- [0404] 도 49를 참조하면, 본 명세서의 실시예에 따른 에너지 하베스터는 압전 소자에 응력이 걸리고 있으며, 캔틸레버 팁 부분에는 응력이 걸리지 않는 것을 확인할 수 있다. 압전 소자는 도면의 정사각형 부분이며, 캔틸레버 팁 부분은 클램프로 구속되지 않은 에너지 하베스터의 끝단부일 수 있다.
- [0405] 도 50은 본 명세서의 실시예에 따른 non-TGG 조성물 및 TGG 조성물의 에너지 하베스터(energy harvester, EH)의 주파수 대 출력 전압 그래프를 나타낸 도면이다. 도 51은 본 명세서의 실시예에 따른 non-TGG 조성물 및 TGG 조성물의 에너지 하베스터(energy harvester, EH)의 부하 저항 대 출력 전압 그래프를 나타낸 도면이다. 도 52는 본 명세서의 실시예에 따른 non-TGG 조성물 및 TGG 조성물의 에너지 하베스터(energy harvester, EH)의 부하 저항 대 출력 전류 그래프를 나타낸 도면이다. 도 53은 본 명세서의 실시예에 따른 non-TGG 조성물 및 TGG 조성물의 에너지 하베스터(energy harvester, EH)의 부하 저항 대 출력 전력 그래프를 나타낸 도면이다. 도 50 내지 도 53에서 점선은 non-TGG 조성물의 측정 값을 나타낸 것이고, 실선은 TGG 조성물의 측정 값을 나타낸 것이다. 도 50 내지 도 53에서 각 샘플은 도 27a 및 도 27b와 동일하게 준비되었고, BAZ 함량은 0.02로 설정되었다. 도 50 내지 도 53에서 굵은 실선은 TGG 조성물에 대한 그래프고, 얇은 실선은 non-TGG 조성물에 대한 그래프이다.
- [0406] 도 50을 참조하면, 본 명세서의 실시예에 따른 non-TGG 조성물의 에너지 하베스터(energy harvester, EH)는 134Hz에서 17V_{rms}의 출력 전압을 나타내고, TGG 조성물의 에너지 하베스터(energy harvester, EH)는 131Hz에서 22V_{rms}의 출력 전압을 나타내는 것을 알 수 있다. 예를 들면, TGG 및 non-TGG 샘플에서 공진주파수의 미미한 차이(~3Hz)가 발생한 원인은 실험실 환경에서 제작되어 완벽하게 동일한 에너지 하베스터 구조로 제작되지 않았을 가능성 때문일 수 있다. 다른 예로, TGG 샘플이 non-TGG 샘플보다 경도가 낮기 때문일 수 있다.
- [0407] 도 51을 참조하면, 본 명세서의 실시예에 따른 non-TGG 조성물 및 TGG 조성물로 제조된 에너지 하베스터(energy harvester, EH) 각각의 출력 전압은 부하 저항이 증가함에 따라 증가하는 경향을 보였다. 예를 들면, 출력 전압은 200Hz의 비공진 주파수에서 측정되었다. 예를 들면, TGG 조성물로 제조된 에너지 하베스터(energy harvester, EH) 각각의 출력 전압은 non-TGG 조성물로 제조된 에너지 하베스터(energy harvester, EH) 각각의 출력 전압보다 큰 값을 나타내었다. 예를 들면, 본 명세서의 실시예에 따른 non-TGG 조성물 및 TGG 조성물로 제조된 에너지 하베스터(energy harvester, EH) 각각의 출력 전압은 10kΩ에서 급격하게 증가하였다.
- [0408] 도 52를 참조하면, 본 명세서의 실시예에 따른 non-TGG 조성물 및 TGG 조성물로 제조된 에너지 하베스터(energy harvester, EH) 각각의 출력 전류는 10Ω 내지 30kΩ의 범위에서 150 μA이상의 높은 값을 나타냈으며, 30kΩ 이후 급격하게 감소하였다. 예를 들면, TGG 조성물로 제조된 에너지 하베스터(energy harvester, EH) 각각의 출력 전류는 non-TGG 조성물로 제조된 에너지 하베스터(energy harvester, EH)의 출력 전류보다 큰 값을 나타내었다.
- [0409] 도 53을 참조하면, 본 명세서의 실시예에 따른 non-TGG 조성물 및 TGG 조성물로 제조된 에너지 하베스터(energy harvester, EH) 각각의 출력 전력은 100kΩ에서 각각 1.9mW 및 1.1mW의 값을 나타내었다. 예를 들면, TGG 조성물로 제조된 에너지 하베스터(energy harvester, EH)의 출력 전력은 non-TGG 조성물로 제조된 에너지 하베스터(energy harvester, EH)의 출력 전력보다 큰 값을 나타내었다.

- [0410] 도 54는 본 명세서의 실시예에 따른 에너지 하베스터(energy harvester, EH) 및 비교예에 따른 하베스터(energy harvester, EH) 각각의 출력 전력을 나타낸 도면이다. 도 54에서 본 명세서의 실시예에 따른 에너지 하베스터(energy harvester, EH)는 도 27b와 동일하게 준비되었고, TGG 조성물이 이용되었으며, BAZ 함량은 0.02로 설정되었다. 도 54에서 비교예 1 내지 8(#1 내지 #8)은 Mn-KNN(#4), CuO-KNN(#1), CuO-BCTZ(#2), BCSTZ(#3), CT-KNN-LS(#5), Mn-PZT-PZN(#8), PZT-PZN(#6), PZT-5H(#7) 등의 조성물을 포함하는 에너지 하베스터들이 이용되었다. 예를 들면, Mn-KNN(#4) 샘플은 Mn이 첨가된 (K, Na)NbO₃ (또는 KNN) 압전 소자를 포함하고, CuO-KNN 샘플은 CuO가 첨가된 (K, Na)NbO₃ (또는 KNN) 압전 소자를 포함할 수 있다. 예를 들면, CuO-BCTZ 샘플은 CuO가 첨가된 (Ba, Ca)(Ti, Zr)O₃ (또는 BCTZ) 세라믹이고, BCSTZ 샘플은 (Ba, Ca, Sr)(Ti, Zr)O₃ 압전 소자를 포함하고, CT-KNN-LS 샘플은 CaTiO₃가 첨가된 (K, Na)NbO₃-LiSbO₃ (또는 KNN-LS) 압전 소자를 포함할 수 있다. 예를 들면, Mn-PZT-PZN 샘플은 Mn이 첨가된 Pb(Zr, Ti)O₃-Pb(ZnNb)O₃ (또는 PZT-PZN) 압전 소자를 포함하고, PZT-PZN 샘플은 Pb(Zr, Ti)O₃-Pb(ZnNb)O₃ (또는 PZT-PZN)인 압전 소자를 포함할 수 있다. 예를 들면, PZT-5H(Navy Type-VI) 샘플은 Pb(Zr, Ti)O₃ (또는 PZT)를 기반으로 하는 미해군 규격에 따른 압전 소자를 포함할 수 있다.
- [0411] 도 54를 참조하면, 본 명세서의 실시예에 따른 에너지 하베스터(Exp. 1)의 출력 전력은 비교예인 Mn-KNN(#4), CuO-KNN(#1), CuO-BCTZ(#2), BCSTZ(#3), CT-KNN-LS(#5), Mn-PZT-PZN(#8), PZT-PZN(#6) 조성물을 포함하는 에너지 하베스터(EH) 각각의 출력 전력보다 높게 나타났다. 또한, 본 명세서의 실시예에 따른 에너지 하베스터((Exp. 1)의 출력 전력은 비교예 중 비납계 재료인 Mn-KNN(#4), CuO-KNN(#1), CuO-BCTZ(#2), BCSTZ(#3), CT-KNN-LS(#5) 조성물을 포함하는 에너지 하베스터 각각의 출력 전력보다 높게 나타났다. 이에 따라, 비납계 재료들 중 본 명세서의 실시예에 따른 압전 재료 조성물이 가장 우수한 하베스팅 출력(harvesting output power)을 가짐을 확인할 수 있었다.
- [0412] 또한, 비납계 재료로 구성된 본 명세서의 실시예에 따른 에너지 하베스터(Exp. 1)의 출력 전력은 납을 포함하는 Mn-PZT-PZN(#8), PZT-PZN(#6) 조성물로 제조된 에너지 하베스터(EH)의 출력 전력보다 높게 나타났다. 이에 따라, 본 명세서의 실시예에 따른 압전 재료 조성물은 납을 포함하는 Mn-PZT-PZN(#8), PZT-PZN(#6) 조성물보다 우수한 하베스팅 출력(harvesting output power)을 가짐을 확인할 수 있었다.
- [0413] 하기의 표 1은 본 명세서의 실시예에 따른 에너지 하베스터(Exp. 1) 및 비교예들에 따른 에너지 하베스터(#1 내지 #8) 각각의 에너지 하베스팅 성능 지수($d \cdot g(10^{-12} \cdot m^2/N)$), 전기기계결합계수(k_p , Electromechanical Coupling Factor), 및 공진 주파수(f_r , off-resonance frequency)를 나타내는 표이다.

표 1

[0414]

Materials			$d_{33} \times g_{33}(10^{-12} m^2/N)$	K_p	f_r
Lead-free	Experimental example	TGG KNN-BZ-BAZ	29.5	0.64	130
	Example 1	CuO-KNN	4.9	0.38	93
	Example 2	CuO-BCTZ	~4.2	-	90
	Example 3	BCSTZ	8.6	0.56	30
	Example 4	Mn-KNN	-	0.37	90
	Example 5	CT-KNN-LS	-	-	90-110
PZT-based	Example 6	PZT-PZN	25.2	~0.65	255-266
	Example 7	PZT-5H	20.5	~0.65	92
	Example 8	Mn-PZT-PZN	-	-	100

[0415]

표 1을 참조하면, 비납계 재료 중 본 명세서의 실시예에 따른 TGG 조성물인 KNN-BZ-BAZ($x=0.02$) 조성물의 에너지 하베스팅 성능 지수($d \cdot g(10^{-12} \cdot m^2/N)$)가 가장 높은 것을 확인할 수 있었다. 이에 따라, 본 명세서의 실시예에 따른 에너지 하베스터는 다른 유사한 구조와 공진 주파수를 갖는 비납계 에너지 하베스터들과 비교했을 때 가장 우수한 하베스팅 출력(harvesting output power)을 가짐을 확인할 수 있었다. 도 55는 본 명세서의 실시예에 따른 에너지 하베스터(energy harvester, EH)를 나타낸 도면이다. 도 56은 도 55의 에너지 하베스터(energy harvester, EH)가 지그(zig)에 장착된 것을 나타낸 도면이다.

- [0416] 도 55 및 도 56을 참조하면, 본 명세서의 실시예에 따른 에너지 하베스터(600)는 킨틸레버형으로 준비되었다. 에너지 하베스터(600)는 플레이트(610) 및 압전 소자(630)를 포함할 수 있다. 플레이트(610)는 니켈(Ni), SUS(Stainless Steel) 등의 금속 플레이트 일 수 있으나, 본 명세서의 실시예들은 이에 한정되지 않는다. 예를 들면, 플레이트(610)의 제1 방향(또는 X축 방향) 길이, 제2 방향(또는 Y축 방향) 길이 및 두께는 각각 60mm, 15mm, 0.4mm로 준비될 수 있다.
- [0417] 플레이트(610)의 일면에는 압전 소자(630)가 구성될 수 있다. 압전 소자(630)는 식 1로 표현되는 non-TGG 조성물로 구성될 수 있다. 압전 소자(630)는 플레이트(610)의 상면에 접착될 수 있다. 예를 들면, 압전 소자(630)의 제1 방향(또는 X축 방향) 길이, 제2 방향(또는 Y축 방향) 길이 및 두께는 각각 15mm, 15mm 및 0.4mm로 준비될 수 있다. 도 55 및 도 56에서 점선 및 실선은 에너지 하베스터(600)의 압전 특성을 평가하기 위해 연결된 전선들일 수 있다.
- [0418] 에너지 하베스터(600)는 지그(900)에 결합될 수 있다. 이를 위해, 플레이트(610)의 일단에는 지그(900)에 용이하게 결합되기 위한 적어도 하나 이상의 홀(H1)이 구성될 수 있다. 지그(900)에 결합된 에너지 하베스터(600)를 이용하여 압전 소자(630)의 다양한 특성을 측정할 수 있다.
- [0419] 도 57은 본 명세서의 실시예에 따른 TGG 조성물로 준비된 적층 액추에이터의 파단면을 나타낸 이미지이다. 도 57에서, 두꺼운 부분은 압전 소자층이고 얇은 부분은 전극층이다.
- [0420] 도 57을 참조하면, 본 명세서의 TGG 조성물로 준비된 적층 액추에이터에서, 전극층과 압전 소자층의 연속적인 계면 이미지는 전극층이 압전 소자층으로 확산되거나 압전 소자층의 구성 요소가 전극층으로 확산되지 않았다는 것을 보여준다. 이에 따라, 본 명세서의 실시예에 따른 TGG 조성물은 적층 액추에이터에 적용할 수 있다.
- [0421] 도 58은 본 명세서의 실시예에 따른 non-TGG 조성물 및 TGG 조성물로 준비된 적층 액추에이터(multi layered actuator, MLA)의 콤솔(comsol) 구동 시뮬레이션 결과를 나타낸 도면이다. 도 58에서, 가속도(acceleration)가 600ms^{-2} 에 가까울수록 붉은색을 나타내며, 0ms^{-2} 에 가까울수록 녹색을 나타내며, -600ms^{-2} 에 가까울수록 청색을 나타낸다. 붉은색은 클램프드(clamped)된 영역이며, 클램프드(clamped)된 영역의 가속력은 1G이다. 도 58에서, 액추에이터 구조의 공진 주파수는 60Hz로 시뮬레이션되었다.
- [0422] 도 58을 참조하면, non-TGG 조성물 및 TGG 조성물로 준비된 적층 액추에이터(multi layered actuator, MLA)의 콤솔(comsol) 구동 시뮬레이션 결과, 지그(zig)에서 멀어질수록 적층 액추에이터에 가속도가 커지는 것을 확인할 수 있다. 예를 들면, 입력신호 60Hz에서, peak to peak에서 50V의 sine wave 신호를 인가하였을 경우, TGG 샘플 및 non-TGG 샘플에서 액추에이터 팁(tip)의 가속도 변위량은 각각 4.4mm 및 3.3mm로 시뮬레이션되었다. 이에 따라, non-TGG 샘플보다 TGG 샘플에서 가속도 변위량이 더 큼을 확인할 수 있다.
- [0423] 또한, 본 명세서의 실시예에 따르면, 액추에이터의 팁(tip)에서 가속도가 크고, 전단변형 등의 원하지 않는 변형 없이 z축으로만 액추에이터 팁(tip) 변형이 일어나는 것을 확인할 수 있다.
- [0424] 도 59는 본 명세서의 실시예에 따른 non-TGG 조성물 및 TGG 조성물로 준비된 적층 액추에이터(multi layered actuator, MLA)의 주파수(frequency) 대 가속도(acceleration) 그래프를 나타낸 도면이다. 도 59에서 가는 실선은 non-TGG 조성물로 준비된 샘플의 측정 값을 나타낸 것이고, 굵은 실선은 TGG 조성물로 준비된 샘플의 측정 값을 나타낸 것이다. 각 액추에이터의 샘플의 조성은 도 27a 및 도 27b와 동일하게 준비되었고, BAZ 함량은 0.02로 설정되었다. 측정은 액추에이터의 끝 부분에서 이루어졌다.
- [0425] 도 59를 참조하면, 본 명세서의 실시예에 따른 non-TGG 조성물 및 TGG 조성물로 준비된 적층 액추에이터(multi layered actuator, MLA)는 55Hz 내지 60Hz 범위에서 가장 높은 가속도를 나타내었다. 예를 들면, 본 명세서의 실시예에 따른 non-TGG 조성물로 준비된 적층 액추에이터는 약 59.5Hz에서 400m/s^2 이상의 가속도를 나타내었다. 예를 들면, 본 명세서의 실시예에 따른 TGG 조성물로 준비된 적층 액추에이터는 약 56.8Hz에서 500m/s^2 이상의 가속도를 나타내었다. 본 명세서의 실시예에 따르면, 55Hz 내지 60Hz 범위에서 가속도는 TGG 조성물로 준비된 적층 액추에이터가 non-TGG 조성물로 준비된 적층 액추에이터보다 약 100m/s^2 높은 값을 나타내었다. 이에 따라, TGG 조성물로 제작된 적층 액추에이터는 non-TGG 조성물로 제작된 적층 액추에이터보다 더 높은 액추에이터 가속도를 가질 수 있다.
- [0426] 도 60은 본 명세서의 실시예에 따른 non-TGG 조성물 및 TGG 조성물로 준비된 적층 액추에이터(multi layered actuator, MLA)의 변위(displacement) 그래프를 나타낸 도면이다. 도 60에서 가는 실선은 non-TGG 조성물로 준

비된 샘플의 측정 값을 나타낸 것이고, 굵은 실선은 TGG 조성물로 준비된 샘플의 측정 값을 나타낸 것이다. 액추에이터의 샘플 각각의 조성은 도 27a 및 도 27b와 동일하게 준비되었고, BAZ 함량은 0.02로 설정되었다. 도 60은 액추에이터의 샘플 각각에 25V의 전압을 인가했을 때의 변위(Displacement)를 나타내는 그래프이다.

[0427] 도 60을 참조하면, TGG 조성물로 준비된 액추에이터의 샘플에 25V 전압 인가했을 때의 변위(Displacement)는 non-TGG 조성물로 준비된 액추에이터 샘플에 25V 전압 인가했을 때의 변위(Displacement)보다 넓은 변위 폭을 가짐을 확인할 수 있었다.

[0428] 도 61은 본 명세서의 실시예에 따른 non-TGG 조성물 및 TGG 조성물로 준비된 적층 액추에이터(multi layered actuator, MLA)의 전압에 따른 가속도(acceleration)의 변화를 나타낸 도면이다. 도 61에서 가는 실선은 non-TGG 조성물로 준비된 샘플의 측정 값을 나타낸 것이고, 굵은 실선은 TGG 조성물로 준비된 샘플의 측정 값을 나타낸 것이다. 각 액추에이터의 샘플의 조성은 도 27a 및 도 27b와 동일하게 준비되었고, BAZ 함량은 0.02로 설정되었다.

[0429] 도 61을 참조하면, 본 명세서의 실시예에 따른 non-TGG 조성물 및 TGG 조성물로 준비된 적층 액추에이터(multi layered actuator, MLA) 각각의 가속도는 전압이 증가함에 따라 증가했다. 예를 들면, 동일한 전압에서, TGG 조성물로 준비된 적층 액추에이터의 가속도는 non-TGG 조성물로 준비된 적층 액추에이터의 가속도보다 크게 나타났다. 예를 들면, 전압이 증가함에 따라, TGG 조성물로 준비된 적층 액추에이터의 가속도의 증가율은 non-TGG 조성물로 준비된 적층 액추에이터의 가속도의 증가율 보다 크게 나타났다. 예를 들면, 25V의 전압에서, TGG 조성물로 준비된 적층 액추에이터의 가속도는 약 500m/s^2 이며, non-TGG 조성물로 준비된 적층 액추에이터의 가속도는 약 400m/s^2 의 값을 나타내었다. 이에 따라, 전압의 증가에 따른 가속도는 TGG 조성물로 준비된 적층 액추에이터가 non-TGG 조성물로 준비된 적층 액추에이터보다 높은 값을 나타냄을 알 수 있었다. TGG 조성물로 제작된 적층 액추에이터는 non-TGG 조성물로 제작된 적층 액추에이터보다 모든 전압에 대해서 더 높은 액추에이팅 가속도를 가질 수 있다.

[0430] 도 62는 본 명세서의 실시예에 따른 non-TGG 조성물 및 TGG 조성물로 준비된 적층 액추에이터(multi layered actuator, MLA)의 전압에 따른 변위(displacement)의 변화를 나타내는 도면이다. 도 62에서 가는 실선은 non-TGG 조성물로 준비된 샘플의 측정 값을 나타낸 것이고, 굵은 실선은 TGG 조성물로 준비된 샘플의 측정 값을 나타낸 것이다. 각 액추에이터의 샘플의 조성은 도 27a 및 도 27b와 동일하게 준비되었고, BAZ 함량은 0.02로 설정되었다.

[0431] 도 62를 참조하면, 본 명세서의 실시예에 따른 non-TGG 조성물 및 TGG 조성물로 준비된 적층 액추에이터(multi layered actuator, MLA) 각각의 변위는 전압이 증가함에 따라 증가했다. 예를 들면, 동일한 전압에서, TGG 조성물로 준비된 적층 액추에이터의 변위는 non-TGG 조성물로 준비된 적층 액추에이터의 변위보다 크게 나타났다. 예를 들면, 전압이 증가함에 따라, TGG 조성물로 준비된 적층 액추에이터의 변위의 증가율은 non-TGG 조성물로 준비된 적층 액추에이터의 변위의 증가율보다 크게 나타났다. 예를 들면, 25V의 전압에서, TGG 조성물로 준비된 적층 액추에이터의 변위는 약 $4000\mu\text{m}$ 이며, non-TGG 조성물로 준비된 적층 액추에이터의 변위는 $3000\mu\text{m}$ 의 값을 나타내었다. 이에 따라, 전압의 증가에 따른 변위는 TGG 조성물로 준비된 적층 액추에이터가 non-TGG 조성물로 준비된 적층 액추에이터보다 높은 값을 나타냄을 알 수 있었다.

[0432] 이에 따라, TGG 조성물로 제작된 적층 액추에이터는 non-TGG 조성물로 제작된 적층 액추에이터보다 모든 전압에 대해서 더 높은 액추에이팅 변위를 가질 수 있다.

[0433] 도 63a 및 도 63b는 본 명세서의 실시예에 따른 non-TGG 조성물 및 TGG 조성물로 준비된 적층 액추에이터(multi layered actuator, MLA) 및 비교예에 따른 적층 액추에이터(multi layered actuator, MLA) 각각의 가속도 및 변위를 나타낸 도면이다. 도 63a 및 63b에서 본 명세서의 실시예에 따른 적층 액추에이터는 도 27b와 동일하게 준비되었고, TGG 조성물이 이용되었으며, BAZ 함량은 0.02로 설정되었다. 도 63a 및 63b에서 비교예들(#1 내지 #7)은 CLNKG-SZ(#1), KNLNS-CSZ(#2), PZT-PZNN(#3), PZT-5H(#4, #5, #6) 및 PZT-5A(#7) 등의 조성물을 포함하는 적층 액추에이터로 구성되었다. 예를 들면, CLNKG-SZ 샘플은 CuO 가 첨가된 $(\text{Li}, \text{Na}, \text{K})(\text{Nb}, \text{Sb})\text{O}_3\text{-CaZrO}_3$ 압전 소자를 포함하고, KNLNS-CSZ 샘플은 CuO 가 첨가된 $(\text{K}, \text{Na}, \text{Li})(\text{Nb}, \text{Sb})\text{O}_3\text{-(Ca, Sr)ZrO}_3$ 압전 소자를 포함할 수 있다. PZT-PZNN 샘플은 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Zn}, \text{Ni}, \text{Nb})\text{O}_3$ (또는 PZT-PZNN)인 압전 소자를 포함할 수 있다. 예를 들면, PZT-5H(Navy Type-VI)샘플 및 PZT-5A 샘플은 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ (또는 PZT)를 기반으로하는 미해군 규격에 따른 압전 소자를 포함할 수 있다.

[0434] 도 63a를 참조하면, 본 명세서의 실시예에 따른 적층 액추에이터(Exp. 1)의 가속도는 비교예인 CLNKNG-SZ(#1), KNLNS-CSZ(#2), PZT-PZNN(#3), PZT-5H(#1, #5, #6) 및 PZT-5A(#7) 등의 조성물을 포함하는 적층 액추에이터보다 높게 나타났다. 예를 들면, 본 명세서의 실시예에 따른 적층 액추에이터(Exp. 1)의 가속도는 비납계 조성물인 CLNKNG-SZ(#1) 및 KNLNS-CSZ(#2)를 포함하는 적층 액추에이터의 가속도보다 높게 나타났다. 예를 들면, 본 명세서의 실시예에 따른 적층 액추에이터의 가속도는 PZT계 조성물을 포함하는 적층 액추에이터(#3 내지 #7)의 가속도와 비교하여 1.5 내지 4배 이상의 현저하게 높은 가속도를 나타내었다. 이에 따라, 본 명세서의 실시예에 따른 적층 액추에이터는 납을 포함하지 않으면서 높은 가속도를 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 본 명세서의 액추에이터는 비교예들에 따른 액추에이터와 비교하여, 가장 낮은 입력 신호를 입력했음에도 불구하고 액추에이팅 특성(가속도 또는 변위)이 가장 높게 측정되었다. 본 명세서의 실시예에 따른 액추에이터는 압전 특성이 가장 크기 때문에 액추에이팅 특성(가속도 및 변위량)이 가장 우수하게 측정됨을 확인할 수 있었다.

[0435] 도 63b를 참조하면, 본 명세서의 실시예에 따른 적층 액추에이터의 변위는 비교예인 CLNKNG-SZ(#1), KNLNS-CSZ(#2), PZT-PZNN(#3), PZT-5H(#1, #5, #6) 및 PZT-5A(#7) 등의 조성물을 포함하는 적층 액추에이터보다 높게 나타났다. 예를 들면, 본 명세서의 실시예에 따른 적층 액추에이터의 변위는 비납계 조성물인 CLNKNG-SZ(#1) 및 KNLNS-CSZ(#2)를 포함하는 적층 액추에이터의 가속도보다 높게 나타났다. 예를 들면, 본 명세서의 실시예에 따른 적층 액추에이터의 변위는 PZT계 조성물을 포함하는 적층 액추에이터(#3 내지 #7)의 가속도와 비교하여 최대 4배의 현저하게 높은 변위를 나타내었다. 이에 따라, 본 명세서의 실시예에 따른 적층 액추에이터는 납을 포함하지 않으면서 높은 변위를 나타냄을 확인할 수 있었다.

[0436] 하기의 표 2는 본 명세서의 실시예에 따른 액추에이터 및 비교예에 따른 액추에이터 각각의 적층 수, 공진 주파수(f_r , off-resonance frequency), 치수(Dimension), 및 전기장(electric field)를 나타내는 표이다.

표 2

[0437]

Materials			Number of layer	f_r (Hz)	Demension (mm)	Electric field (V/mm)
Lead-free	Experimental example(Exp. 1)	TGG KNNS-BZ-BAZ	5	57	28*6*0.52	0.25
	Example #1	CLNKNS-CZ	5	58.5	27.1*5.8*0.5	0.25
	Example #2	KNLNS-CSZ	5	57	28*6*0.52	0.25
PZT-based	Example #3	PZT-PZNN	5	57	27.1*5.8*0.5	0.25
	Example #4	PZT-5H	1	65	60*20*0.2	0.8
	Example #5	PZT-5H	2	58	60*20*0.4	0.8
	Example #6	PZT-5H	2	88	63.5*31.8*0.38	0.3
	Example #7	PZT-5A	2	68	63.5*31.8*0.38	0.45

[0438] 표 2를 참조하면, 비납계 재료 중 본 명세서의 실시예에 따른 TGG 조성물인 KNNS-BZ-BAZ($x=0.02$) 조성물의 액추에이터 특성이 가장 높은 것을 확인할 수 있었다. 이에 따라, 본 명세서의 실시예에 따른 TGG 조성물을 포함하는 액추에이터는 다른 유사한 구조와 공진주파수를 갖는 비납계 액추에이터들과 비교했을 때 가장 우수한 가속도 및 변위 특성을 나타냄을 확인할 수 있었다.

[0439] 도 64는 본 명세서의 실시예에 따른 non-TGG 조성물 및 TGG 조성물로 준비된 적층 액추에이터(multi layered actuator, MLA)를 나타낸 도면이다. 도 65는 본 명세서의 실시예에 따른 non-TGG 조성물 및 TGG 조성물로 준비된 적층 액추에이터(multi layered actuator, MLA)가 지그(zig)에 장착된 것을 나타낸 도면이다.

[0440] 도 64 및 도 65를 참조하면, 본 명세서의 실시예에 따른 적층 액추에이터(700)는 플레이트(710) 및 압전 소자(730)를 포함할 수 있다. 플레이트(710)는 니켈, SUS 등의 금속 플레이트 등일 수 있다. 예를 들면, 플레이트(710)의 제1 방향(또는 X축 방향) 길이, 제2 방향(또는 Y축 방향) 길이 및 두께는 각각 80mm, 8mm 및 0.3mm로 준비될 수 있다.

[0441] 플레이트(710)의 일면에는 압전 소자(730)가 구성될 수 있다. 압전 소자(730)는 식 2로 표현되는 TGG 조성물로 구성될 수 있다. 압전 소자(730)는 플레이트(710)의 상면에 접촉될 수 있다. 예를 들면, 압전 소자(730)의 제1 방향(또는 X축 방향) 길이, 제2 방향(또는 Y축 방향) 길이 및 두께는 각각 28mm, 6mm 및 0.52mm로 준비될 수 있다.

- [0442] 액추에이터(700)는 지그(900)에 결합될 수 있다. 이를 위해, 플레이트(710)의 일단에는 지그(900)에 용이하게 결합되기 위한 적어도 하나 이상의 홀이 구성될 수 있다. 지그(900)에 결합된 액추에이터(700)를 이용하여 압전 소자(730)의 다양한 압전 특성을 측정할 수 있다.
- [0443] 도 66은 본 명세서의 실시예에 따른 TGG 조성물로 준비된 적층 액추에이터의 파단면을 나타낸 도면이다. 도 67a 내지 도 67i는 본 명세서의 실시예에 따른 TGG 조성물로 준비된 적층 액추에이터의 EDS(Energy Dispersive Spectrometer) 분석 데이터를 나타낸 도면이다. 도 67a 내지 도 67i에서 도 66에 도시된 적층 액추에이터의 파단면의 원소를 분석한 것이다.
- [0444] 본 명세서의 발명자들은 적층 액추에이터 제작에 사용된 전극과 본 명세서의 화학식 2에 따른 TGG 압전 조성물 간의 확산 반응 여부를 확인하기 위하여, EDS 분석을 수행하였다.
- [0445] 도 66에서, 이미지 중간에 흰색 세로선은 원소분석(EDS)을 위한 가이드 선이다. 도 66에서, 이미지 중간의 가이드 선을 따라 EDS로 선(line) 원소분석을 진행한 결과가 도 67a 내지 도 67i이다. 도 67a 내지 도 67i에서, x축 거리(distance)는 도 66의 중간의 흰색 가이드선(세로선)의 길이이고, y축은 분석 원소의 검출 강도(counts)이다.
- [0446] 도 67a 내지 도 67i는 본 명세서의 TGG 화학식 2에 따른 KNNS-BZ-BAZ ($x=0.02$)에 포함된 원소들이 적층 액추에이터 제작에 사용된 전극과 확산(Diffusion) 반응을 했는지 여부를 보여준다. 예를 들면, 전극은 은(Ag) 및 팔라듐(Pd)을 포함하며, 은의 함량은 70%이고, 팔라듐의 함량은 30%일 수 있으며, 본 명세서의 실시예들은 이에 한정되지 않는다. 도 65a 내지 도 65i 각각의 왼쪽 영역 및 오른쪽 영역은 압전 소자이고, 중앙 영역은 원소분석을 위한 가이드 선이다. 도 67a 내지 도 67i에서, EDS 분석 목적은 적층 액추에이터의 전극층과 압전 소자층 간 원소의 이동이 없었다는 것을 확인하기 위함이다. 도 67a 내지 도 67i는 각각 Ag, Pd, Na, K, Nb, Sb, Ba, Bi, 및 Zr의 확산 반응 여부를 나타낸다.
- [0447] 도 66 및 도 67a 내지 도 67i를 참조하면, 본 명세서의 실시예에 따른 압전 액추에이터의 파단면에 대한 원소 분석 결과, 전극(Ag-Pd)과 TGG KNNS-BZ-BAZ 조성물 간의 원소 확산이 전혀 없는 것으로 확인되었다. 이에 따라, 본 명세서의 실시예에 따른 TGG 조성물은 적층 액추에이터로 제작되기에 적합한 재료임이 확인 되었다.
- [0448] 도 68은 본 명세서의 실시예에 따른 non-TGG 조성물 및 TGG 조성물의 압전 특성이 현재까지 개발된 조성물보다 우수한 특성을 갖는 것을 보여주는 도면이다.
- [0449] 도 68을 참조하면, 현재까지 압전 소자의 압전 특성을 향상시키려는 연구가 활발하게 진행되고 있으며, 본 명세서의 실시예에 따른 전극과 TGG KNNS-BZ-BAZ 조성물의 경우 805Pc/N의 높은 압전 특성을 나타냄을 확인할 수 있었다.
- [0450] 이에 따라, 본 명세서의 실시예에 따른 압전 조성물은 납을 포함하지 않으면서도 높은 압전 특성을 가지므로, 이를 포함하는 압전 소자 및 표시 장치는 압전 특성이 향상될 수 있으며, 낮은 구동전압에 의해 구동될 수 있다.
- [0451] 또한, 본 명세서의 실시예에 따르면, 압전 재료 조성물의 제조 방법은 단결정 제조 방법과 비교하여 시간 및 비용이 크게 감소되어, 생산성이 크게 향상되는 효과가 있다.
- [0452] 또한, 본 명세서의 실시예에 따르면, 생산성을 향상시킬 수 있으므로, 제조 공정 최적화를 구현할 수 있는 효과가 있다.
- [0453] 또한, 본 명세서의 실시예에 따르면, 압전 재료 조성물이 납(Pb)을 포함하지 않으므로, 생산 규제 물질을 저감하고, 유해 물질 대체를 실현할 수 있어 친환경 압전 재료 조성물을 제공할 수 있는 효과가 있다.
- [0454] 또한, 본 명세서의 실시예에 따르면, 압전 재료 조성물은 에너지 하베스팅 특성과 액추에이팅 특성이 모두 우수하므로, 에너지 하베스터 및 적층 액추에이터 모두에 적용할 수 있다.
- [0455] 또한, 본 명세서의 실시예에 따르면, non-TGG의 공정을 적용할 경우 압전 재료 조성물이 낮은 압전 전하 상수를 갖는 문제점을 해결할 수 있으므로, 높은 압전 전하 상수를 갖는 압전 재료 조성물을 구현할 수 있다.
- [0456] 또한, 본 명세서의 실시예에 따르면, non-TGG의 공정을 적용할 경우 낮은 압전 전하 상수를 개선하기 위해서 TGG 공정을 적용할 수 있으나, TGG 공정을 적용하여도 낮은 압전 전하 상수를 갖는 문제점을 해결할 수 있으므로, 높은 압전 전하 상수를 갖는 압전 재료 조성물을 구현할 수 있다.

- [0457] 또한, 본 명세서의 실시예에 따르면, non-TGG의 공정 및/또는 TGG 공정의 압전 재료 조성물은 R-O-T 3상의 혼합 구조를 구성할 수 있으므로, R-O 2상의 구조보다 높은 압전 전하 상수를 갖는 압전 재료 조성물을 구현할 수 있다.
- [0458] 도 69는 본 명세서의 실시예에 따른 차량용 음향 장치를 나타내는 도면이다.
- [0459] 도 69를 참조하면, 본 명세서의 실시예에 따른 차량용 음향 장치는 음향 장치(500)를 포함할 수 있다. 음향 장치(500)는 차량(800)의 실내 공간(IS) 쪽으로 음향(S)을 출력하도록 차량 내부에 배치되거나 장착될 수 있다.
- [0460] 차량(800)은 내장재(interior material 또는 interior finish material, 850)를 포함할 수 있다. 이하의 설명에서는 설명의 편의를 위해, "내장재(850)"는 "차량 내장재(850)"라 칭한다.
- [0461] 차량 내장재(850)는 차량(800)의 내부를 구성하는 모든 부품을 포함하거나 차량(800)의 실내 공간(IS)에 배치된 모든 부품을 포함할 수 있다. 예를 들면, 차량 내장재(850)는 차량(800)의 인테리어 부재 또는 내부 마감 부재 일 수 있으며, 본 명세서의 실시예들은 이에 한정되지 않는다.
- [0462] 본 명세서의 일 실시예에 따른 차량 내장재(850)는 차량(800)의 내부 또는 실내 공간(IS)에서 차량(800)의 내부 또는 실내 공간(IS)에 노출되도록 구성될 수 있다. 예를 들면, 차량 내장재(850)는 차량(800)의 실내 공간(IS)에 노출된 메인 프레임(또는 차량 몸체), 사이드 프레임(또는 사이드 바디), 도어 프레임(또는 도어 바디), 핸들 프레임(또는 스티어링 허브), 및 좌석 프레임 중 적어도 하나 이상의 일면(또는 내장면)을 덮도록 구성될 수 있다.
- [0463] 본 명세서의 일 실시예에 따른 차량 내장재(850)는 데시 보드, 필러 내장재(또는 필러 트림), 플로어 내장재(또는 플로어 카펫), 루프 내장재(또는 헤드라이너), 도어 내장재(또는 도어 트림), 핸들 내장재(또는 스티어링 커버), 좌석 내장재, 리어 패키지 내장재(또는 뒷좌석 선반), 오버헤드 콘솔(또는 실내 조명 내장재), 리어 뷰 미러, 글러브 박스, 및 선바이저 등을 포함할 수 있으며, 본 명세서의 실시예들은 이에 한정되지 않는다.
- [0464] 본 명세서의 실시예에 따른 차량 내장재(850)는 금속, 목재, 고무, 플라스틱, 유리, 섬유, 천, 종이, 거울, 가죽, 및 카본 중 하나 이상의 재질을 포함할 수 있으며, 본 명세서의 실시예들은 이에 한정되지 않는다. 플라스틱 재질의 차량 내장재(850)는 열가소성 수지 또는 열경화성 수지를 이용한 사출 공정에 의해 구현된 사출물일 수 있으며, 본 명세서의 실시예들은 이에 한정되지 않는다. 섬유 재질의 차량 내장재(850)는 플라스틱 복합 섬유, 탄소 섬유(또는 아라미드 섬유), 및 천연 섬유 중 적어도 하나 이상을 포함할 수 있으며, 본 명세서의 실시예들은 이에 한정되지 않는다. 섬유 재질의 차량 내장재(850)는 직물 시트, 편물 시트, 또는 부직포 등일 수 있으며, 본 명세서의 실시예들은 이에 한정되지 않는다. 예를 들면, 종이는 스피커용 콘지(cone paper)일 수 있다. 예를 들면, 콘지는 펄프 또는 발포 플라스틱 등일 수 있으나, 본 명세서의 실시예들은 이에 한정되지 않는다. 가죽 재질의 차량 내장재(850)는 천연 가죽 또는 인조 가죽을 포함할 수 있으며, 본 명세서의 실시예들은 이에 한정되지 않는다.
- [0465] 본 명세서의 실시예에 따른 차량 내장재(850)는 평면부와 곡면부 중 적어도 하나 이상을 포함할 수 있다. 예를 들면, 차량 내장재(850)는 해당하는 차량 구조물의 구조와 대응되는 구조를 가지거나, 해당하는 차량 구조물의 구조와 다른 구조를 가질 수 있다.
- [0466] 본 명세서의 일 실시예에 따르면, 음향 장치(500)는 차량 내장재(850)에 배치될 수 있다. 음향 장치(500)는 차량 내장재(850)를 진동시켜 차량 내장재(850)의 진동에 따라 음향(S)을 발생시킬 수 있다. 예를 들면, 음향 장치(500)는 차량 내장재(850)를 직접적으로 진동시켜 차량 내장재(850)의 진동에 따라 음향(S)을 발생시킬 수 있다.
- [0467] 예를 들면, 음향 장치(500)는 도 1 내지 도 53의 참조로 설명된 본 명세서의 하나 이상의 실시예에 따른 압전 소자 중 어느 하나로 구성될 수 있다.
- [0468] 예를 들면, 음향 장치(500)는 차량 내장재(850)를 진동시켜 차량(800)의 내부 또는 실내 공간(IS) 쪽으로 음향(S)을 출력하도록 구성될 수 있다. 이를 통해, 차량 내장재(850)를 음향 진동판으로 사용할 수 있다. 차량 내장재(850)는 음향(S)의 출력을 위한 진동판, 음향 진동판, 또는 음향 발생판일 수 있다. 예를 들면, 차량 내장재(850)는 음향 장치(500)보다 큰 크기를 가질 수 있으며, 본 명세서의 실시예들은 이에 한정되지 않는다.
- [0469] 예를 들면, 음향 장치(500)는 데시 보드, 필러 내장재, 플로어 내장재, 루프 내장재, 도어 내장재, 핸들 내장재, 및 좌석 내장재 중 적어도 하나 이상에 배치되거나 리어 패키지 내장재, 오버헤드 콘솔, 리어 뷰 미러,

글러브 박스, 및 선바이저 중 적어도 하나 이상에 배치될 수 있다.

- [0470] 본 명세서의 일 실시예에 따른 음향 장치(500)는 차량 내장재(850)에 배치된 적어도 하나 이상의 음향 장치(500) 중 적어도 하나 이상을 통해 해당하는 차량 내장재(850)를 진동시켜 멀티 채널을 포함하는 실감나는 음향(S) 및/또는 입체 음향을 차량(800)의 실내 공간(IS) 쪽으로 출력할 수 있다.
- [0471] 도 70은 본 명세서의 실시예에 따른 표시 장치의 사시도이다. 도 71은 본 명세서의 실시예에 따른 도 70의 절단선 I-I'를 따라 도시한 단면도이다.
- [0472] 도 70 및 도 71을 참조하면, 본 명세서의 실시예에 따른 장치는 진동 부재(100) 및 압전 소자(200)를 포함할 수 있다.
- [0473] 진동 부재(100)는 영상을 표시할 수 있다. 압전 소자(200)는 진동 부재(100)의 후면(또는 배면)에 배치될 수 있다. 예를 들면, 압전 소자(200)는 진동 부재(100)을 진동시킬 수 있다.
- [0474] 예를 들면, 진동 부재(100)는 압전 소자(200)의 진동에 따라 음향을 출력할 수 있다. 예를 들면, 진동 부재(100)는 진동 대상물, 표시 패널, 진동판, 또는 전면 부재일 수 있으며, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0475] 예를 들면, 진동 부재(100) 또는 진동 대상물은 영상을 표시하는 화소를 갖는 표시 패널, 표시 장치로부터 영상이 투사되는 스크린 패널, 조명 패널, 사이니지 패널, 운송 수단의 내장재, 운송 수단의 유리창, 운송 수단의 외장재, 건물의 천장재, 건물의 내장재, 건물의 유리창, 항공기의 내장재, 항공기의 유리창, 목재, 플라스틱, 유리, 금속, 천, 섬유, 종이, 고무, 가죽, 및 거울 중 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [0476] 이하에서는 진동 부재(100)가 표시 패널(100)인 것으로 설명한다.
- [0477] 표시 패널(100)은 영상, 예를 들면, 전자 영상(electronic image) 또는 디지털 영상(digital image) 또는 정지 영상(still image) 또는 비디오 영상(video image)을 표시할 수 있다. 예를 들면, 표시 패널(100)은 광을 출력하여 영상을 표시할 수 있다. 표시 패널(100)은 액정 표시 패널, 유기 발광 표시 패널, 양자점 발광 표시 패널, 마이크로 발광 다이오드 표시 패널, 및 전기 영동 표시 패널 등과 같은 모든 형태의 표시 패널 또는 곡면형 표시 패널일 수 있다. 표시 패널(100)은 플렉서블 표시 패널일 수 있다. 예를 들면, 표시 패널(100)은 플렉서블 발광 표시 패널, 플렉서블 전기영동 표시 패널, 플렉서블 전자습윤 표시 패널, 플렉서블 마이크로 발광다이오드 표시 패널, 또는 플렉서블 양자점 발광 표시 패널일 수 있으며, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0478] 본 명세서의 실시예에 따른 표시 패널(100)은 복수의 화소의 구동에 따라 영상을 표시하는 표시 영역(AA)을 포함할 수 있다. 또한, 표시 패널(100)은 표시 영역(AA)을 둘러싸는 비표시 영역(IA)을 더 포함할 수 있으나, 본 명세서의 실시예들은 이에 한정되지 않는다.
- [0479] 압전 소자(200)는 표시 패널(100)의 후면에서 표시 패널(100)을 진동시킴으로써 표시 패널(100)의 진동을 기반으로 음향 및/또는 햅틱 피드백을 사용자에게 제공할 수 있다. 압전 소자(200)는 표시 패널(100)을 직접적으로 진동시킬 수 있도록 표시 패널(100)의 후면에 구현될 수 있다.
- [0480] 본 명세서의 실시예로서, 압전 소자(200)는 표시 패널(100)에 표시되는 영상과 동기되는 진동 구동 신호에 따라 진동하여 표시 패널(100)을 진동시킬 수 있다. 다른 실시예로서, 압전 소자(200)는 표시 패널(100) 상에 배치되거나 표시 패널(100)에 내장된 터치 패널(또는 터치 센서층)에 대한 사용자 터치에 동기되는 햅틱 피드백 신호(또는 촉각 피드백 신호)에 따라 진동하여 표시 패널(100)을 진동시킬 수 있다. 이에 따라, 표시 패널(100)은 압전 소자(200)의 진동에 따라 진동하여 음향 및 햅틱 피드백 중 적어도 하나를 사용자(또는 시청자)에게 제공할 수 있다.
- [0481] 본 명세서의 실시예에 따른 압전 소자(200)는 표시 패널(100)의 표시 영역(AA)과 대응되는 크기로 구현될 수 있다. 압전 소자(200)의 크기는 표시 영역(AA)의 크기에 대해 0.9 배 내지 1.1배일 수 있으며, 이에 한정되는 것은 아니다. 예를 들면, 압전 소자(200)의 크기는 표시 영역(AA)의 크기와 동일하거나 작을 수 있다. 예를 들면, 압전 소자(200)의 크기는 표시 패널(100)의 표시 영역(AA)의 크기와 동일하거나 거의 동일한 크기를 가질 수 있으므로, 표시 패널(100)의 대부분 영역을 커버할 수 있고, 압전 소자(200)에서 발생하는 진동이 표시 패널(100)의 전체를 진동시킬 수 있으므로, 음향의 정위감이 높고 사용자의 만족도가 개선될 수 있다. 또한, 표시 패널(100)과 압전 소자(200) 간의 접촉 면적(또는 패널 커버리지(panel coverage))이 증가하여 표시 패널(100)의 진동 영역이 증가할 수 있으므로, 표시 패널(100)의 진동에 따라 발생하는 중저음역대 음향이 개선될 수 있다. 그리고, 대형 표시 장치에 적용되는 압전 소자(200)는 대형(또는 대면적)의 표시 패널(100) 전체를 진동시킬 수 있으므로, 표시 패널(100)의 진동에 따른 음향의 정위감이 더욱 향상되어 향상된 음향 효과를 구현할 수 있다.

따라서, 본 명세서의 실시예에 따른 압전 소자(200)는 표시 패널(100)의 후면에 배치되어 표시 패널(100)을 상하(또는 전후) 방향으로 충분히 진동시킬 수 있으므로, 장치 또는 표시 장치의 전방으로 음향을 출력할 수 있다.

- [0482] 본 명세서의 실시예에 따른 압전 소자(200)는 필름 형태로 구현될 수 있다. 압전 소자(200)가 필름 형태로 구현되므로, 표시 패널(100)보다 얇은 두께를 가질 수 있으므로, 압전 소자(200)의 배치로 인한 표시 장치의 두께 증가가 최소화될 수 있다. 예를 들면, 압전 소자(200)는 표시 패널(100)을 음향 진동판으로 사용할 수 있다, 예를 들면, 압전 소자(200)는 음향 발생 모듈, 음향 발생 장치, 필름 액추에이터, 필름형 압전 복합체 액추에이터, 필름 스피커, 필름형 압전 스피커, 또는 필름형 압전 복합체 스피커 등일 수 있으며, 본 명세서의 실시예들은 이에 한정되지 않는다. 다른 실시예로는, 압전 소자(200)가 표시 패널(100)의 후면에 배치되지 않고, 표시 패널이 아닌 진동 대상물(vibration object)에 적용될 수 있다. 예를 들면, 진동 대상물은 비표시 패널, 목재, 금속, 플라스틱, 유리, 천, 종이, 거울, 섬유, 고무, 가죽, 자동차의 내장재, 자동차의 유리창, 건물의 실내 천장, 건물의 유리창, 항공기의 내장재, 및 항공기의 유리창 등일 수 있으며, 본 명세서의 실시예들은 이에 한정되지 않는다. 예를 들면, 비표시 패널은 발광 다이오드 조명 패널(또는 장치), 유기발광 조명 패널(또는 장치) 또는 무기발광 조명 패널(또는 장치) 등일 수 있으며, 본 명세서의 실시예들은 이에 한정되지 않는다. 이 경우에는 진동판으로 진동 대상물이 적용될 수 있으며, 압전 소자(200)는 진동 대상물을 진동시켜 음향을 출력할 수 있다.
- [0483] 본 명세서의 실시예에 따른 압전 소자(200)는 진동 구조물(230), 진동 구조물(230) 및 표시 패널(100) 사이에 배치된 연결 부재(210)를 더 포함할 수 있다.
- [0484] 본 명세서의 실시예에 따르면, 연결 부재(210)는 적어도 하나의 기재를 포함하고, 기재의 일면 또는 양면에 부착된 접착층을 포함하거나, 단일층의 접착층으로 구성될 수 있다.
- [0485] 예를 들면, 연결 부재(210)는 폼 패드, 양면 폼 패드, 양면 테이프, 양면 폼 테이프, 양면 접착제, 또는 접착제 등을 포함할 수 있으며, 본 명세서의 실시예들은 이에 한정되지 않는다. 예를 들면, 연결 부재(210)의 접착층은 에폭시(epoxy), 아크릴(acryl), 실리콘(silicone), 우레탄(urethane), 아크릴 계열 폴리머, 실리콘 계열 폴리머, 또는 우레탄 계열 폴리머 등을 포함할 수 있으며, 본 명세서의 실시예들은 이에 한정되지 않는다.
- [0486] 본 명세서의 실시예에 따른 장치는 표시 패널(100)의 후면에 배치된 지지 부재(300)를 더 포함할 수 있다.
- [0487] 지지 부재(300)는 표시 패널(100)의 후면을 덮을 수 있다. 예를 들면, 지지 부재(300)는 갭 공간(GS)을 사이에 두고 표시 패널(100)의 후면 전체를 덮을 수 있다. 예를 들면, 지지 부재(300)는 글라스 재질과, 금속 재질 및 플라스틱 재질 중 적어도 하나 이상의 재질을 포함할 수 있다. 예를 들면, 지지 부재(300)는 후면 구조물 또는 세트 구조물일 수 있다. 예를 들면, 지지 부재(300)는 커버 바텀(Cover Bottom), 플레이트 바텀(Plate Bottom), 백 커버(Back Cover), 베이스 프레임(Base Frame), 메탈 프레임(Metal Frame), 메탈 샤시(Metal Chassis), 샤시 베이스(Chassis Base), 또는 m-샤시 등일 수 있으며, 본 명세서의 실시예들은 이에 한정되지 않는다. 따라서, 지지 부재(300)는 표시 패널(100)의 후면에 배치되는 모든 형태의 프레임 또는 판상 구조물 등으로 구현될 수 있다.
- [0488] 본 명세서의 실시예에 따른 장치는 미들 프레임(400)을 더 포함할 수 있다.
- [0489] 미들 프레임(400)은 표시 패널(100)의 후면 가장자리와 지지 부재(300)의 전면(前面) 가장자리 부분 사이에 배치될 수 있다. 미들 프레임(400)은 표시 패널(100)의 가장자리 부분과 지지 부재(300)의 가장자리 부분 중 하나 이상을 각각 지지하고, 표시 패널(100)과 지지 부재(300) 각각의 측면 중 하나 이상을 둘러쌀 수 있다. 미들 프레임(400)은 표시 패널(100)과 지지 부재(300) 사이에 갭 공간(GS)을 구성할 수 있다. 미들 프레임(400)은 미들 캐비닛, 미들 커버, 또는 미들 샤시 등일 수 있으며, 본 명세서의 실시예들은 이에 한정되지 않는다.
- [0490] 본 명세서의 실시예에 따른 미들 프레임(400)은 제 1 지지 부분(410)과 제 2 지지 부분(430)을 포함할 수 있다.
- [0491] 제 1 지지 부분(410)은 표시 패널(100)의 후면 가장자리와 지지 부재(300)의 전면(前面) 가장자리 사이에 배치됨으로써, 표시 패널(100)과 지지 부재(300) 사이에 갭 공간(GS)을 구성할 수 있다. 제 1 지지 부분(410)의 전면은 제 1 프레임 연결 부재(401)를 매개로 표시 패널(100)의 후면 가장자리 부분과 결합되거나 연결될 수 있다. 제 1 지지 부분(410)의 후면은 제 2 프레임 연결 부재(403)를 매개로 지지 부재(300)의 전면 가장자리 부분과 결합되거나 연결될 수 있다. 예를 들면, 제 1 지지 부분(410)은 사각 형태의 단일 액자 구조를 가지거나 복수의 분할 바 형태를 갖는 액자 구조를 포함할 수 있으나, 본 명세서의 실시예들은 이에 한정되지 않는다.

- [0492] 제 2 지지 부분(430)은 장치의 두께 방향(Z)과 나란하도록 제 1 지지 부분(410)의 외측면에 수직하게 결합될 수 있다. 제 2 지지 부분(430)은 표시 패널(100)의 외측면과 지지 부재(300)의 외측면 중 하나 이상을 둘러싸므로써 표시 패널(100)과 지지 부재(300) 각각의 외측면을 보호할 수 있다. 제 1 지지 부분(410)은 제 2 지지 부분(430)의 내측면으로부터 표시 패널(100)과 지지 부재(300) 사이의 갭 공간(GS) 쪽으로 돌출될 수 있다.
- [0493] 도 72는 도 70의 압전 소자를 나타내는 도면이다.
- [0494] 도 72를 참조하면, 본 명세서의 실시예에 따른 압전 소자(200)는 진동 구조물(230)을 포함할 수 있다.
- [0495] 진동 구조물(230)은 압전 소자층(231), 제 1 전극부(233), 및 제 2 전극부(235)를 포함할 수 있다.
- [0496] 진동 구조물(230)은 압전 소자층(231)의 제 1 면에 배치된 제 1 전극부(233) 및 압전 소자층의 제 1 면과 대향하는(또는 제 1 면과 다른) 제 2 면에 배치된 제 2 전극부(235)를 포함할 수 있다.
- [0497] 압전 소자층(231)은 제 1 물질층(231a) 및 제 1 물질층(231a)에 의해 둘러싸인 제 2 물질층(231b)을 포함할 수 있다. 본 명세서의 실시예에 따르면, 하나의 제 1 물질층(231a) 및 제 2 물질층(231b)은 동일하거나 실질적으로 동일한 결정 방향을 갖는 하나의 결정(grain)을 형성할 수 있고, 이웃한 다른 하나의 결정립(grain)을 이루는 다른 하나의 제 1 물질층(231a) 및 제 2 물질층(231b)과 접하는 부분에서 결정립계(GB; grain boundary)가 형성될 수 있다. 본 명세서의 하나 이상의 실시예에서, 결정 방향은 도면에서 정의한 +Z축 방향일 수 있다. 그러나, 이에 한정되지 않고, 결정 방향은 다양한 방향이 적용될 수 있다.
- [0498] 본 명세서의 실시예에 따르면, 제 1 물질층(231a)은 제 2 물질층(231b)의 결정 방향을 기반으로 결정립이 성장되어, 복수의 제 1 물질층(231a)들은 동일하거나 실질적으로 동일한 결정 방향을 가질 수 있고, 예를 들면 (001) 결정 방향을 가질 수 있으나, 본 명세서의 실시예들은 이에 한정되지 않는다.
- [0499] 본 명세서의 실시예에 따르면, 제 1 전극부(233)는 압전 소자층(231)의 제 1 면에 배치될 수 있다. 제 2 전극부(235)는 압전 소자층(231)의 제 1 면과 대향하는(또는 제 1 면과 다른) 제 2 면에 배치될 수 있다.
- [0500] 제 1 전극부(233) 및 제 2 전극부(235)는 금속 전극이 사용될 수 있으며, 예를 들면 은(silver, Ag) 전극이 사용될 수 있으며, 본 명세서의 실시예들은 이에 한정되지 않는다.
- [0501] 또한, 도 72에서 진동 구조물(230)은 단일층으로 도시되었으나, 요구되는 압전 소자의 압전 특성에 따라 2 개 이상의 적층되는 구조로 구성될 수 있다.
- [0502] 전술한 진동 구조물(230)의 실시예는 예시적으로 설명한 것이다. 본 명세서의 실시예에 따른 진동 구조물(230)은 재료층의 양 및/또는 위치 등의 특정한 구조 또는 구성에 제한되지 않는다.
- [0503] 본 명세서의 실시예에 따른 압전 소자는 장치에 배치되는 진동 장치(또는 음향 장치)에 적용되거나 포함될 수 있다. 본 명세서의 실시예에 따른 장치는 모바일 디바이스, 영상전화기, 스마트 watch, watch 폰(watch phone), 웨어러블 기기(wearable apparatus), 폴더블 기기(foldable apparatus), 롤러블 기기(rollable apparatus), 벤더블 기기(bendable apparatus), 플렉서블 기기(flexible apparatus), 커브드 기기(curved apparatus), 슬라이딩 기기(sliding apparatus), 가변형 기기(variable apparatus), 전자 수첩, 전자 책, PMP(portable multimedia player), PDA(personal digital assistant), MP3 플레이어, 모바일 의료기기, 데스크탑 PC(desktop PC), 랩탑 PC(laptop PC), 넷북컴퓨터(netbook computer), 워크스테이션(workstation), 네비게이션, 차량용 네비게이션, 차량용 표시장치, 차량용 장치, 극장용 장치, 극장용 표시장치, 텔레비전, 월페이퍼(wallpaper) 기기, 사인리지(signage) 기기, 게임기기, 노트북, 모니터, 카메라, 캠코더, 및 가전 기기 등에 적용되거나 포함될 수 있다. 그리고, 본 명세서의 진동 장치는 유기발광 조명 장치 또는 무기발광 조명 장치에 적용되거나 포함될 수 있다. 진동 장치가 조명장치에 적용되거나 포함될 경우, 조명 장치는 조명 및 스피커의 역할을 할 수 있다. 그리고, 본 명세서의 진동 장치가 모바일 디바이스 등에 적용되거나 포함될 경우, 진동 장치는 스피커, 리시버, 및 햅틱 장치 중 하나 이상일 수 있으며, 본 명세서의 실시예들은 이에 한정되지 않는다.
- [0504] 본 명세서에 따른 진동 장치 및 이를 포함하는 장치는 아래와 같이 설명될 수 있다.
- [0505] 본 명세서의 실시예에 따른 압전 재료 조성물은 식 1로 표시될 수 있다.
- [0506] 식 1
- [0507] $0.96(\text{Na}_a\text{K}_{1-a})(\text{Nb}_b(\text{T}_{1-b}))\text{O}_3-(0.04-x)\text{M}_a\text{M}_b\text{O}_3-x(\text{Bi}_c\text{Ag}_{1-c})\text{M}_b\text{O}_3 + d \text{ mol\% A}$

- [0508] (T는 Sb, Ta 또는 V이고, M_A는 Sr, Ba 또는 Ca이고, M_B는 Zr, Hf, Ti 또는 Sn이고, A는 Fe₂O₃, Co₂O₃, Mn₂O₃, ZnO, GeO₂, CuO 또는 NiO이다. $0.40 \leq a \leq 0.60$, $0.90 \leq b \leq 1.00$, $0.30 \leq c \leq 0.70$, $0.00 \leq x \leq 0.04$, $0.00 < d \leq 1.00$ 이다.)
- [0509] 본 명세서의 하나 이상의 실시예에 따르면, 압전 재료 조성물은 0.0 내지 0.1의 안티몬을 포함할 수 있다.
- [0510] 본 명세서의 하나 이상의 실시예에 따르면, 압전 재료 조성물은 0.03의 BAZ ((BiAg)ZrO₃))을 포함할 수 있다.
- [0511] 본 명세서의 하나 이상의 실시예에 따르면, 압전 재료 조성물은 1 mol% 이하의 산화철(Fe₂O₃)을 포함할 수 있다.
- [0512] 본 명세서의 하나 이상의 실시예에 따르면, 압전 재료 조성물은 사방정계(O), 능면체(R), 및/또는 정방정계(T)의 상이 공존하며, 사방정계(O), 능면체(R), 및/또는 정방정계(T)의 부피 분율 각각은 30% 내지 35%의 값을 가질 수 있다.
- [0513] 본 명세서의 하나 이상의 실시예에 따르면, 압전 재료 조성물은 400pC/N 내지 650 pC/N 범위의 압전 전하 상수를 가질 수 있다.
- [0514] 본 명세서의 하나 이상의 실시예에 따르면, 압전 재료 조성물의 단극 변형량은 0.15% 내지 0.17% 범위의 값을 가질 수 있다.
- [0515] 본 명세서의 다른 실시예에 따른 압전 재료 조성물은 식 2로 표시될 수 있다.
- [0516] 식 2
- [0517] $0.96(\text{Na}_a\text{K}_{1-a})(\text{Nb}_b(\text{T}_{1-b}))\text{O}_3-(0.04-x)\text{M}_a\text{M}_b\text{O}_3-x(\text{Bi}_c\text{Ag}_{1-c})\text{M}_b\text{O}_3 + d \text{ mol\% A} + e \text{ mol\% NaNbO}_3$
- [0518] (T는 Sb, Ta 또는 V이고, M_A는 Sr, Ba 또는 Ca이고, M_B는 Zr, Hf, Ti 또는 Sn이고, A는 Fe₂O₃, Co₂O₃, Mn₂O₃, ZnO, GeO₂, CuO 또는 NiO이다. $0.40 \leq a \leq 0.60$, $0.90 \leq b \leq 1.00$, $0.30 \leq c \leq 0.70$, $0.00 \leq x \leq 0.04$, $0.00 < d \leq 1.00$, $2.00 \leq e \leq 4.00$ 이다.)
- [0519] 본 명세서의 하나 이상의 실시예에 따르면, 압전 재료 조성물은 제 1 물질, 및 제 1 물질에 의해 둘러싸인 제 2 물질을 포함할 수 있다.
- [0520] 본 명세서의 하나 이상의 실시예에 따르면, 제 1 물질은 식 3으로 표시될 수 있다.
- [0521] 식 3
- [0522] $0.96(\text{Na}_a\text{K}_{1-a})(\text{Nb}_b(\text{T}_{1-b}))\text{O}_3-(0.04-x)\text{M}_a\text{M}_b\text{O}_3-x(\text{Bi}_c\text{Ag}_{1-c})\text{M}_b\text{O}_3 + d \text{ mol\% A}$
- [0523] (T는 Sb, Ta 또는 V이고, M_A는 Sr, Ba 또는 Ca이고, M_B는 Zr, Hf, Ti 또는 Sn이고, A는 Fe₂O₃, Co₂O₃, Mn₂O₃, ZnO, GeO₂, CuO 또는 NiO이다. $0.40 \leq a \leq 0.60$, $0.90 \leq b \leq 1.00$, $0.30 \leq c \leq 0.70$, $0.00 \leq x \leq 0.04$, $0.00 < d \leq 1.00$ 이다.)
- [0524] 본 명세서의 하나 이상의 실시예에 따르면, 제 1 물질은 0.0 내지 0.1의 안티몬(Sb)을 포함할 수 있다.
- [0525] 본 명세서의 하나 이상의 실시예에 따르면, 제 1 물질은 0.02의 BAZ ((BiAg)ZrO₃))를 포함할 수 있다.
- [0526] 본 명세서의 하나 이상의 실시예에 따르면, 상기 압전 재료 조성물은 30 μm 내지 40 μm 의 결정립 크기를 가질 수 있다.
- [0527] 본 명세서의 하나 이상의 실시예에 따르면, 제 1 물질은 1 mol% 이하의 산화철(Fe₂O₃)을 포함할 수 있다.
- [0528] 본 명세서의 하나 이상의 실시예에 따르면, 제 2 물질은 NaNbO₃일 수 있다.
- [0529] 본 명세서의 하나 이상의 실시예에 따르면, 제 2 물질은 2 mol% 내지 4 mol%의 NaNbO₃를 포함할 수 있다.
- [0530] 본 명세서의 하나 이상의 실시예에 따르면, 제 1 물질은 (001) 단일 방향으로 결정 배향된 복수의 결정립을 포함하고, 복수의 결정립의 내부에는 제 2 물질이 배치되고, 복수의 결정립은 제 2 물질로부터 반응하여 성장될 수 있다.

- [0531] 본 명세서의 하나 이상의 실시예에 따르면, 압전 재료 조성물의 로저링 팩터는 97% 이상일 수 있다.
- [0532] 인 본 명세서의 하나 이상의 실시예에 따르면, 압전 재료 조성물은 사방정계(O), 능면체(R), 및/또는 정방정계(T)의 상이 공존하며, 사방정계(O) 및 능면체(R)의 부피 분율은 80% 이상일 수 있다.
- [0533] 본 명세서의 실시예에 따르면, 압전 재료 조성물의 제조 방법은 모체 재료 및 시드 재료를 혼합하여 슬러리를 준비하는 단계, 슬러리를 성형하여 성형체를 준비하는 단계, 및 성형체를 소결하여 소결체를 준비하는 단계를 포함하고, 소결체는 식 2로 표시될 수 있다.
- [0534] 식 2
- [0535] $0.96(\text{Na}_a\text{K}_{1-a})(\text{Nb}_b(\text{T}_{1-b}))\text{O}_3-(0.04-x)\text{M}_a\text{M}_b\text{O}_3-x(\text{Bi}_c\text{Ag}_{1-c})\text{M}_b\text{O}_3 + d \text{ mol\% A} + e \text{ mol\% NaNbO}_3$
- [0536] (T는 Sb, Ta 또는 V이고, M_a 는 Sr, Ba 또는 Ca이고, M_b 는 Zr, Hf, Ti 또는 Sn이고, A는 Fe_2O_3 , Co_2O_3 , Mn_2O_3 , ZnO, GeO_2 , CuO 또는 NiO이다. $0.40 \leq a \leq 0.60$, $0.90 \leq b \leq 1.00$, $0.30 \leq c \leq 0.70$, $0.00 \leq x \leq 0.04$, $0.00 < d \leq 1.00$, $2.00 \leq e \leq 4.00$ 이다.)
- [0537] 본 명세서의 하나 이상의 실시예에 따르면, 모체 재료는 식 3으로 표시될 수 있다.
- [0538] 식 3
- [0539] $0.96(\text{Na}_a\text{K}_{1-a})(\text{Nb}_b(\text{T}_{1-b}))\text{O}_3-(0.04-x)\text{M}_a\text{M}_b\text{O}_3-x(\text{Bi}_c\text{Ag}_{1-c})\text{M}_b\text{O}_3 + d \text{ mol\% A}$
- [0540] (T는 Sb, Ta 또는 V이고, M_a 는 Sr, Ba 또는 Ca이고, M_b 는 Zr, Hf, Ti 또는 Sn이고, A는 Fe_2O_3 , Co_2O_3 , Mn_2O_3 , ZnO, GeO_2 , CuO 또는 NiO이다. $0.40 \leq a \leq 0.60$, $0.90 \leq b \leq 1.00$, $0.30 \leq c \leq 0.70$, $0.00 \leq x \leq 0.04$, $0.00 < d \leq 1.00$ 이다.)
- [0541] 본 명세서의 하나 이상의 실시예에 따르면, 시드 재료는 NaNbO₃일 수 있다.
- [0542] 본 명세서의 하나 이상의 실시예에 따르면, 압전 재료 조성물은 2 mol% 내지 4 mol%의 시드 재료를 포함할 수 있다.
- [0543] 본 명세서의 하나 이상의 실시예에 따르면, 슬러리를 성형하여 성형체를 준비하는 단계는 슬러리를 테이프 캐스팅(tape casting)하는 단계, 테이프 캐스팅된 압전 재료를 1 차 성형하는 단계, 및 1 차 성형된 압전 재료를 2 차 성형하는 단계를 포함하고, 테이프 캐스팅 온도는 30℃ 내지 90℃ 미만일 수 있다.
- [0544] 본 명세서의 하나 이상의 실시예에 따르면, 모체 재료를 준비하는 단계는 모체 재료를 제조하기 위한 원재료를 혼합하는 단계, 혼합된 원재료를 하소 및 합성하는 단계, 및 하소 및 합성에 의해 제조된 모체 재료를 분쇄하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0545] 본 명세서의 하나 이상의 실시예에 따르면, 원재료를 하소 및 합성하는 단계는 혼합된 원재료를 750℃ 내지 850℃에서 3시간 내지 6시간 동안 하소(calcination)한 후 상온까지 냉각할 수 있다.
- [0546] 본 명세서의 하나 이상의 실시예에 따르면, 시드 재료를 준비하는 단계는 시드 재료의 원재료를 1 차 칭량하는 단계, 1 차 시드를 준비하는 단계, 1 차 시드를 포함하여 2 차 칭량하는 단계, 및 2 차 시드를 준비하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0547] 본 명세서의 하나 이상의 실시예에 따르면, 압전 재료 조성물은 사방정계(O), 능면체(R), 및/또는 정방정계(T)의 상이 공존하며, 사방정계(O) 및 상기 능면체(R)의 부피 분율은 80% 이상일 수 있다.
- [0548] 본 명세서의 실시예에 따른 압전 소자는 제 1 물질 및 제 1 물질에 의해 둘러싸인 제 2 물질을 포함하는 압전 소자층, 및 압전 소자층의 제 1 면에 배치된 제 1 전극부, 및 압전 소자층의 제 1 면과 다른 제 2 면에 배치된 제 2 전극부를 포함하고, 압전 소자층은 식 2로 표시될 수 있다.
- [0549] 식 2
- [0550] $0.96(\text{Na}_a\text{K}_{1-a})(\text{Nb}_b(\text{T}_{1-b}))\text{O}_3-(0.04-x)\text{M}_a\text{M}_b\text{O}_3-x(\text{Bi}_c\text{Ag}_{1-c})\text{M}_b\text{O}_3 + d \text{ mol\% A} + e \text{ mol\% NaNbO}_3$
- [0551] (T는 Sb, Ta 또는 V이고, M_a 는 Sr, Ba 또는 Ca이고, M_b 는 Zr, Hf, Ti 또는 Sn이고, A는 Fe_2O_3 , Co_2O_3 , Mn_2O_3 , ZnO, GeO_2 , CuO 또는 NiO이다. $0.40 \leq a \leq 0.60$, $0.90 \leq b \leq 1.00$, $0.30 \leq c \leq 0.70$, $0.00 \leq x \leq$

0.04, $0.00 < d \leq 1.00$, $2.00 \leq e \leq 4.00$ 이다.)

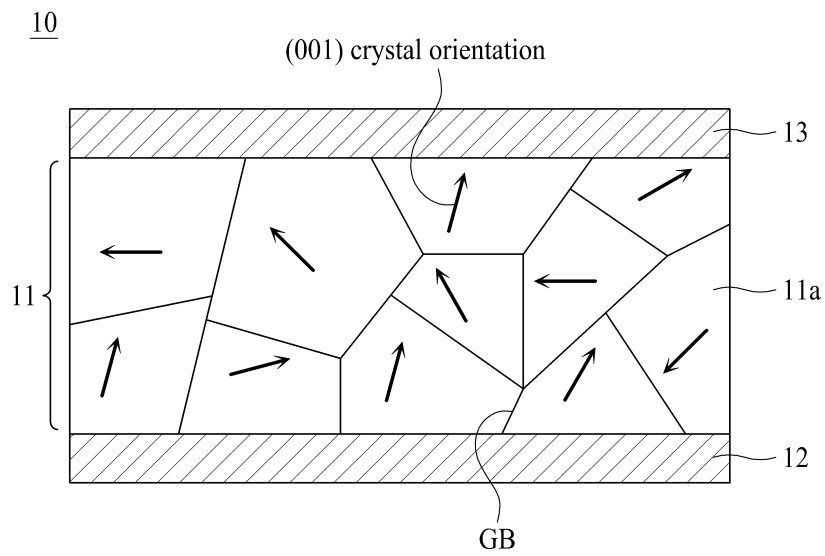
- [0552] 본 명세서의 하나 이상의 실시예에 따르면, 제 2 물질은 NaNbO_3 이고, 식 2의 압전 재료 조성물에 대해서 2 mol% 내지 4 mol% 첨가될 수 있다.
- [0553] 본 명세서의 하나 이상의 실시예에 따르면, 제 1 물질은 (001) 단일 방향으로 결정 배향된 복수의 결정립을 포함하고, 복수의 결정립의 내부에는 제 2 물질이 배치되고, 복수의 결정립은 제 2 물질로부터 반응하여 성장될 수 있다.
- [0554] 본 명세서의 실시예에 따른 장치는 진동 부재, 및 진동 부재의 후면에 배치되는 압전 소자를 포함할 수 있다. 압전 소자는 제 1 물질 및 제 1 물질에 의해 둘러싸인 제 2 물질을 포함하는 압전 소자층, 및 압전 소자층의 제 1 면에 배치된 제 1 전극부, 및 압전 소자층의 제 1 면과 다른 제 2 면에 배치된 제 2 전극부를 포함할 수 있다. 압전 소자층은 식 2로 표시될 수 있다.
- [0555] 식 2
- [0556] $0.96(\text{Na}_a\text{K}_{1-a})(\text{Nb}_b(\text{T}_{1-b}))\text{O}_3-(0.04-x)\text{M}_a\text{M}_b\text{O}_3-x(\text{Bi}_c\text{Ag}_{1-c})\text{M}_b\text{O}_3 + d \text{ mol\% A} + e \text{ mol\% NaNbO}_3$
- [0557] (T는 Sb, Ta 또는 V이고, M_a 는 Sr, Ba 또는 Ca이고, M_b 는 Zr, Hf, Ti 또는 Sn이고, A는 Fe_2O_3 , Co_2O_3 , Mn_2O_3 , ZnO, GeO_2 , CuO 또는 NiO이다. $0.40 \leq a \leq 0.60$, $0.90 \leq b \leq 1.00$, $0.30 \leq c \leq 0.70$, $0.00 \leq x \leq 0.04$, $0.00 < d \leq 1.00$, $2.00 \leq e \leq 4.00$ 이다.)
- [0558] 본 명세서의 하나 이상의 실시예에 따르면, 진동 부재는 영상을 표시하는 화소를 갖는 표시 패널, 표시 장치로부터 영상이 투사되는 스크린 패널, 발광 다이오드 조명 패널, 유기 발광 조명 패널, 무기 발광 조명 패널, 사이니지 패널, 운송 수단의 내장재, 운송 수단의 외장재, 운송 수단의 유리창, 운송 수단의 좌석 내장재, 건물의 천장재, 건물의 내장재, 건물의 유리창, 항공기의 내장재, 항공기의 유리창, 목재, 플라스틱, 유리, 금속, 천, 섬유, 종이, 고무, 가죽, 카본, 및 거울 중 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [0559] 이상에서 설명한 본 명세서는 전술한 실시예 및 첨부된 도면에 한정되는 것이 아니고, 본 명세서의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 여러 가지 치환, 변형 및 변경이 가능하다는 것이 본 명세서가 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어 명백할 것이다. 그러므로, 본 명세서의 범위는 후술하는 청구범위에 의하여 나타내어지며, 청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 등가 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 명세서의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

부호의 설명

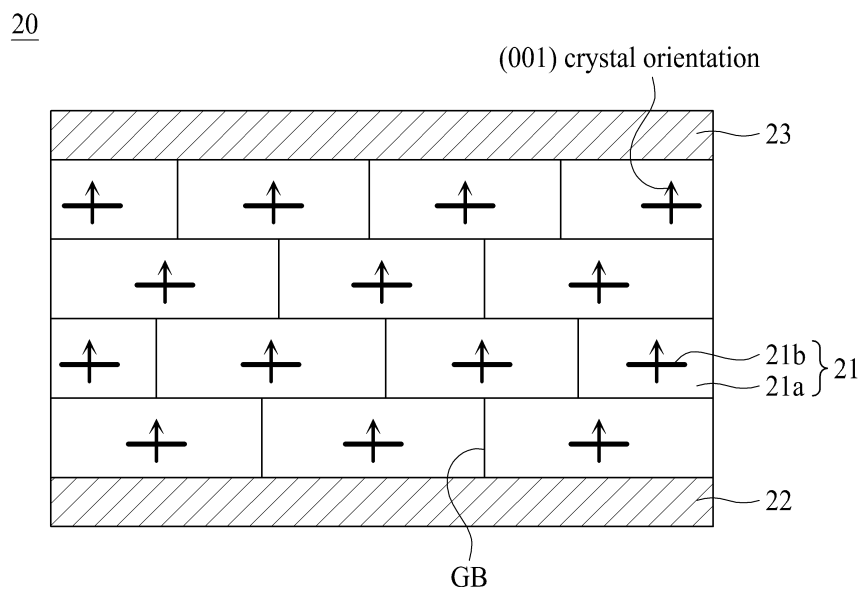
- [0560]
- | | |
|----------------|---------------|
| 10, 200: 압전 소자 | 11: 압전 재료 조성물 |
| 11a: 제 1 물질 | 11b: 제 2 물질 |
| 12: 제1 전극층 | 13: 제 2 전극층 |
| 100: 표시 패널 | 210: 연결 부재 |
| 230: 진동부 | 231: 압전 소자층 |
| 231a: 제 1 물질층 | 231b: 제 2 물질층 |
| 233: 제 1 전극부 | 235: 제 2 전극부 |
| 300: 지지 부재 | 400: 미들 프레임 |

도면

도면1

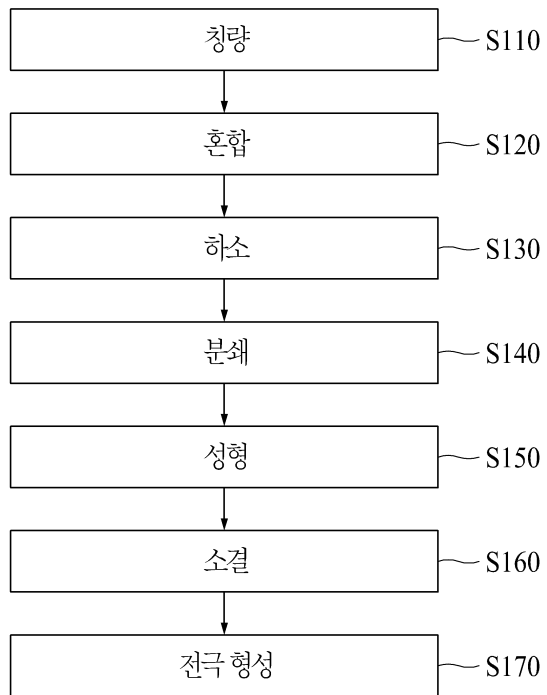


도면2



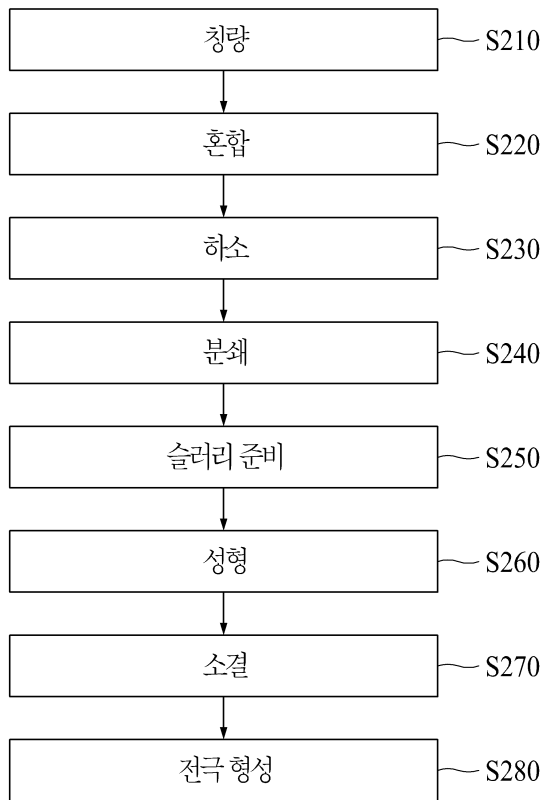
도면3

S100



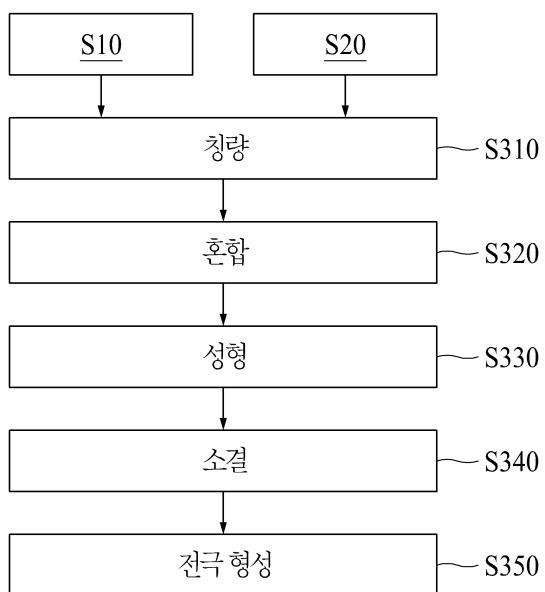
도면4

S200



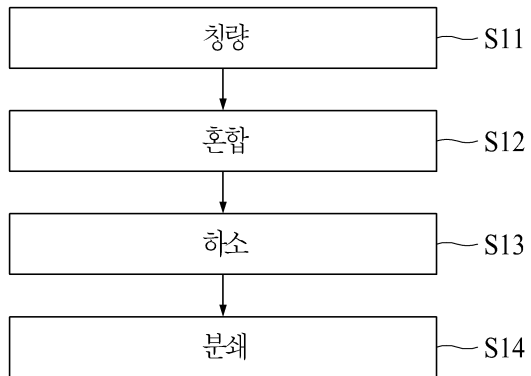
도면5

S300



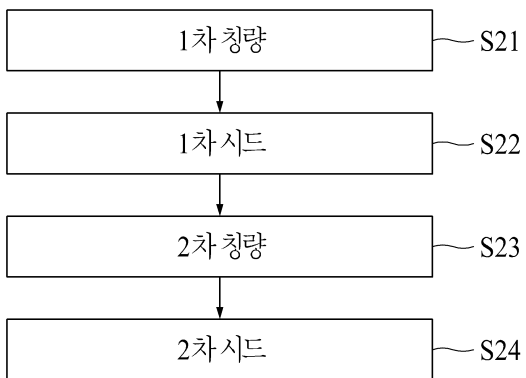
도면6

S10

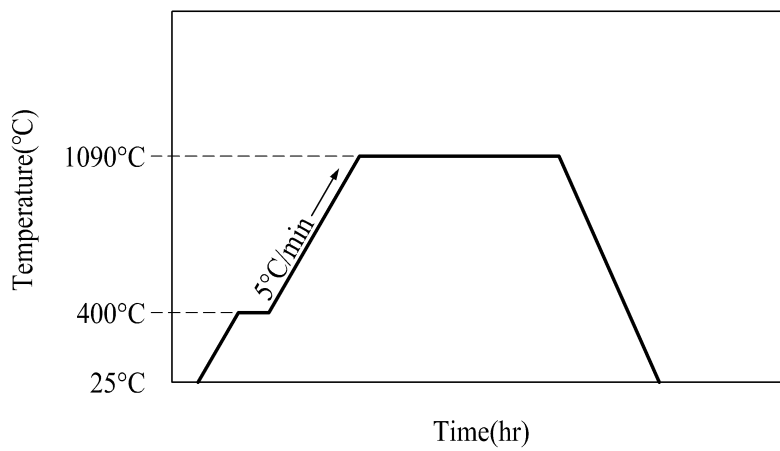


도면7

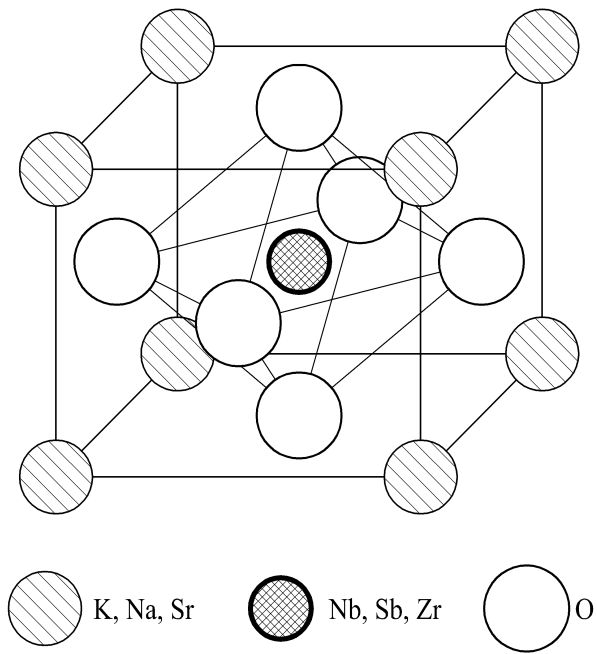
S20



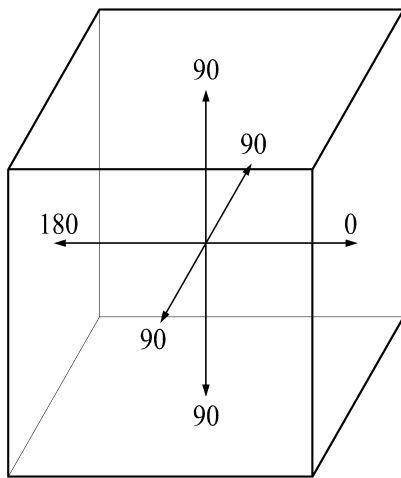
도면8



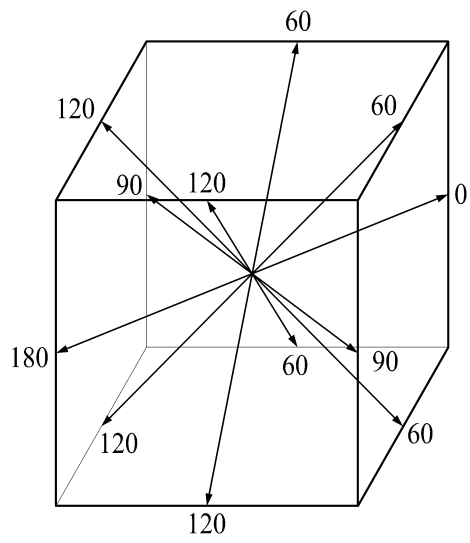
도면9



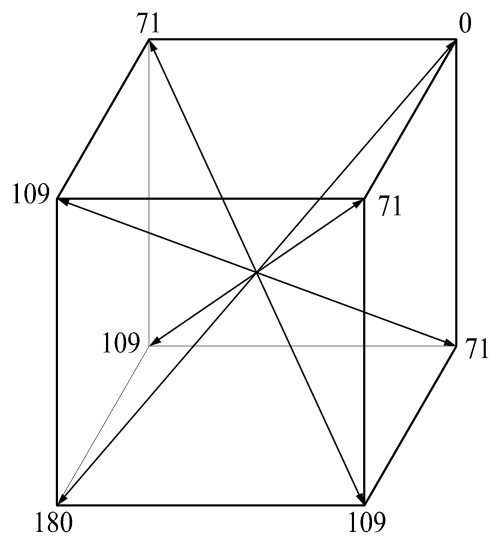
도면10a



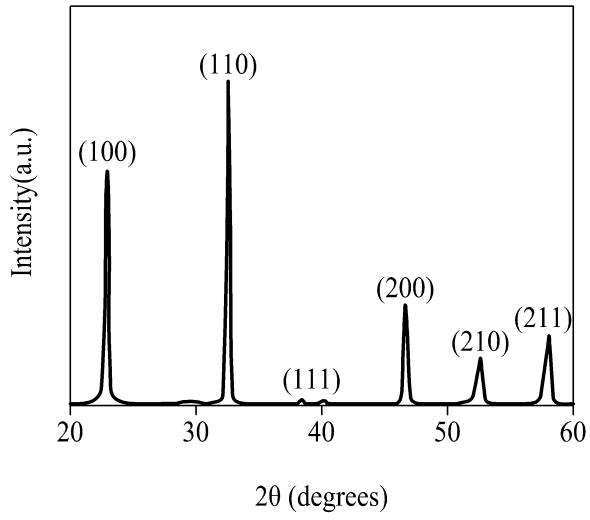
도면10b



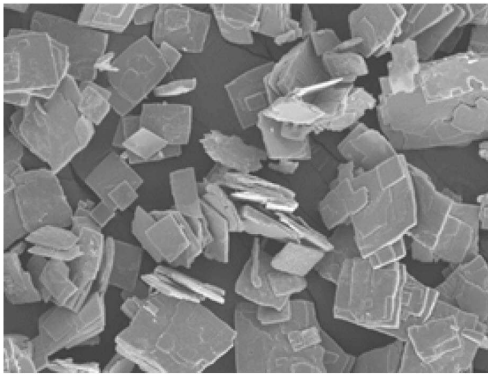
도면10c



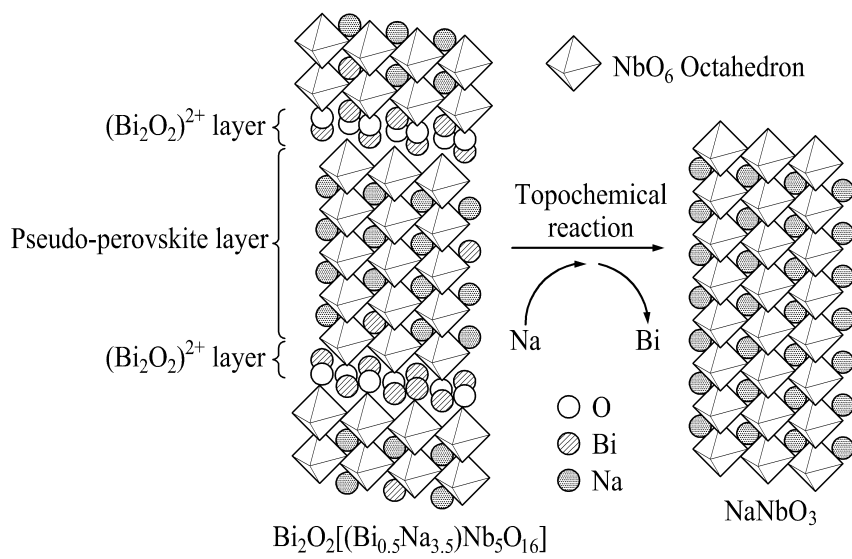
도면11



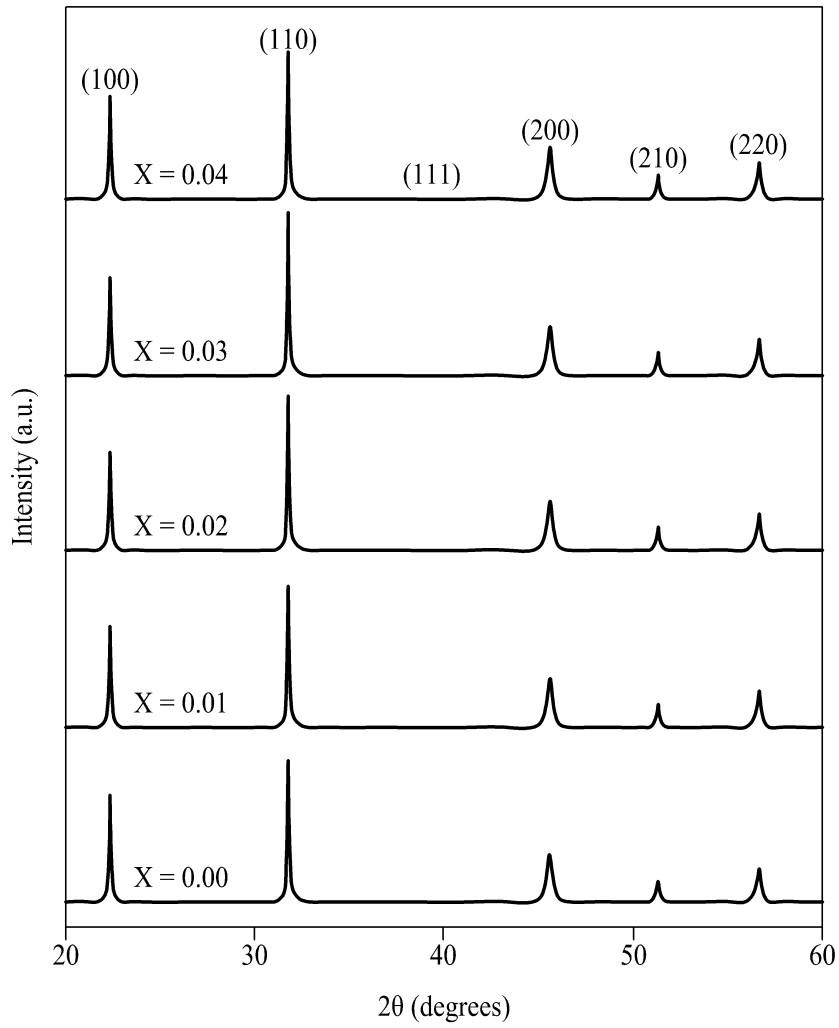
도면12



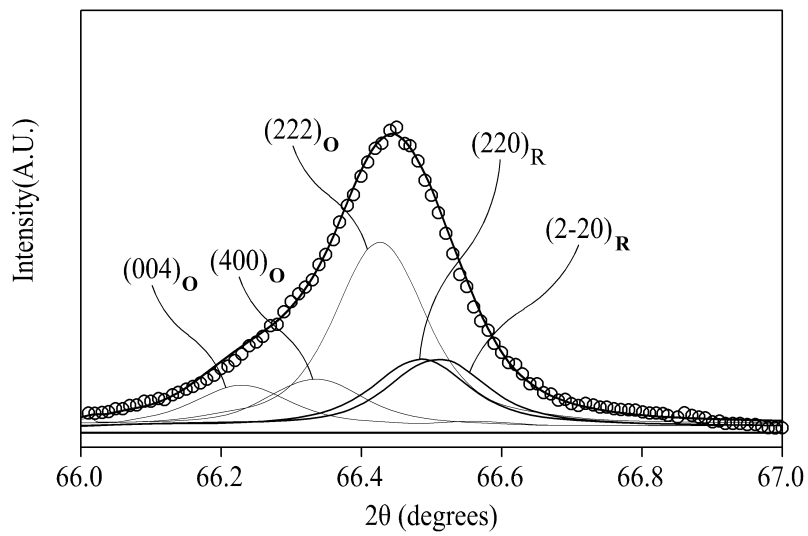
도면13



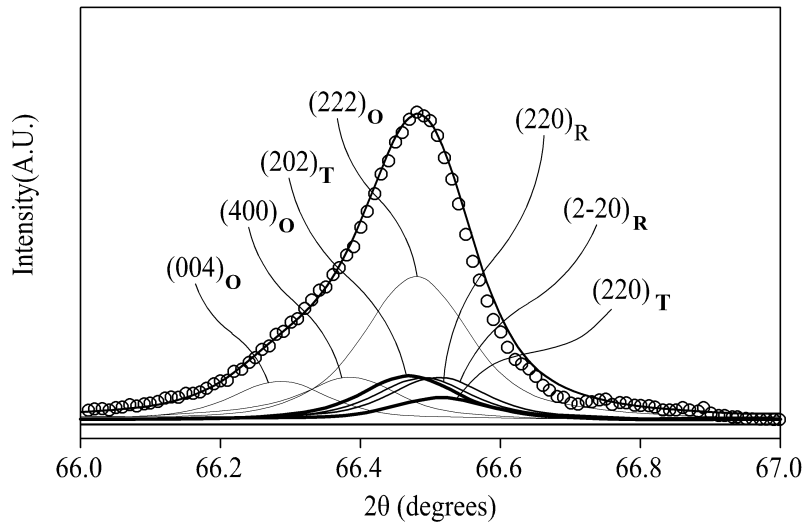
도면14



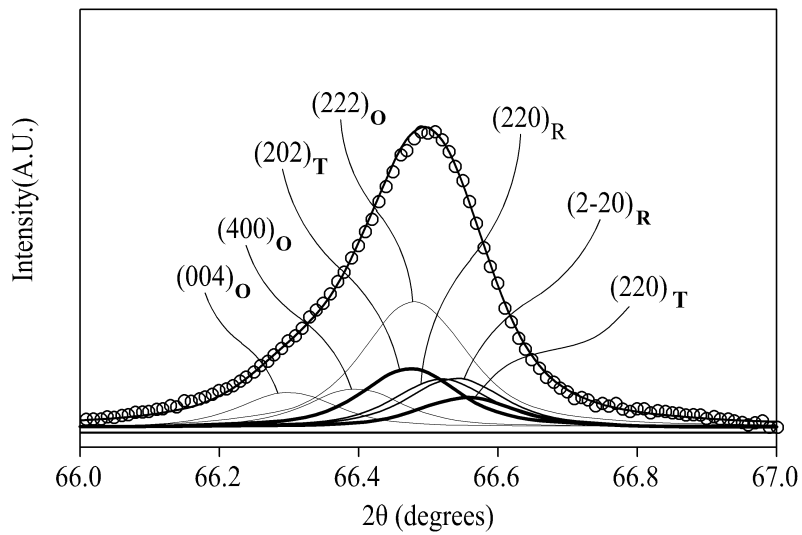
도면15a



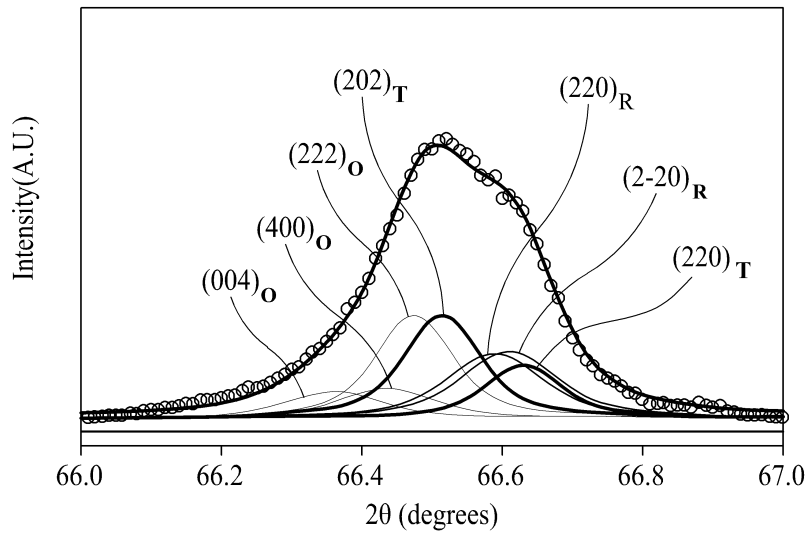
도면15b



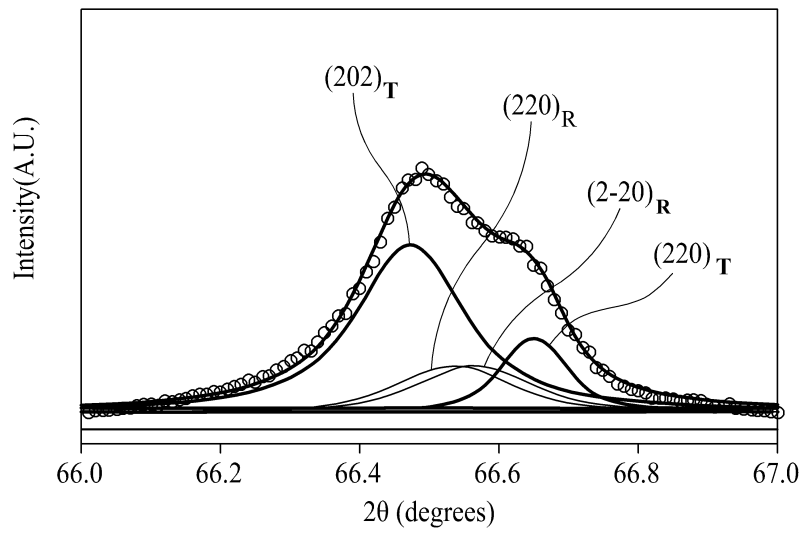
도면15c



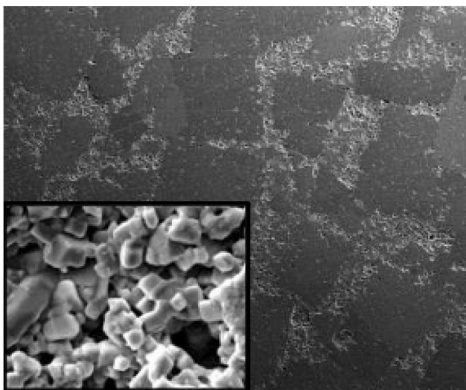
도면15d



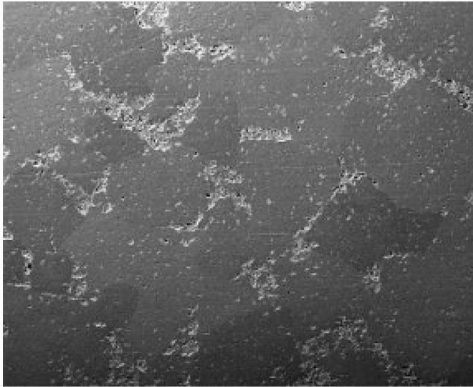
도면15e



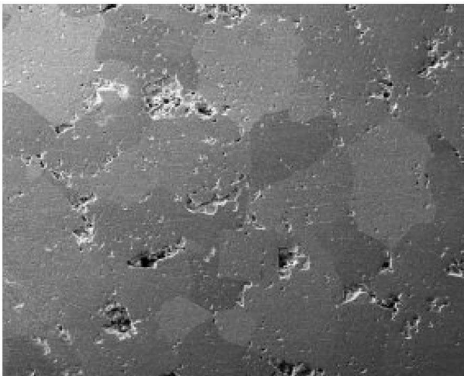
도면16a



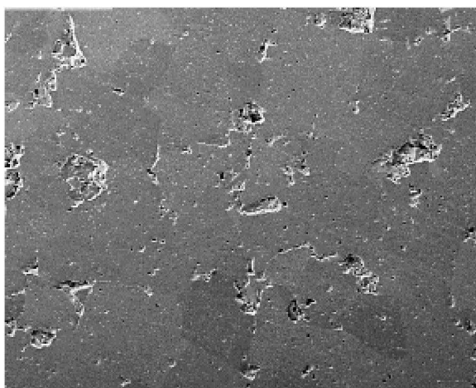
도면16b



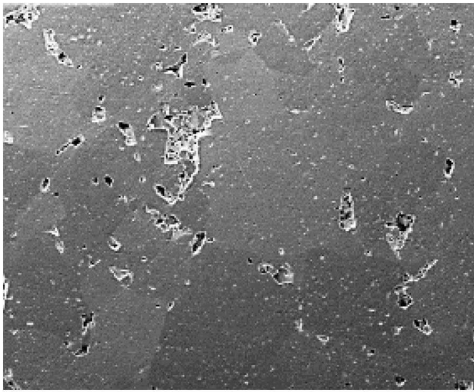
도면16c



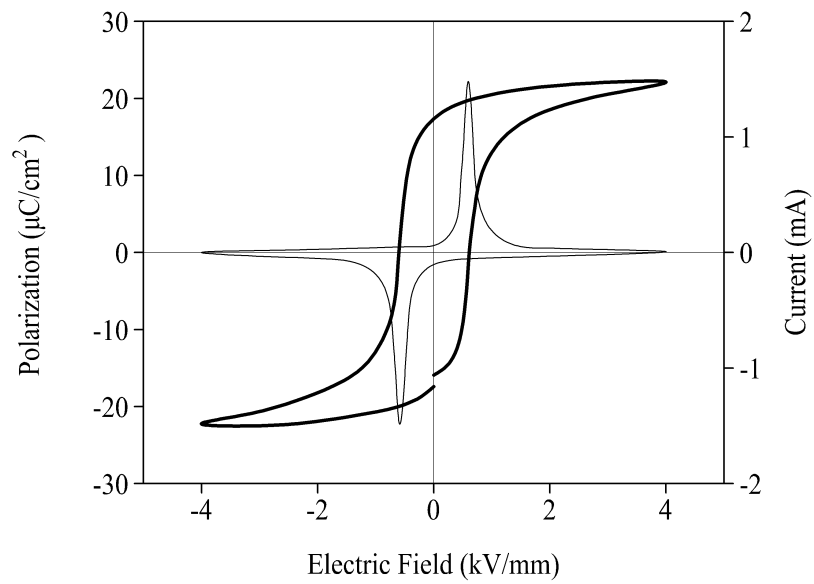
도면16d



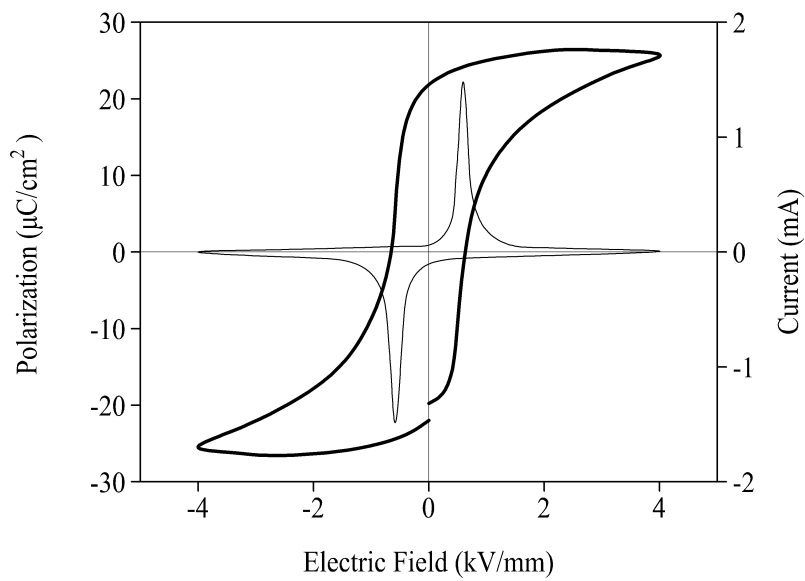
도면16e



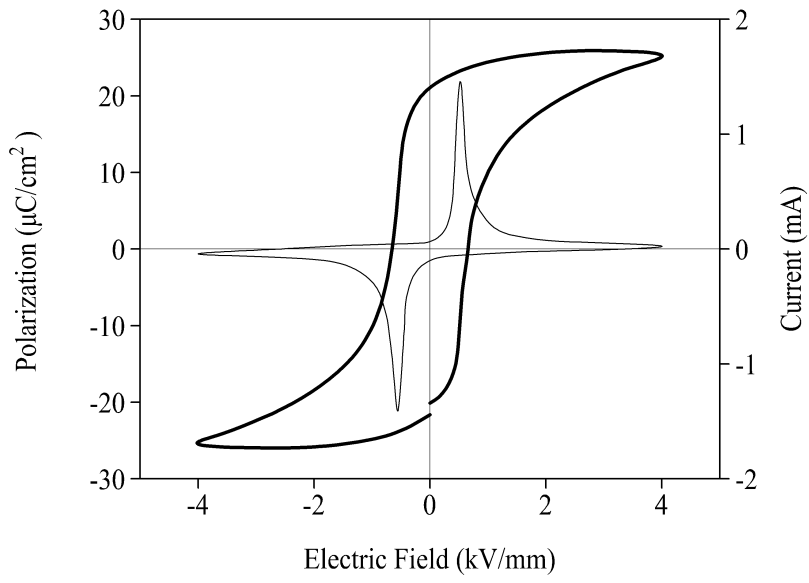
도면17a



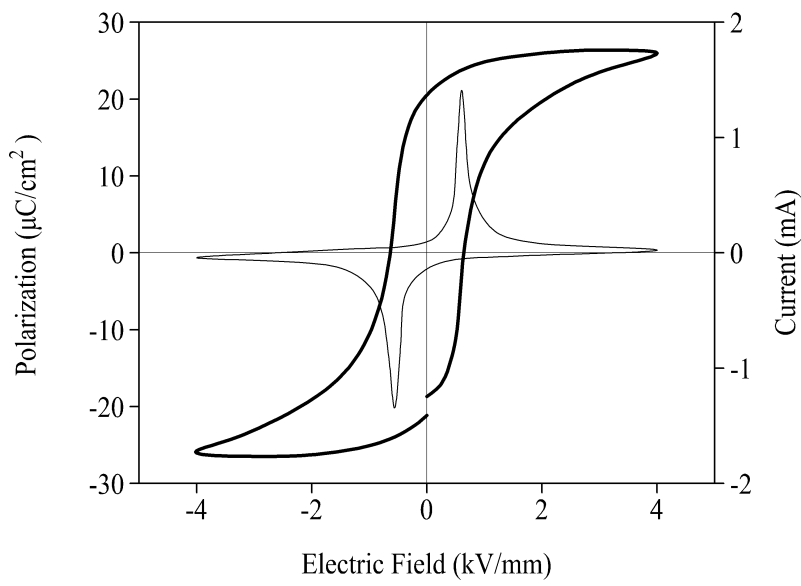
도면17b



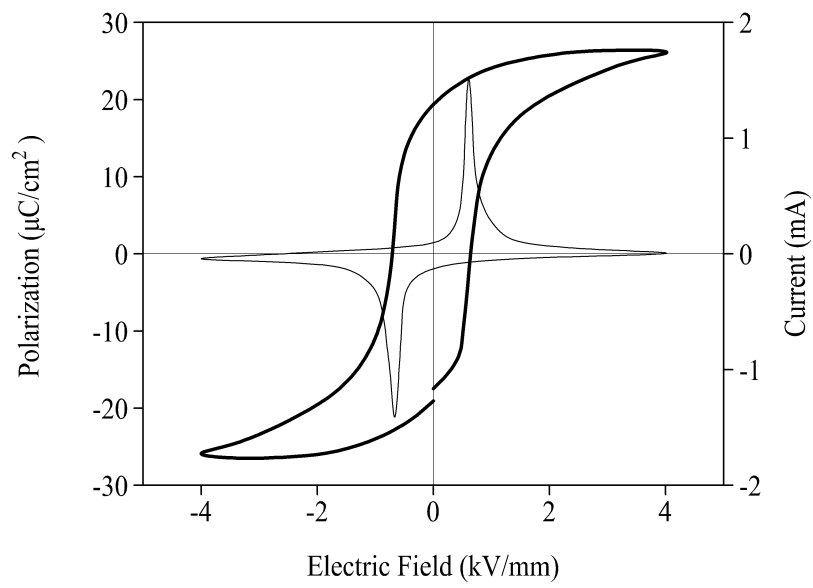
도면17c



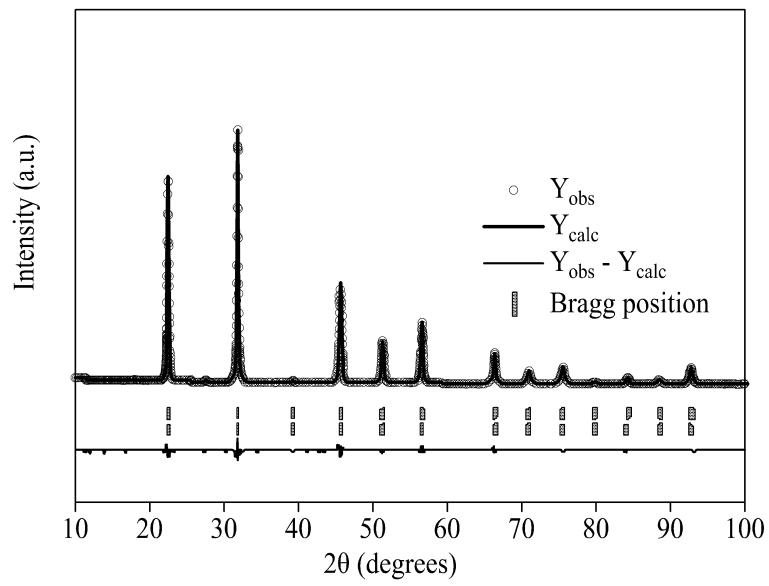
도면17d



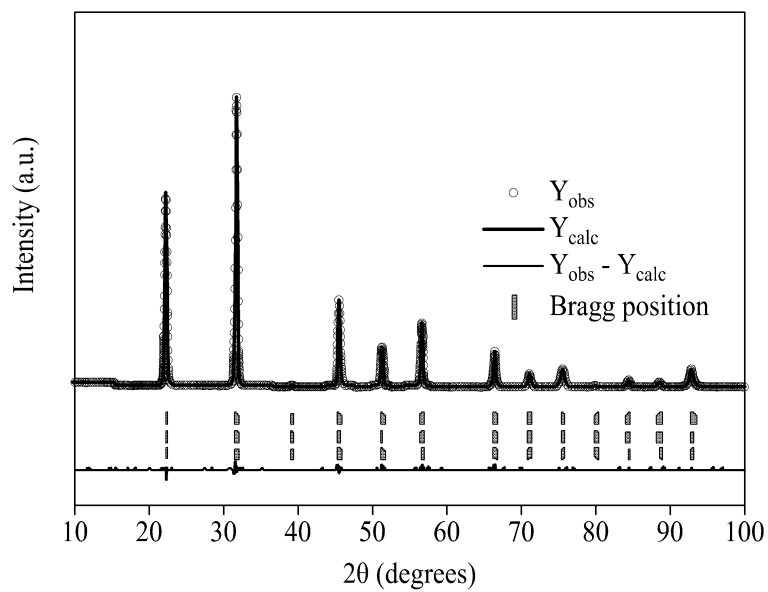
도면17e



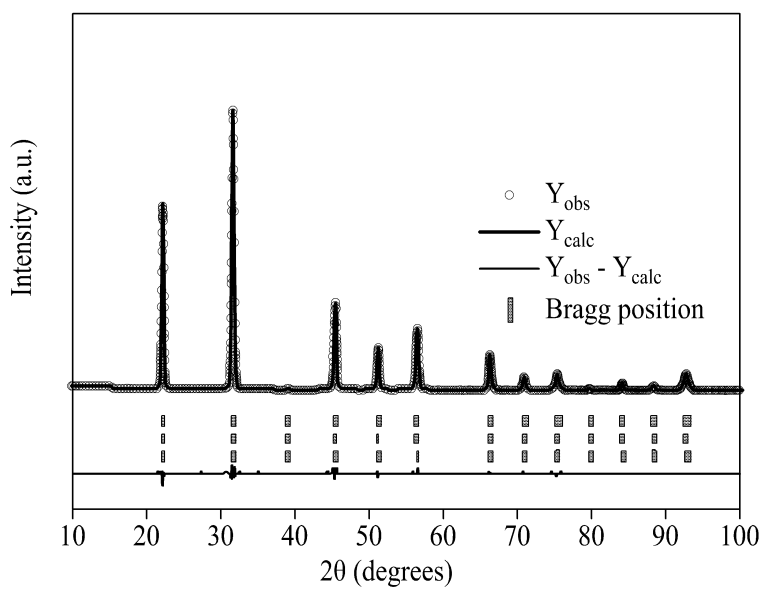
도면18a



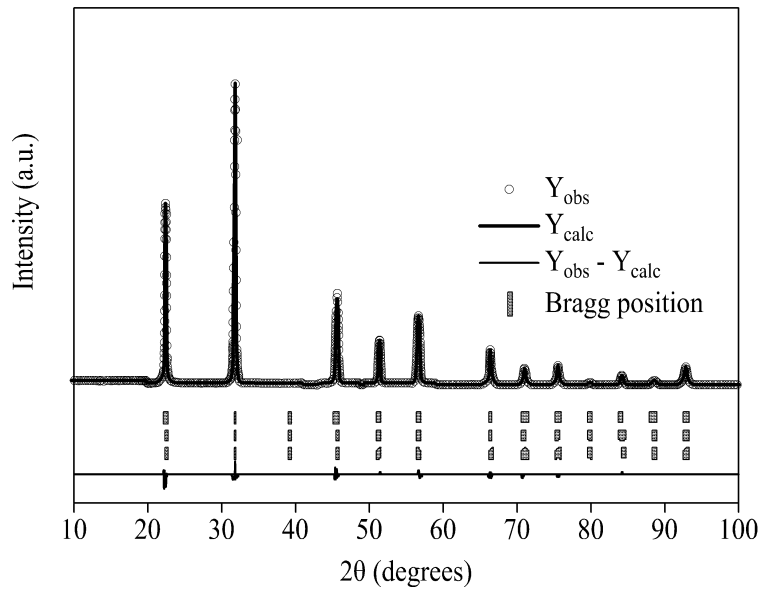
도면18b



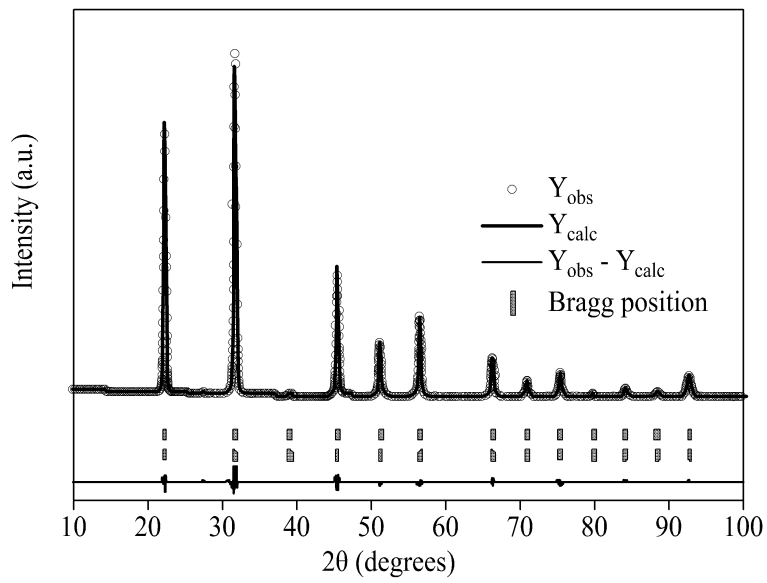
도면18c



도면18d



도면18e



도면19a

Table 1

Various parameters obtained from the Rietveld refinement of the XRD patterns of the NK(NS)-(0.04-x)BZ-xBAZ ceramics with $0.0 \leq x \leq 0.04$.

BAZ content	Structural model (SG)	Site label	x	y	z	Lattice parameter [Å]	Site occupancy	$R_p/R_{wp}/R_{exp}/R_b/R_f$
x = 0.0	Orthorhombic (Amm2) 69.91%	K/Na/Ba/	0(-)	0(-)	0(-)	a = 3.9790(2)	0.480(-)/0.480(-)/0.04(-)	3.68/4.76/3.09 1.33/1.06
		Nb/Sb/Zr/	0.500(-)	0(-)	0.501(2)	b = 5.6287(2)	0.893(-)/0.067(-)/0.04(-)	
		O1	0(-)	0(-)	0.460(9)	c = 5.6374(2)	1(-)	
		O2	0.500(-)	0.208(3)	0.224(3)	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	2(-)	
	Rhombohedral (R3m) 30.09%	K/Na/Ba/Bi/Ag	0(-)	0(-)	0.492(3)	a = b = 5.6304(2)	0.480(-)/0.480(-)/0.04(-)	3.68/4.76/3.09 2.04/1.31
		Nb/Sb/Zr	0(-)	0(-)	0(-)	c = 6.9055(5)	0.893(-)/0.062(-)/0.04(-)	
		O	0.511(-)	-0.511(-)	0.487(7)	$\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	3(-)	
		K/Na/Ba/Bi/Ag	0(-)	0(-)	0(-)	a = 3.9735(2)	0.480(-)/0.480(-)/0.03(-)/	
		Nb/Sb/Zr	0.500(-)	0(-)	0.502(3)	b = 5.6358(2)	0.005(-)/0.005(-)	
		O1	0(-)	0(-)	0.462(6)	c = 5.6424(2)	0.893(-)/0.067(-)/0.04(-)	
		O2	0.500(-)	0.220(3)	0.236(3)	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	1(-)	
	Rhombohedral (R3m) 29.22%	K/Na/Ba/Bi/Ag	0(-)	0(-)	0.480(3)	a = b = 5.6313(2)	0.480(-)/0.480(-)/0.03(-)/	3.60/4.78/3.25 1.32/0.86
		Nb/Sb/Zr	0(-)	0(-)	0(-)	c = 6.9095(5)	0.005(-)/0.005(-)	
		O	0.511(-)	-0.511(-)	0.484(-)	$\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	0.893(-)/0.067(-)/0.04(-)	
		K/Na/Ba/Bi/Ag	0(-)	0(-)	0(-)	a = b = 3.9790(2)	0.480(-)/0.480(-)/0.03(-)/	
x = 0.01	Rhombohedral (P4mm) 19.27%	Nb/Sb/Zr	0.500(-)	0.500(-)	0.548(7)	c = 3.9823(2)	0.005(-)/0.005(-)	3.60/4.78/3.25 1.50/0.84
		O1	0.500(-)	0.500(-)	0.096(23)	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	0.893(-)/0.062(-)/0.04(-)	
		O2	0.500(-)	0(-)	0.574(23)		1(-)	
							2(-)	

도면19b

Table 1
Various parameters obtained from the Rietveld refinement of the XRD patterns of the NK(NS)-(0.04-x)BZ-xBAZ ceramics with $0.0 \leq x \leq 0.04$.

BAZ content	Structural model (SG)	Site label	x	y	z	Lattice parameter [Å]	Site occupancy	$R_p/R_{wp}/R_{exp}/R_b/R_t$
x = 0.02	Orthorhombic (Amm2) 51.16%	K/Na/Ba/Bi/Ag	0(-)	0(-)	0(-)	a = 3.9719(2)	0.480(-)/0.480(-)/0.02(-)/	3.76/4.96/3.22 1.61/0.96
		O1	0.500(-)	0(-)	0.507(3)	b = 5.6370(2)	0.010(-)/0.010(-)	
		O2	0(-)	0(-)	0.467(4)	c = 5.6399(2)	0.893(-)/0.067(-)/0.04(-)	
			0.500(-)	0.232(4)	0.249(4)	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	1(-) 2(-)	
	Rhombohedral (R3m) 29.57%	K/Na/Ba/Bi/Ag	0(-)	0(-)	0.478(3)	a = b = 5.6301(2)	0.480(-)/0.480(-)/0.02(-)/	3.76/4.96/3.22 1.60/0.96
		Nb/Sb/Zr	0(-)	0(-)	0(-)	c = 6.9065(4)	0.010(-)/0.010(-)	
		O	0.511(-)	-0.511(-)	0.484(-)	$\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	0.893(-)/0.062(-)/0.04(-)	
							3(-)	
	Tetragonal (P4mm) 19.27%	K/Na/Ba/Bi/Ag	0(-)	0(-)	0(-)	a = b = 3.9767(2)	0.480(-)/0.480(-)/0.02(-)/	3.76/4.96/3.22 1.84/1.00
		Nb/Sb/Zr	0.500(-)	0.500(-)	0.550(6)	c = 3.9813(2)	0.01(-)/0.01(-)	
		O1	0.500(-)	0.500(-)	0.096(15)	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	0.893(-)/0.067(-)/0.04(-)	
		O2	0.500(-)	0(-)	0.584(15)		1(-) 2(-)	

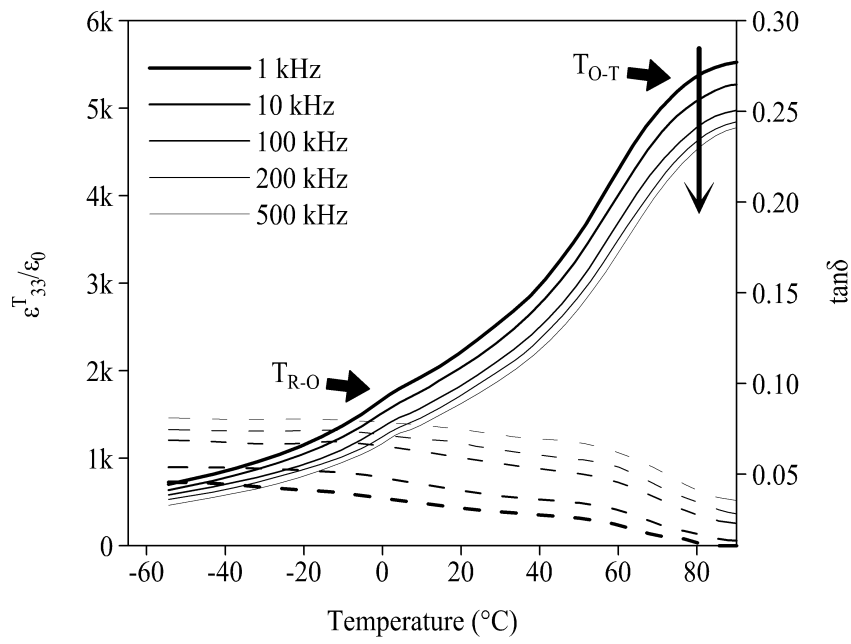
도면19c

Table 1

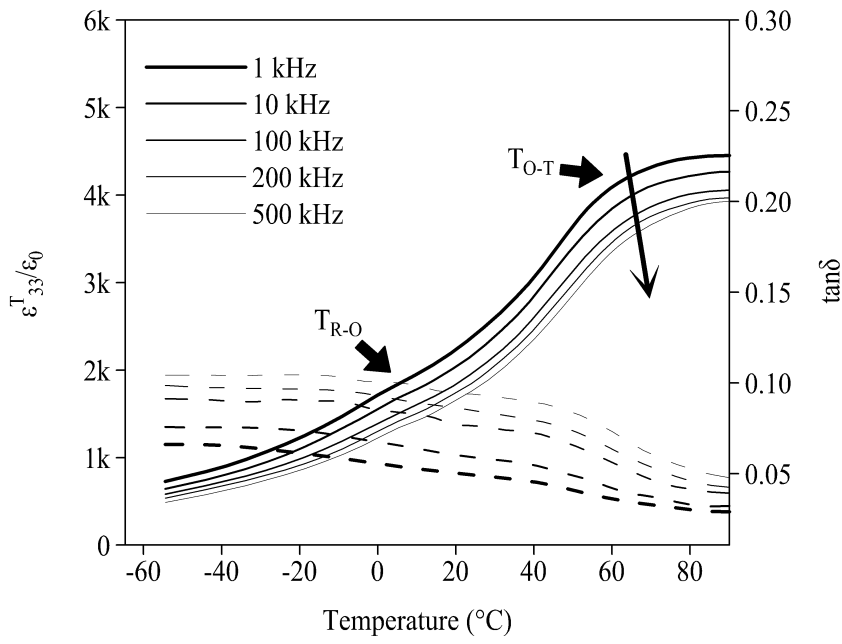
Various parameters obtained from the Rietveld refinement of the XRD patterns of the NK(NS)-(0.04-x)BZ-xBAZ ceramics with $0.0 \leq x \leq 0.04$.

BAZ content	Structural model (SG)	Site label	x	y	z	Lattice parameter [Å]	Site occupancy	$R_p/R_{wp}/R_{exp}/R_b/R_t$
x = 0.03	Orthorhombic (Amm2) 35.01%	K/Na/Ba/Bi/Ag	0(-)	0(-)	0(-)	a = 3.9730(3)	0.480(-)/0.480(-)/0.02(-)/	4.05/5.25/3.16 2.15/1.31
		Nb/Sb/Zr	0.500(-)	0(-)	0.499(7)	b = 5.6400(2)	0.015(-)/0.015(-)	
		O1	0(-)	0(-)	0.463(11)	c = 5.6432(2)	0.893(-)/0.067(-)/0.04(-)	
		O2	0.500(-)	0.233(11)	0.253(11)	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	1(-)	
	Rhombohedral (R3m) 31.90%	K/Na/Ba/Bi/Ag	0(-)	0(-)	0.463(3)	a = b = 5.6280(2)	0.480(-)/0.480(-)/0.01(-)/	4.05/5.25/3.16 1.37/0.76
		Nb/Sb/Zr	0(-)	0(-)	0(-)	c = 6.9071(5)	0.015(-)/0.015(-)	
		O	0.511(-)	-0.511(-)	0.484(-)	$\alpha = \beta = 90^\circ$	0.893(-)/0.067(-)/0.04(-)	
						$\gamma = 120^\circ$	3(-)	
	Tetragonal (P4mm) 33.09%	K/Na/Ba/Bi/Ag	0(-)	0(-)	0.0(-)	a = b = 3.9756(1)	0.480(-)/0.480(-)/0.01(-)/	4.05/5.25/3.16 2.05/1.21
		Nb/Sb/Zr	0.500(-)	0.500(-)	0.531(6)	c = 3.9851(1)	0.015(-)/0.015(-)	
		O1	0.500(-)	0.500(-)	0.039(7)	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	0.893(-)/0.067(-)/0.04(-)	
		O2	0.500(-)	0(-)	0.579(7)		1(-)	
x = 0.04	Rhombohedral (R3m) 30.18%	K/Na/Bi/Ag	0(-)	0(-)	0.473(3)	a = b = 5.6255(2)	0.480(-)/0.480(-)/	4.20/5.48/3.17 2.66/1.04
		Nb/Sb/Zr	0(-)	0(-)	0(-)	c = 6.9033(5)	0.02(-)/0.02(-)	
		O	0.495(-)	-0.495(-)	0.484(-)	$\alpha = \beta = 90^\circ$	0.893(-)/0.067(-)/0.04(-)	
						$\gamma = 120^\circ$	3(-)	
	Tetragonal (P4mm) 69.82%	K/Na/Bi/Ag	0(-)	0(-)	0.0(-)	a = b = 3.9705(1)	0.480(-)/0.480(-)/	4.20/5.48/3.17 2.96/1.75
		Nb/Sb/Zr	0.500(-)	0.500(-)	0.548(3)	c = 3.9871(1)	0.02(-)/0.02(-)	
		O1	0.500(-)	0.500(-)	0.005(10)	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	0.893(-)/0.067(-)/0.04(-)	
		O2	0.500(-)	0(-)	0.580(8)		1(-)	
							2(-)	

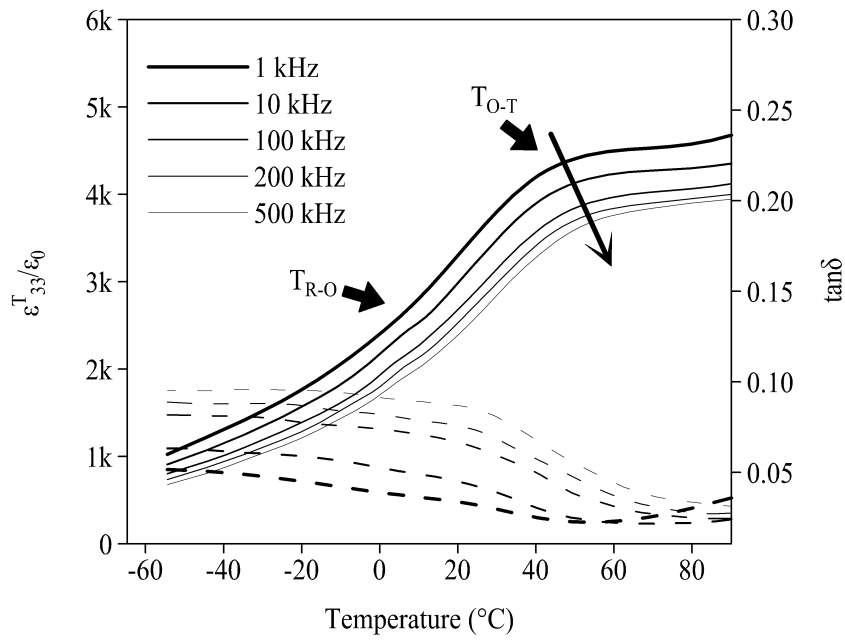
도면20a



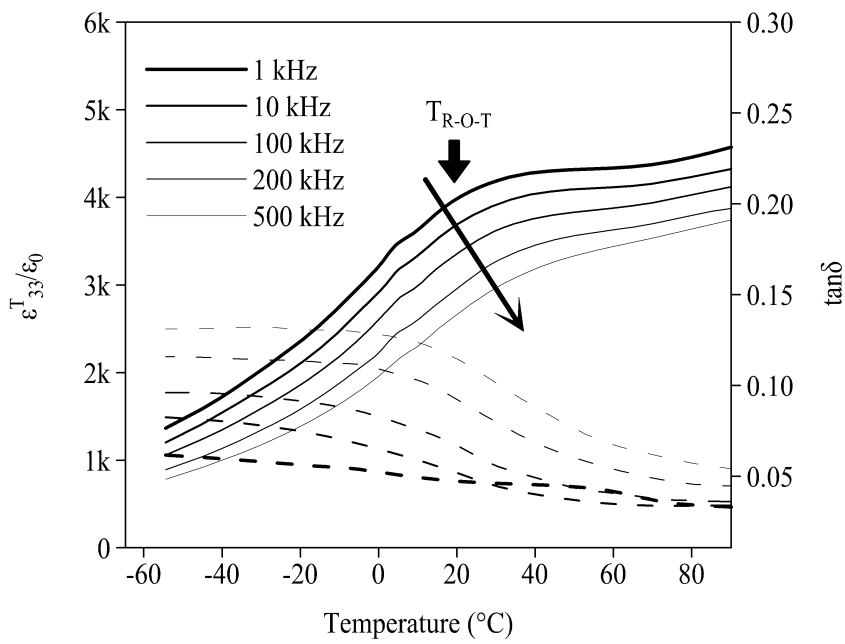
도면20b



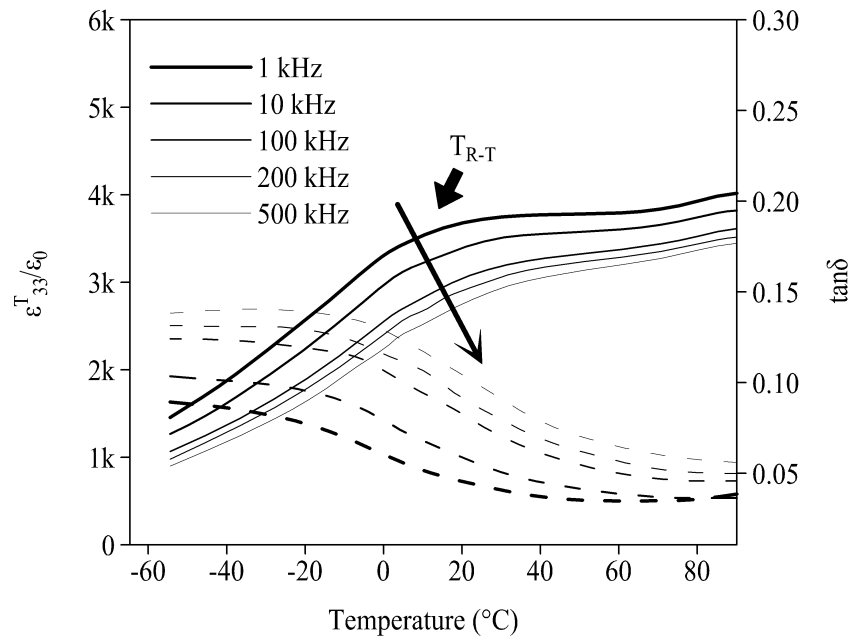
도면20c



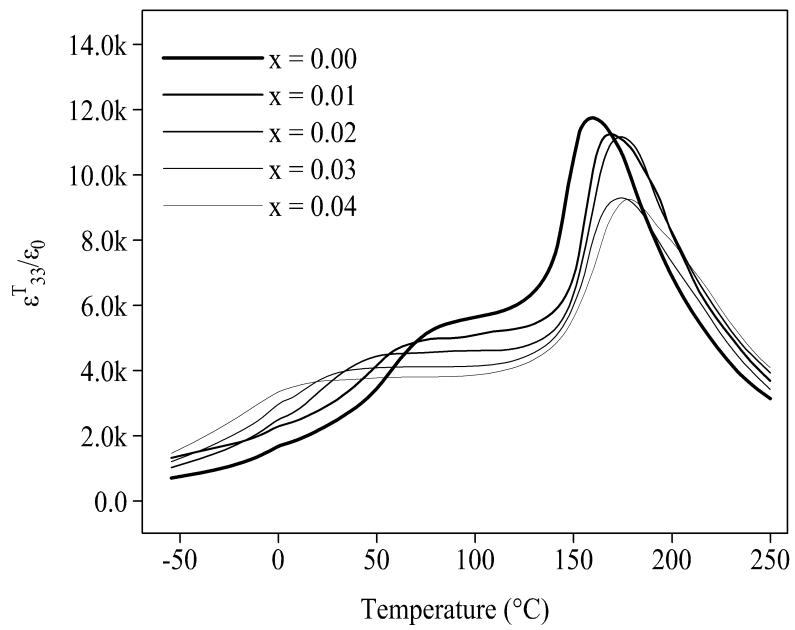
도면20d



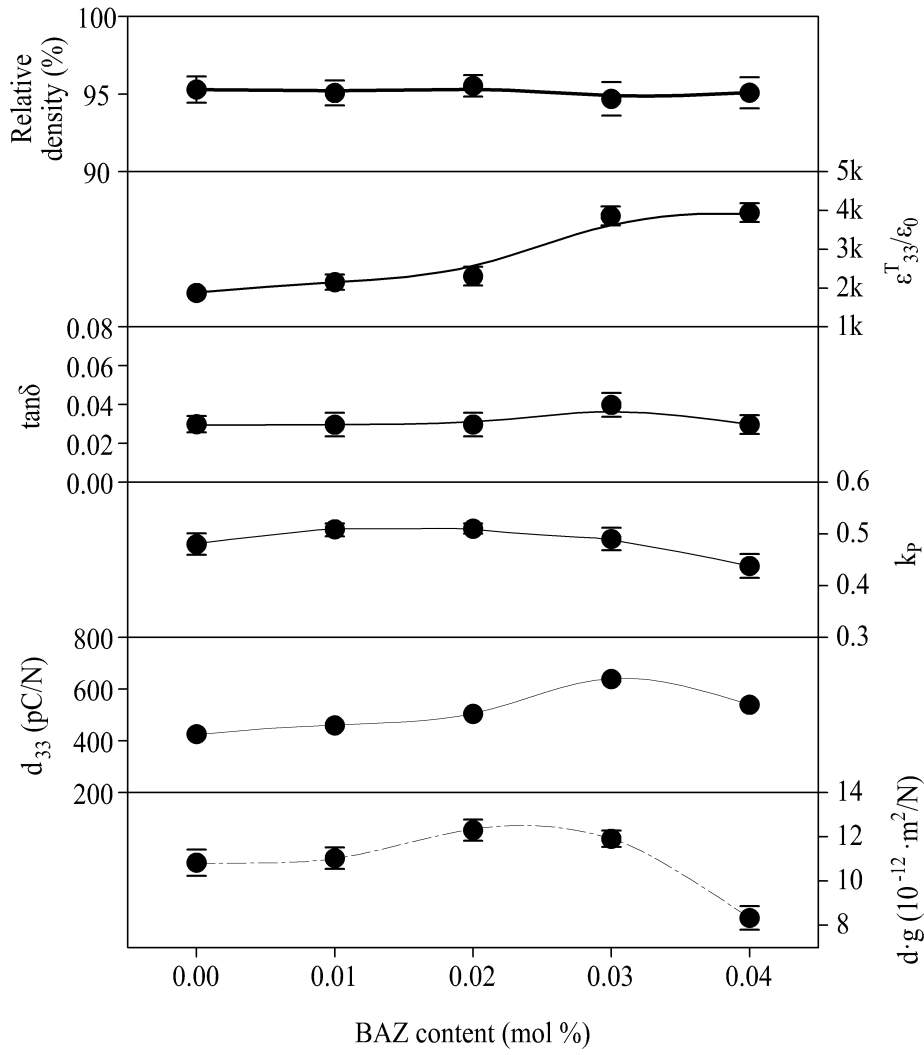
도면20e



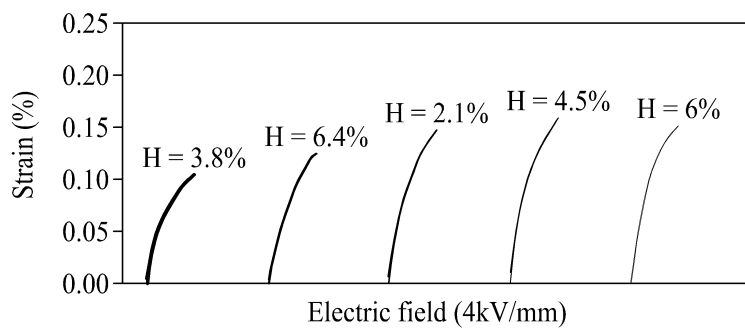
도면21



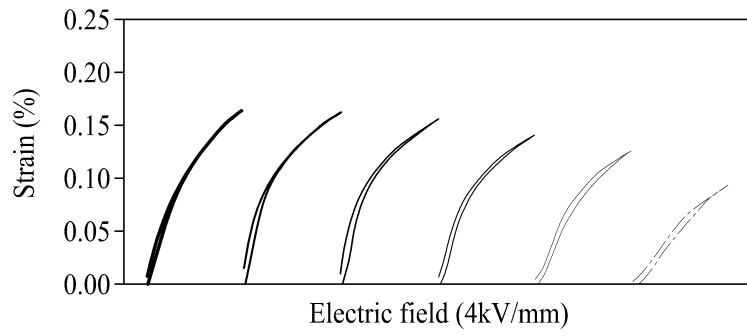
도면22



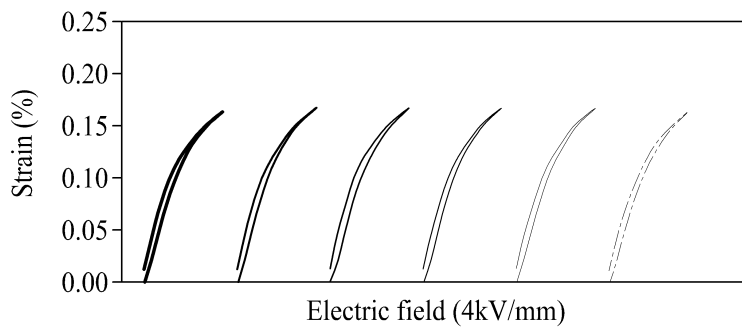
도면23a



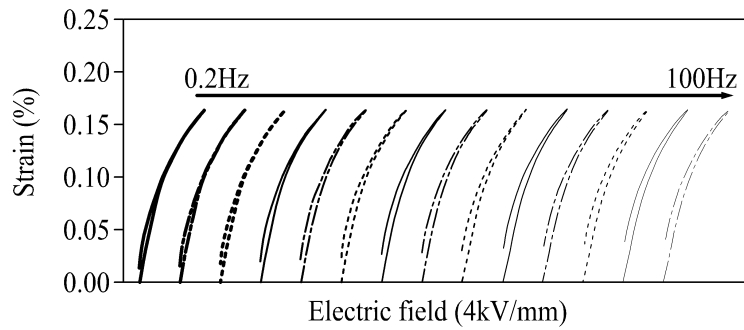
도면23b



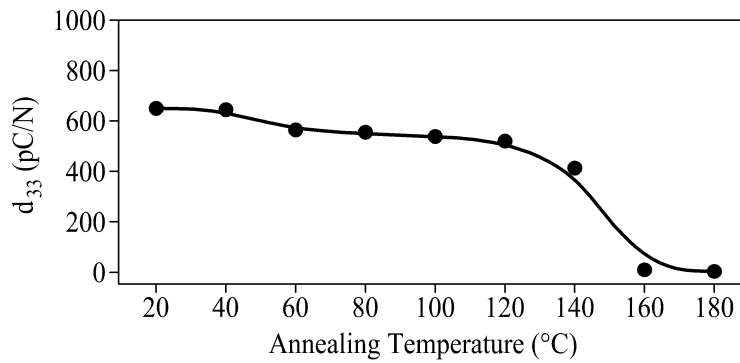
도면23c



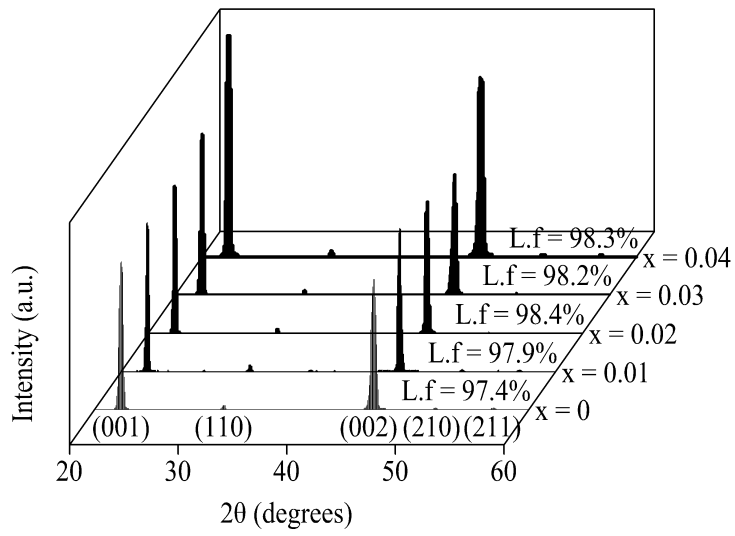
도면23d



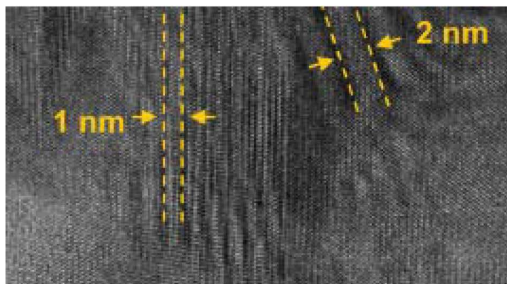
도면24



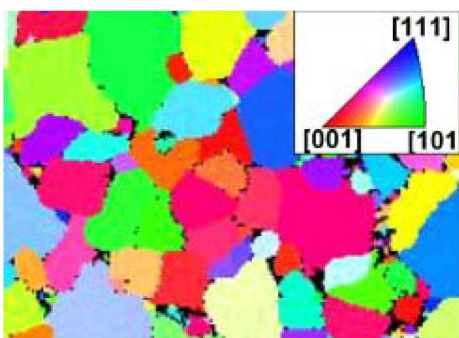
도면25



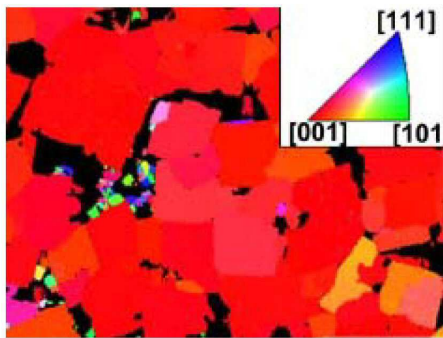
도면26



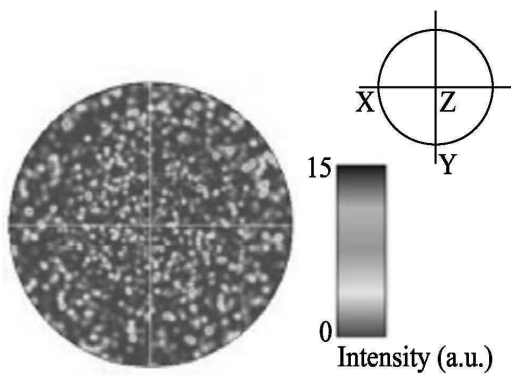
도면27a



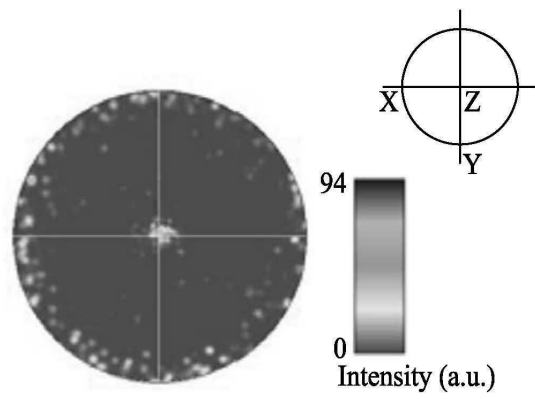
도면27b



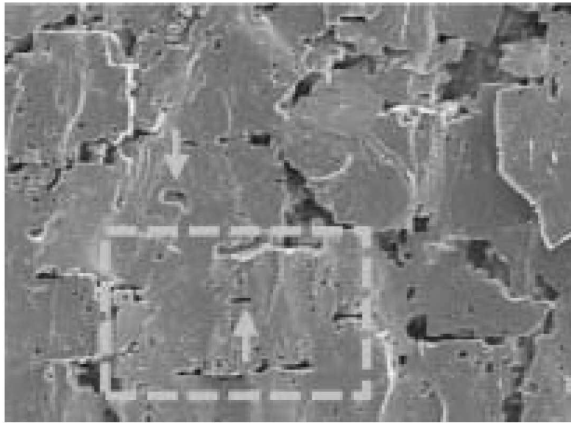
도면28a



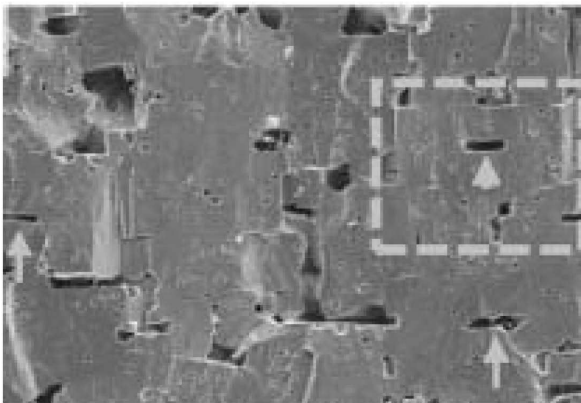
도면28b



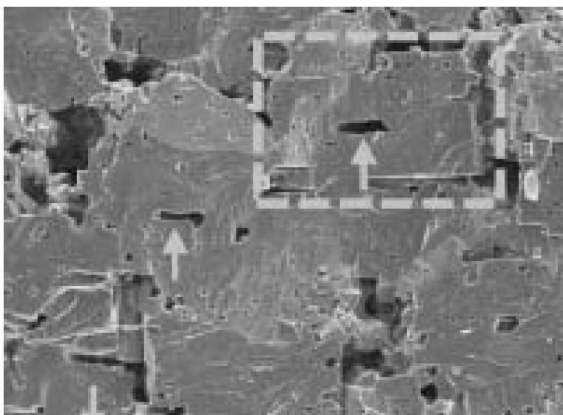
도면29a



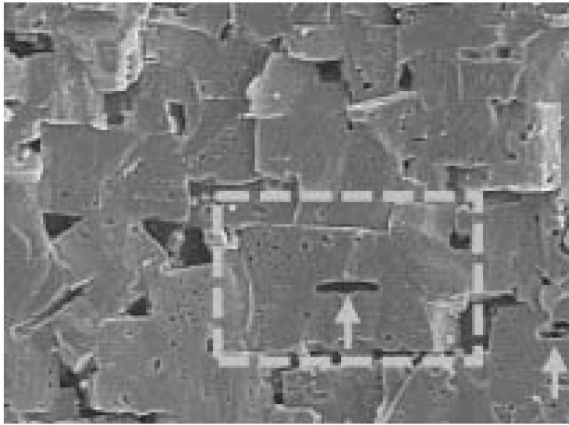
도면29b



도면29c



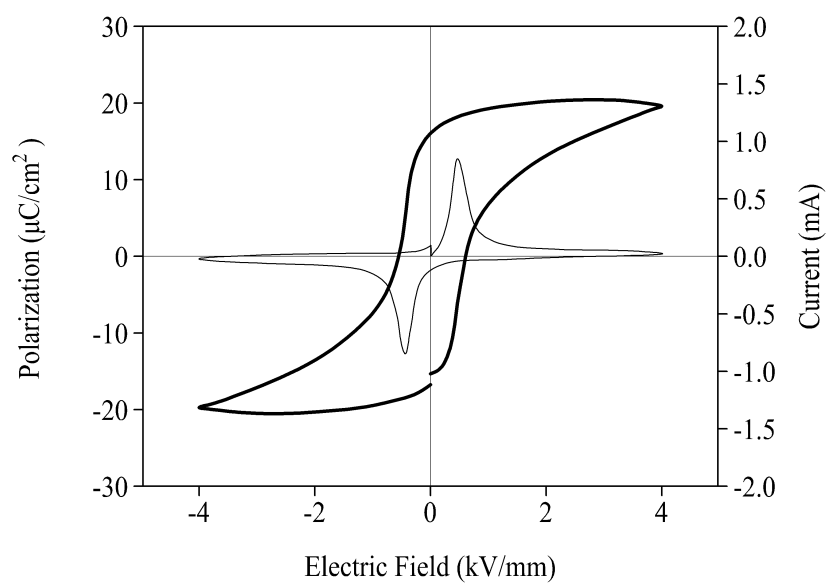
도면29d



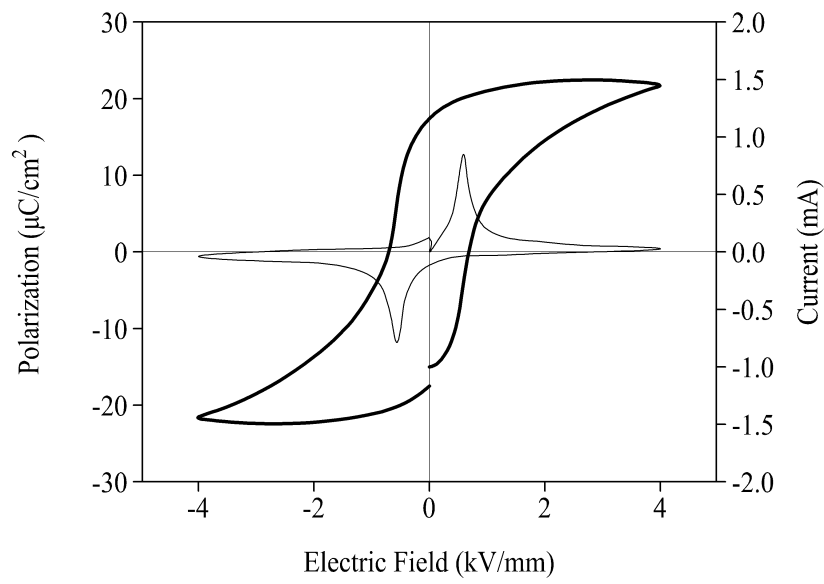
도면29e



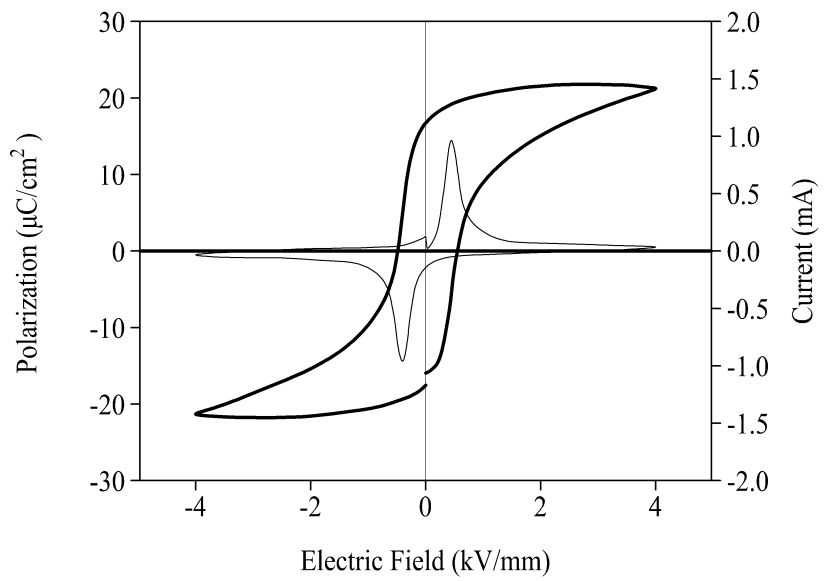
도면30a



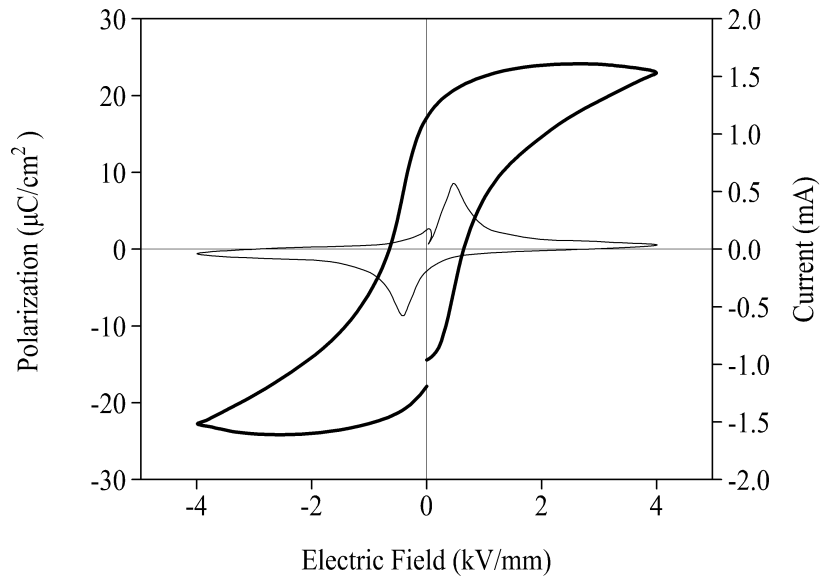
도면30b



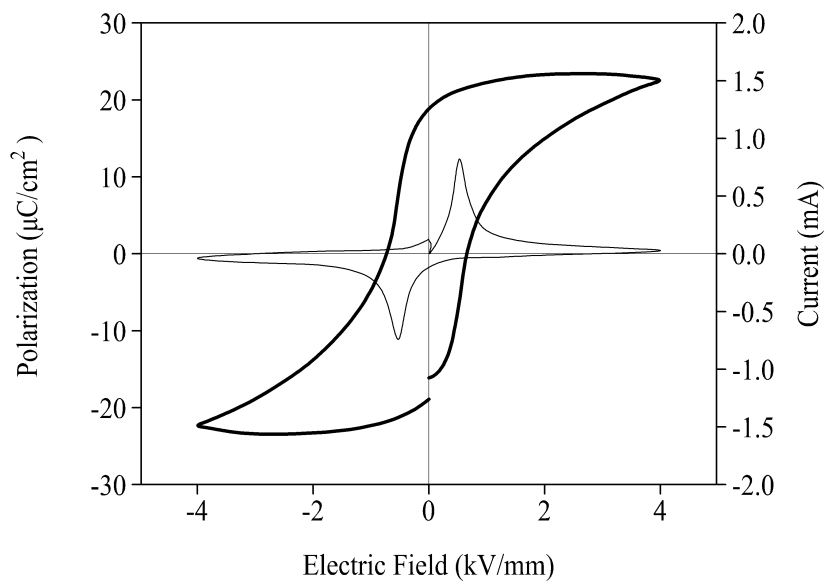
도면30c



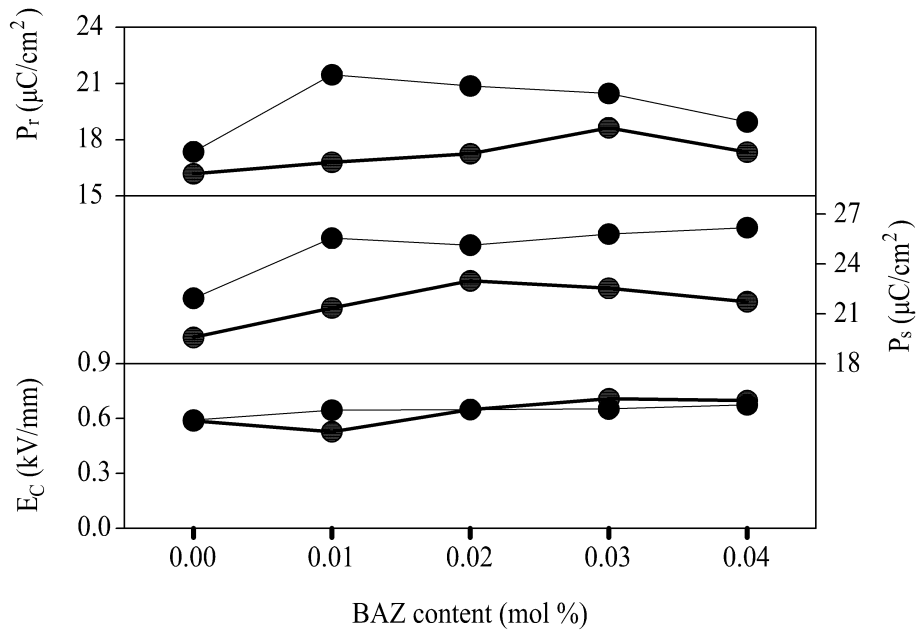
도면30d



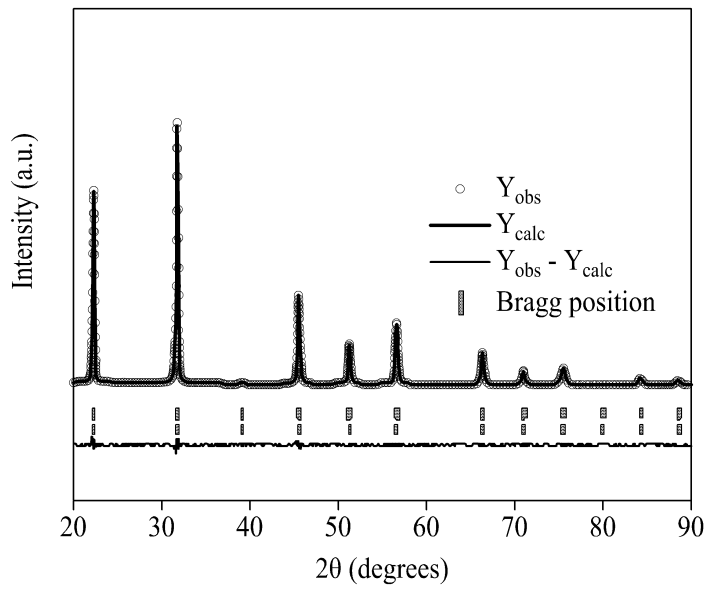
도면30e



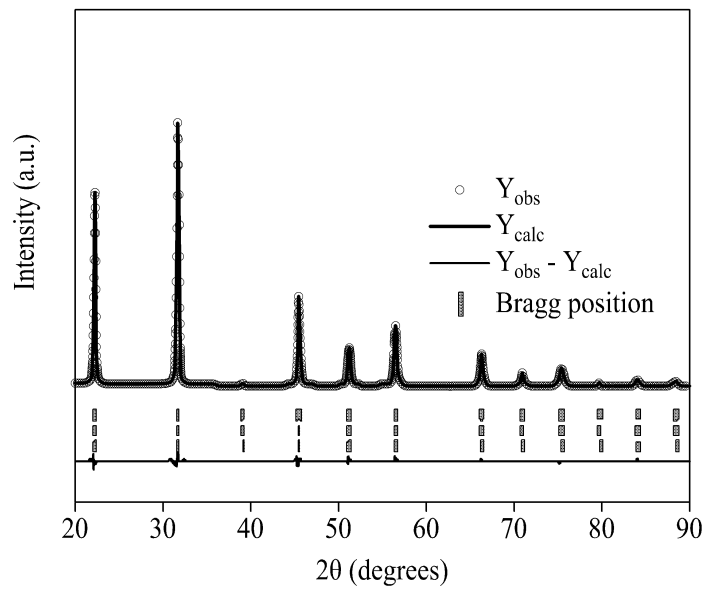
도면31



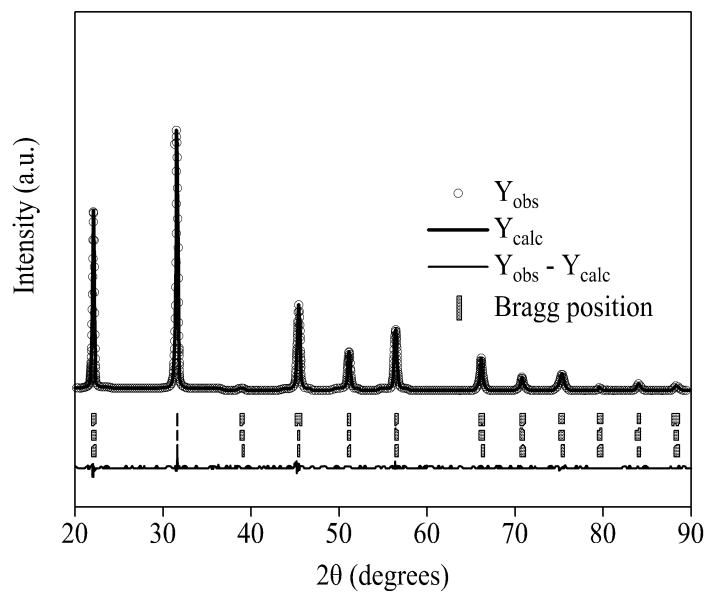
도면32a



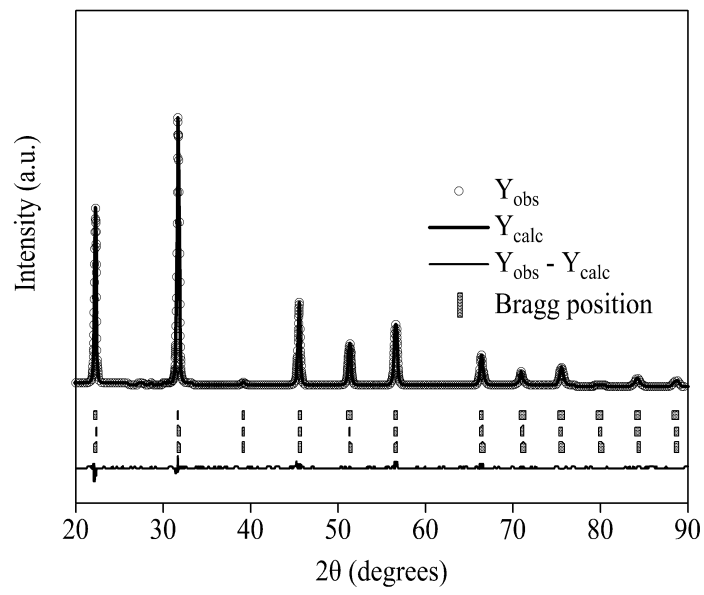
도면32b



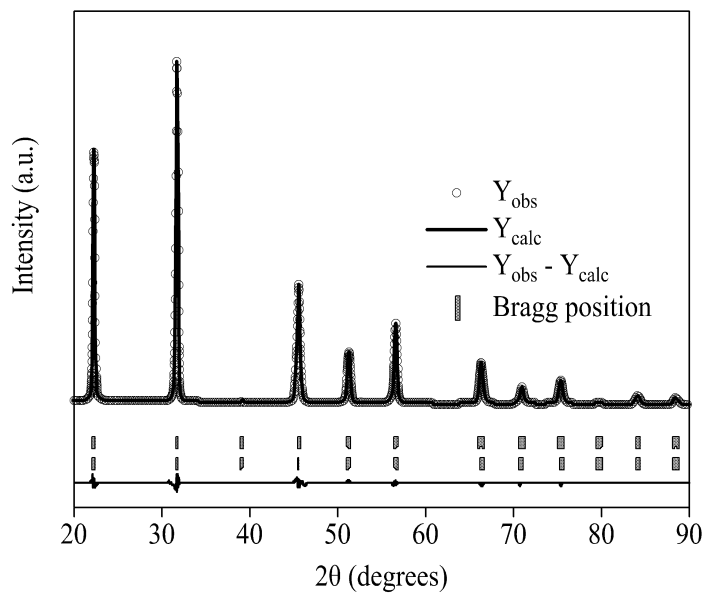
도면32c



도면32d



도면32e



도면33a

Table 2
Various parameters obtained from the Rietveld refinement of the XRD patterns of the NK(NS)-(0.04-x)BZ-xBAZ ceramics with $0.0 \leq x \leq 0.04$.

BAZ content	Structural model (SG)	Site label	x	y	z	Lattice parameter [Å]	Site occupancy	$R_p/R_{wp}/R_{exp}/R_b/R_t$
x = 0.0	Orthorhombic (Amm2) 70.75%	K/Na/Ba/	0(-)	0(-)	0(-)	a = 3.9740(2)	0.480(-)/0.480(-)/0.04(-)	3.81/5.08/3.17
		Nb/Sb/Zr/	0.500(-)	0(-)	0.501(2)	b = 5.6297(2)	0.893(-)/0.067(-)/0.04(-)	1.74/1.09
		O1	0(-)	0(-)	0.482(10)	c = 5.6394(2)	1(-)	
		O2	0.500(-)	0.212(2)	0.232(2)	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	2(-)	
	Rhombohedral (R3m) 30.09%	K/Na/Ba/Bi/Ag	0(-)	0(-)	0.488(3)	a = b = 5.6289(2)	0.480(-)/0.480(-)/0.04(-)	3.81/5.08/3.17
		Nb/Sb/Zr	0(-)	0(-)	0(-)	c = 6.9017(6)	0.893(-)/0.062(-)/0.04(-)	1.38/0.75
		O	0.511(-)	-0.511(-)	0.484(7)	$\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	3(-)	
		K/Na/Ba/Bi/Ag	0(-)	0(-)	0(-)	a = 3.9725(2)	0.480(-)/0.480(-)/0.03(-)/	3.69/5.00/3.19
		Nb/Sb/Zr	0.500(-)	0(-)	0.501(3)	b = 5.6338(3)	0.005(-)/0.005(-)	1.09/0.81
		O1	0(-)	0(-)	0.475(7)	c = 5.6405(3)	0.893(-)/0.067(-)/0.04(-)	
		O2	0.500(-)	0.214(4)	0.231(2)	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	1(-) 2(-)	
	Rhombohedral (R3m) 28.65%	K/Na/Ba/Bi/Ag	0(-)	0(-)	0.476(3)	a = b = 5.6298(2)	0.480(-)/0.480(-)/0.03(-)/	3.69/5.00/3.19
		Nb/Sb/Zr	0(-)	0(-)	0(-)	c = 6.9058(6)	0.005(-)/0.005(-)	1.05/0.56
		O	0.511(-)	-0.511(-)	0.484(-)	$\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	0.893(-)/0.067(-)/0.04(-)	
		K/Na/Ba/Bi/Ag	0(-)	0(-)	0(-)	a = b = 3.9766(3)	0.480(-)/0.480(-)/0.03(-)/	3.69/5.00/3.19
x = 0.01	Tetragonal (P4mm) 12.70%	Nb/Sb/Zr	0.500(-)	0.500(-)	0.561(12)	c = 3.9799(3)	0.005(-)/0.005(-)	1.20/0.86
		O1	0.500(-)	0.500(-)	0.101(24)	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	0.893(-)/0.062(-)/0.04(-)	
		O2	0.500(-)	0(-)	0.589(24)		1(-) 2(-)	

도면33b

Table 2

Various parameters obtained from the Rietveld refinement of the XRD patterns of the NK(NS)-(0.04-x)BZ-xBAZ ceramics with $0.0 \leq x \leq 0.04$.

BAZ content	Structural model (SG)	Site label	K/Na/Ba/Bi/Ag	Nb/Sb/Zr	x	y	z	Lattice parameter [Å]	Site occupancy	$R_p/R_{wp}/R_{exp}/R_f/R_t$
x = 0.02	Orthorhombic (Amn2) 52.09%	O1 O2	K/Na/Ba/Bi/Ag	Nb/Sb/Zr	0(-) 0.500(-) 0(-) 0.500(-)	0(-) 0(-) 0(-) 0.227(4)	0(-) 0.506(3) 0.469(4) 0.245(4)	a = 3.9729(2) b = 5.6385(2) c = 5.6415(3) $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	0.480(-)/0.480(-)/0.02(-)/ 0.010(-)/0.010(-) 0.893(-)/0.067(-)/0.04(-) 1(-) 2(-)	3.73/4.90/3.16 1.43/0.82
	Rhombohedral (R3m) 28.16%	K/Na/Ba/Bi/Ag Nb/Sb/Zr O	K/Na/Ba/Bi/Ag	Nb/Sb/Zr	0(-) 0(-) 0.511(-)	0(-) 0(-) -0.511(-)	0.476(4) 0(-) 0.484(-)	a = b = 5.6301(2) c = 6.9066(6) $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	0.480(-)/0.480(-)/0.02(-)/ 0.010(-)/0.010(-) 0.893(-)/0.062(-)/0.04(-) 3(-)	3.73/4.90/3.16 0.96/0.81
	Tetragonal (P4mm) 19.75%	K/Na/Ba/Bi/Ag Nb/Sb/Zr O1 O2	K/Na/Ba/Bi/Ag	Nb/Sb/Zr	0(-) 0.500(-) 0.500(-) 0.500(-)	0(-) 0.500(-) 0.500(-) 0(-)	0(-) 0.547(7) 0.092(16) 0.587(16)	a = b = 3.9769(2) c = 3.9815(2) $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	0.480(-)/0.480(-)/0.02(-)/ 0.01(-)/0.01(-) 0.893(-)/0.067(-)/0.04(-) 1(-) 2(-)	3.73/4.90/3.16 1.53/0.82

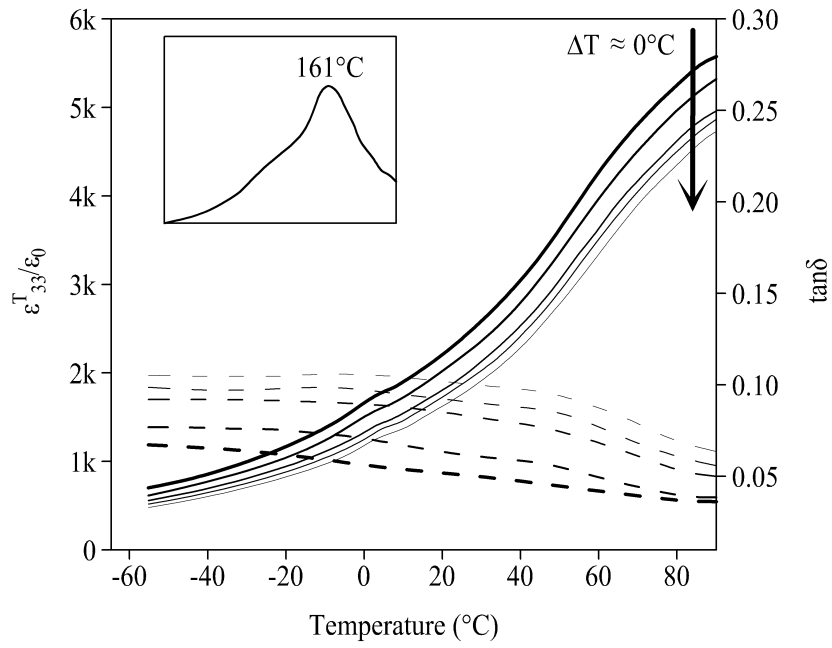
도면33c

Table 2

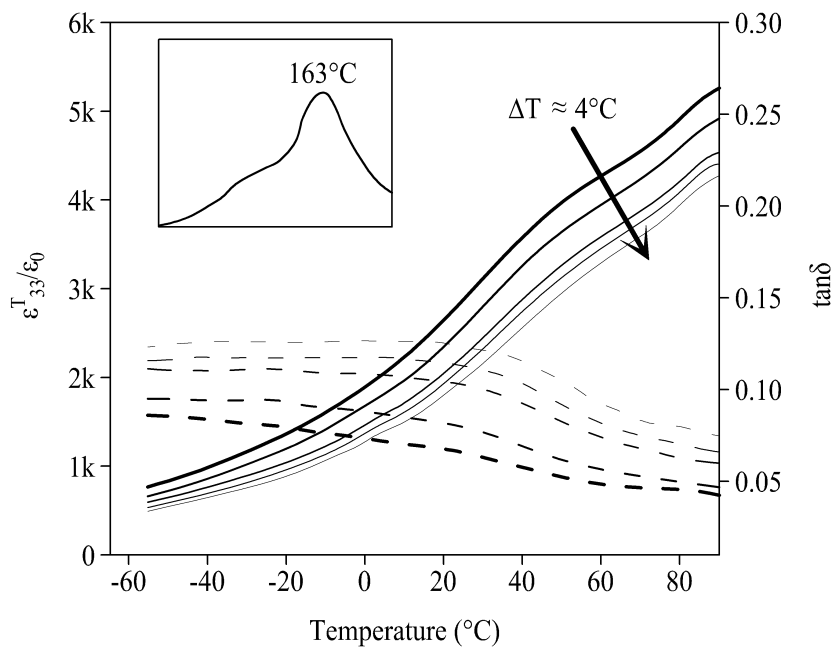
Various parameters obtained from the Rietveld refinement of the XRD patterns of the NK(NS)-(0.04-x)BZ-xBAZ ceramics with $0.0 \leq x \leq 0.04$.

BAZ content	Structural model (SG)	Site label	K/Na/Ba/Bi/Ag	x	y	z	Lattice parameter [Å]	Site occupancy	$R_p/R_{wp}/R_{exp}/R_b/R_t$
x = 0.03	Orthorhombic (Amn2) 35.36%	K/Na/Ba/Bi/Ag	0(-)	0(-)	0(-)	0(-)	a = 3.9712(3)	0.480(-)/0.480(-)/0.01(-)/	3.95/5.29/3.14
		Nb/Sb/Zr	0.500(-)	0(-)	0(-)	0.503(5)	b = 5.6408(3)	0.015(-)/0.015(-)	2.43/2.07
		O1	0(-)	0(-)	0(-)	0.452(7)	c = 5.6440(3)	0.893(-)/0.067(-)/0.04(-)	
		O2	0.500(-)	0.232(7)	0.252(7)		$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	1(-)	
	Rhombohedral (R3m) 30.13%	K/Na/Ba/Bi/Ag	0(-)	0(-)	0(-)	0.464(3)	a = b = 5.6271(2)	0.480(-)/0.480(-)/0.01(-)/	3.95/5.29/3.14
		Nb/Sb/Zr	0(-)	0(-)	0(-)	0(-)	c = 6.9049(6)	0.015(-)/0.015(-)	1.83/2.00
		O	0.511(-)	-0.511(-)	0.484(-)		$\alpha = \beta = 90^\circ$	0.893(-)/0.067(-)/0.04(-)	
							$\gamma = 120^\circ$	3(-)	
	Tetragonal (P4mm) 34.51%	K/Na/Ba/Bi/Ag	0(-)	0(-)	0(-)	0(-)	a = b = 3.9758(2)	0.480(-)/0.480(-)/0.01(-)/	3.83/5.08/3.14
		Nb/Sb/Zr	0.500(-)	0.500(-)	0.537(5)		c = 3.9853(2)	0.015(-)/0.015(-)	2.30/1.83
		O1	0.500(-)	0.500(-)	0.077(8)		$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	0.893(-)/0.067(-)/0.04(-)	
		O2	0.500(-)	0(-)	0.577(8)			1(-)	
x = 0.04	Rhombohedral (R3m) 30.10%	K/Na/Bi/Ag	0(-)	0(-)	0(-)	0.485(10)	a = b = 5.6261(3)	0.480(-)/0.480(-)/	3.79/4.91/2.86
		Nb/Sb/Zr	0(-)	0(-)	0(-)	0(-)	c = 6.9048(7)	0.02(-)/0.02(-)	1.99/1.31
		O	0.495(-)	-0.495(-)	0.484(-)		$\alpha = \beta = 90^\circ$	0.893(-)/0.067(-)/0.04(-)	
							$\gamma = 120^\circ$	3(-)	
	Tetragonal (P4mm) 69.90%	K/Na/Bi/Ag	0(-)	0(-)	0(-)	0(-)	a = b = 3.9702(2)	0.480(-)/0.480(-)/	3.79/4.91/2.86
		Nb/Sb/Zr	0.500(-)	0.500(-)	0.559(3)		c = 3.9884(2)	0.02(-)/0.02(-)	2.36/1.53
		O1	0.500(-)	0.500(-)	0.040(7)		$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	0.893(-)/0.067(-)/0.04(-)	
		O2	0.500(-)	0(-)	0.586(5)			1(-)	
								2(-)	

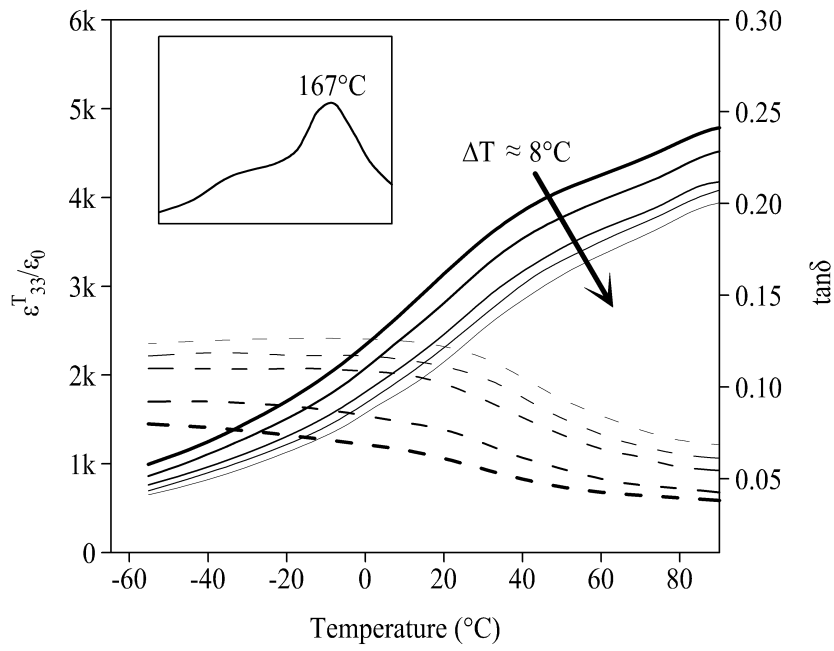
도면34a



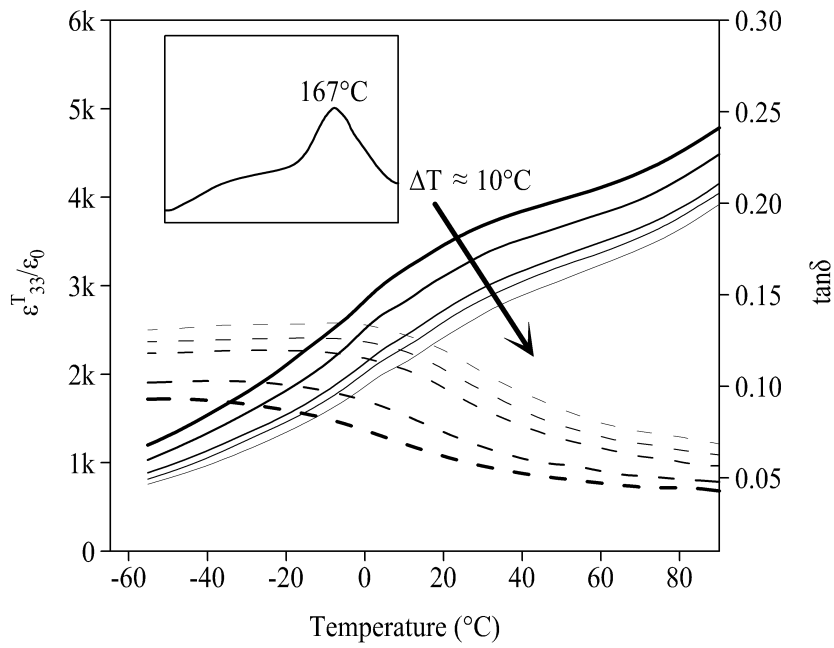
도면34b



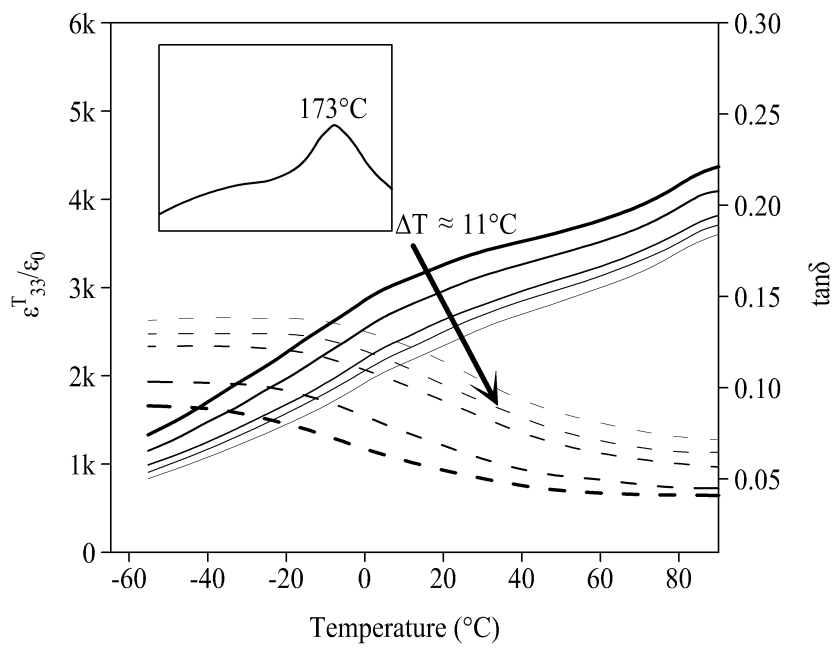
도면34c



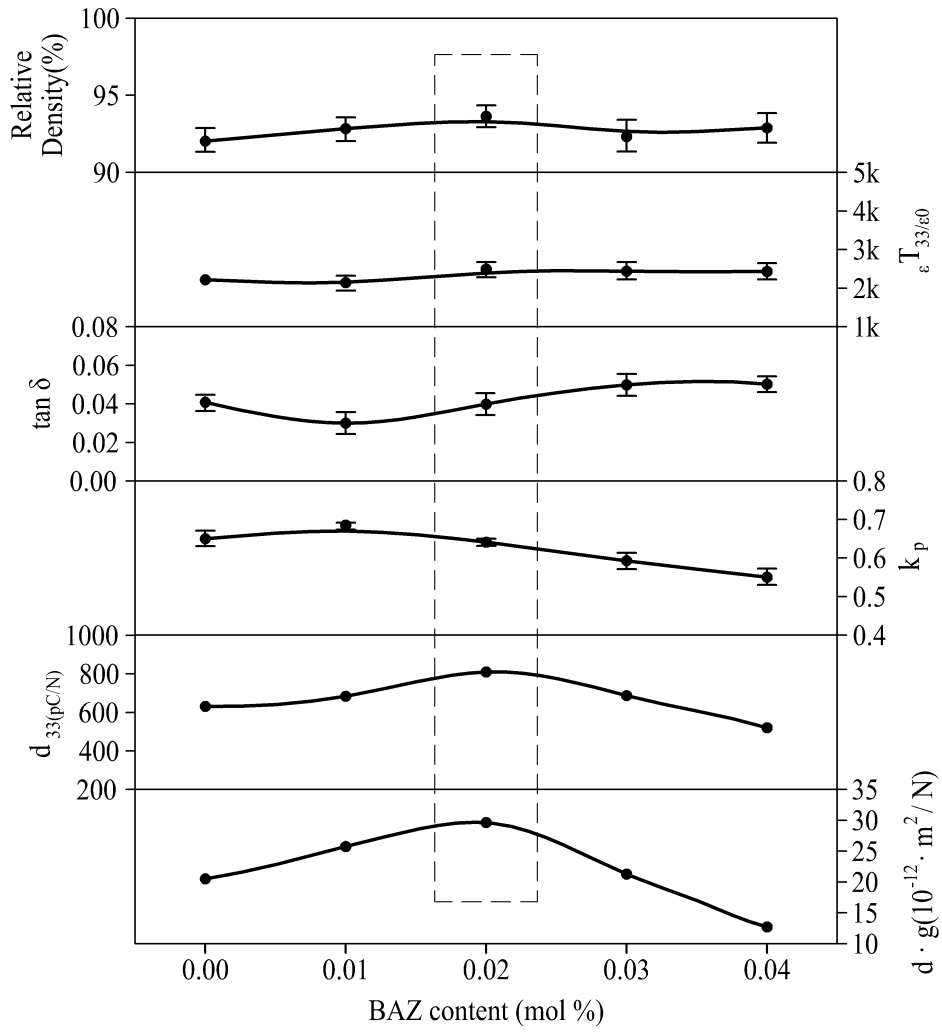
도면34d



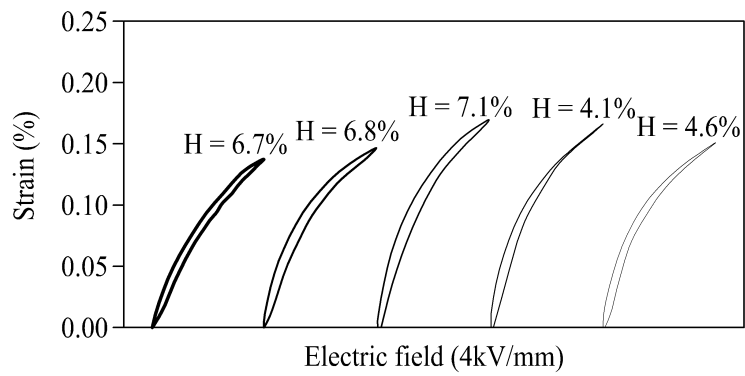
도면34e



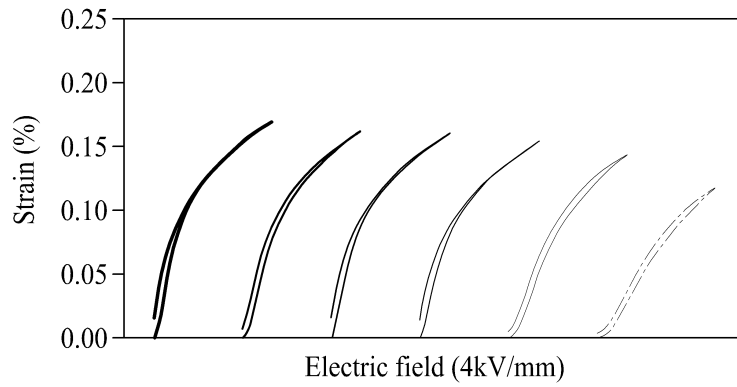
도면35



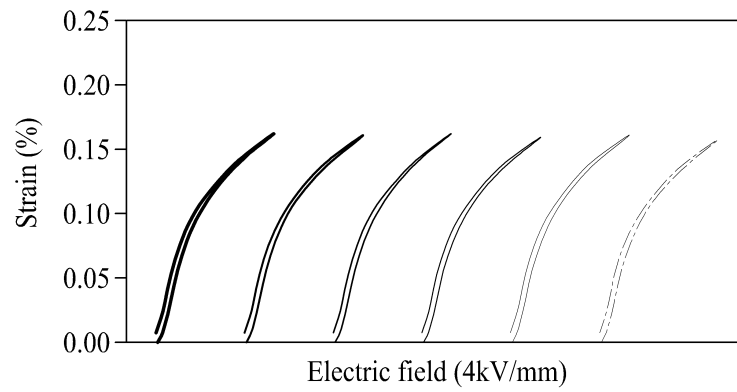
도면36a



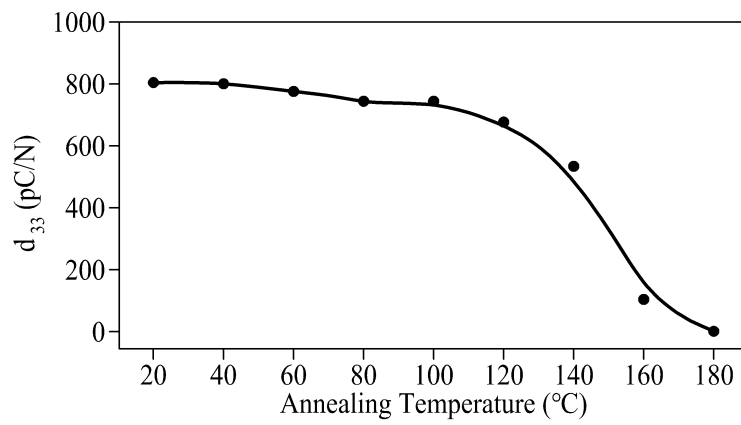
도면36b



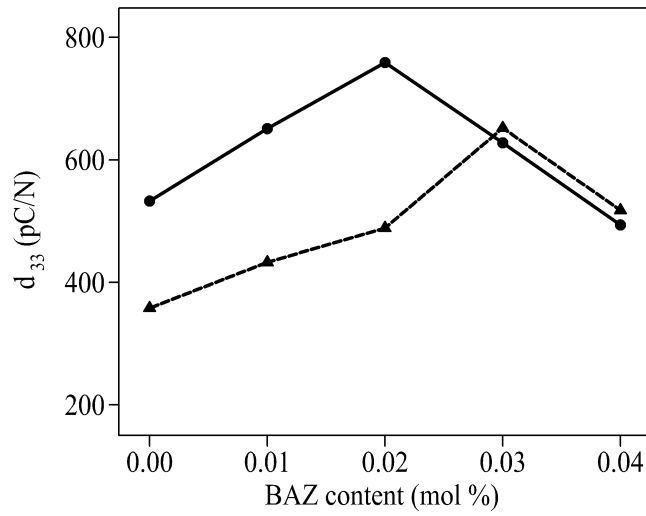
도면36c



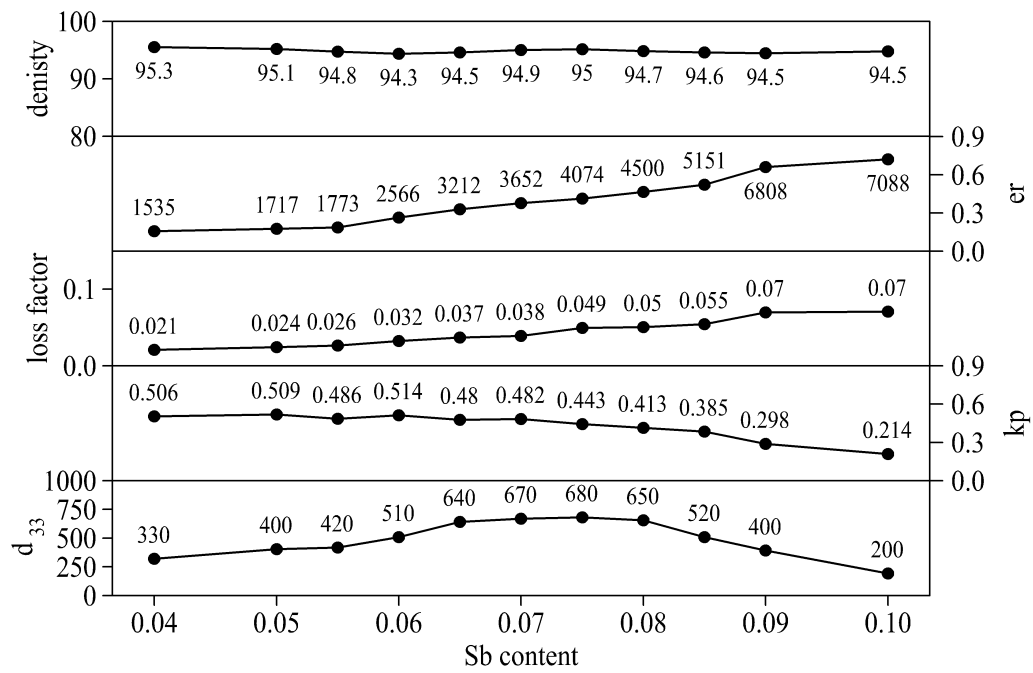
도면37



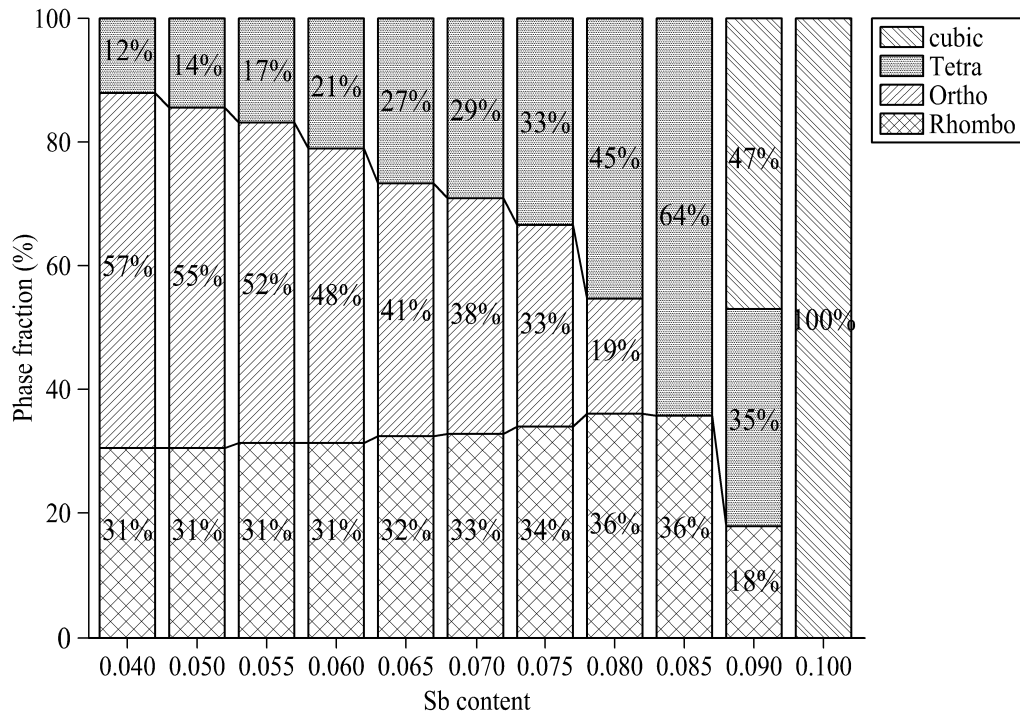
도면38



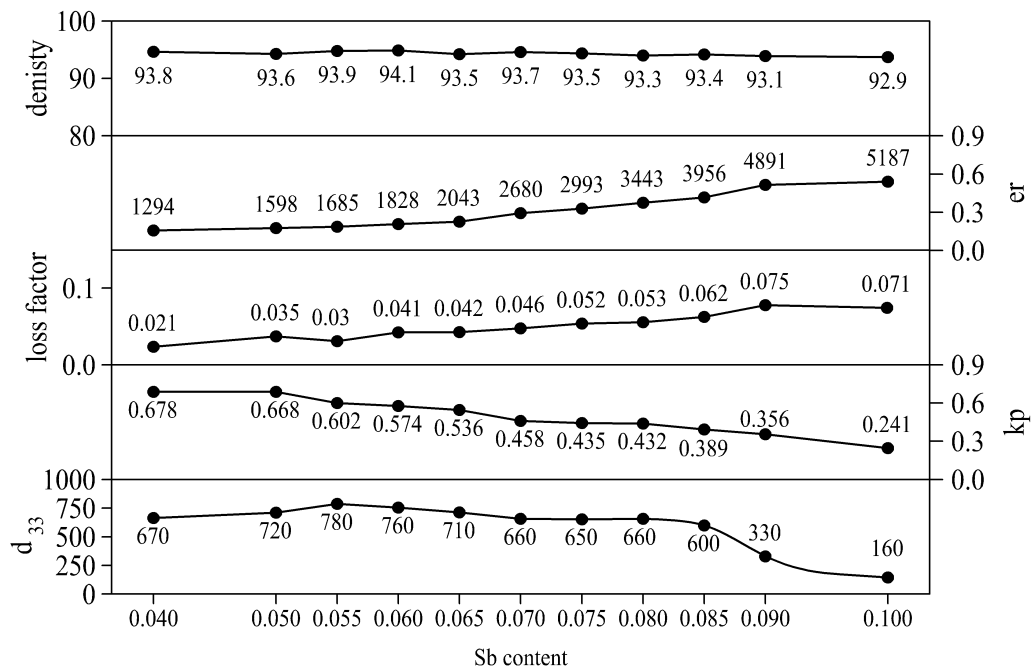
도면39



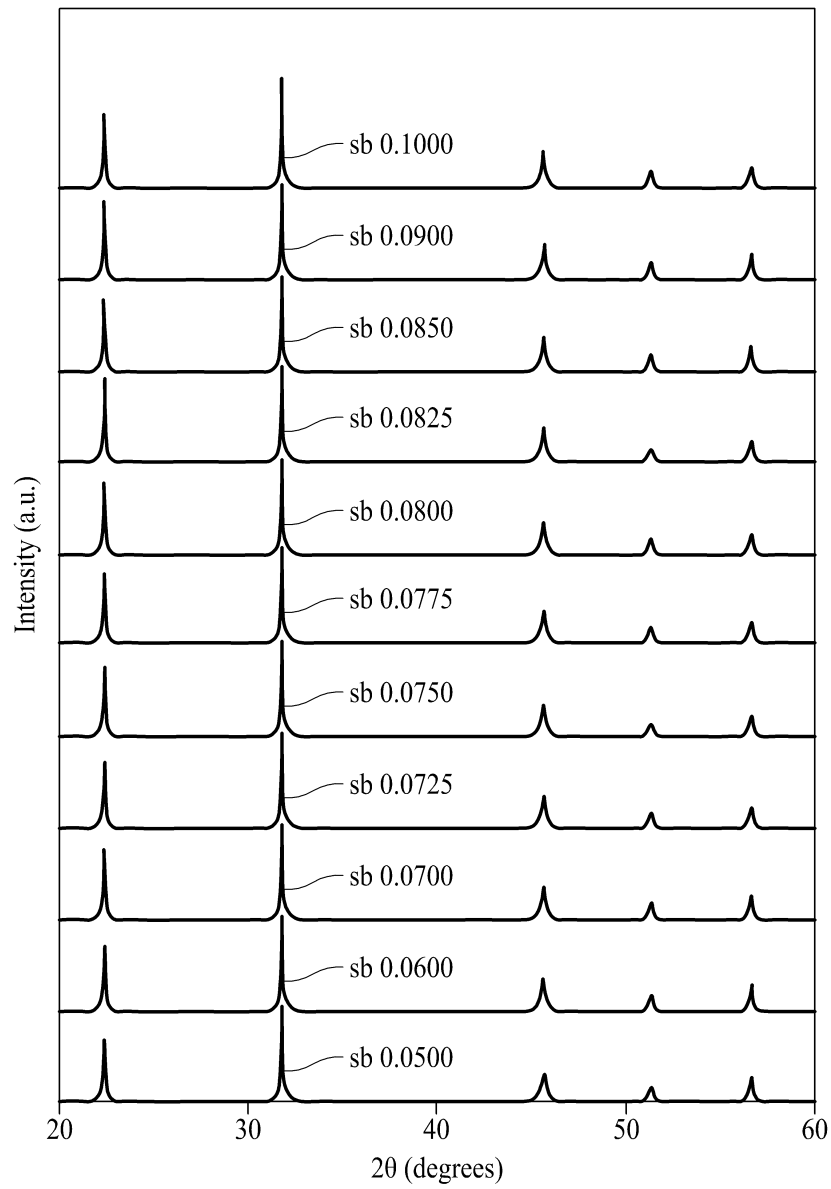
도면40



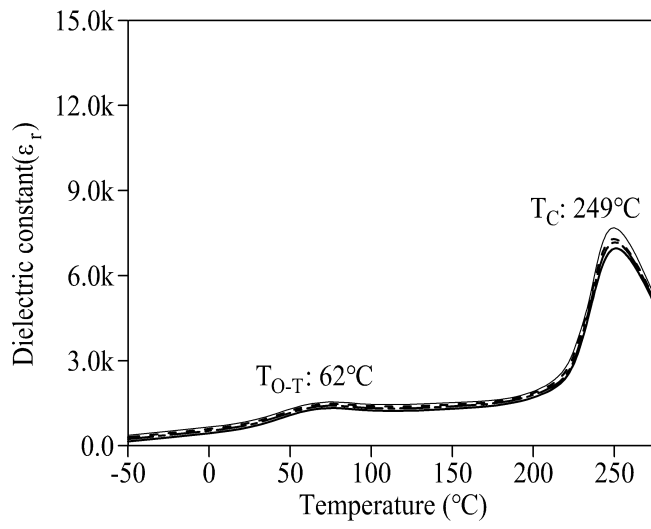
도면41



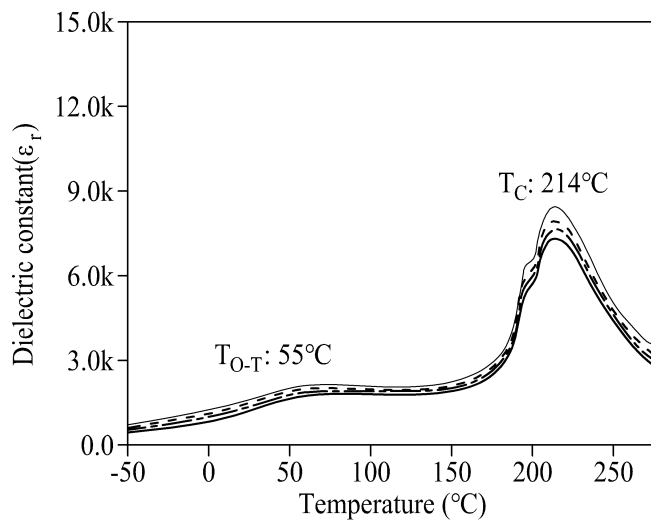
도면42



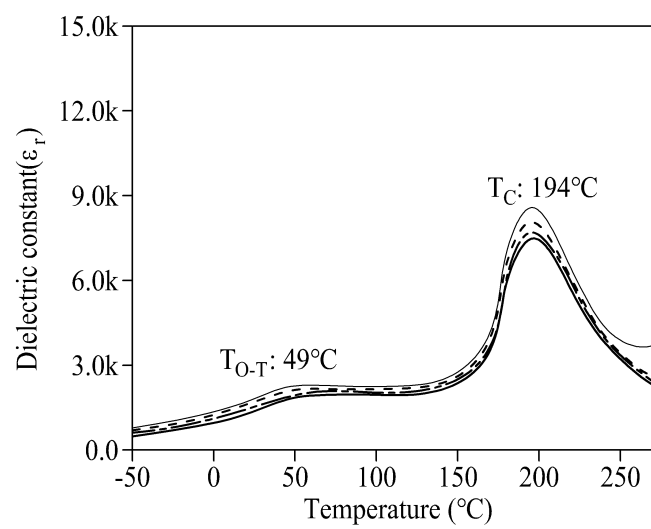
도면43a



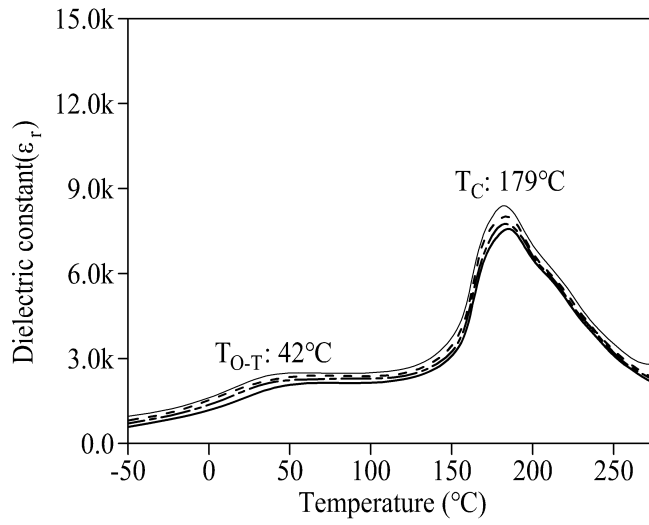
도면43b



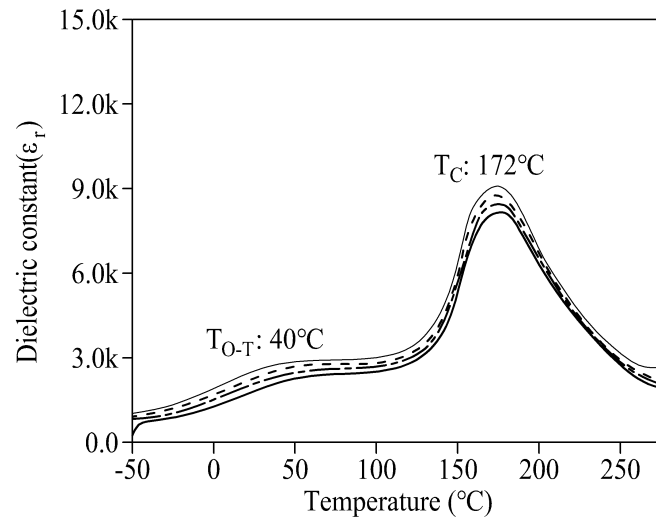
도면43c



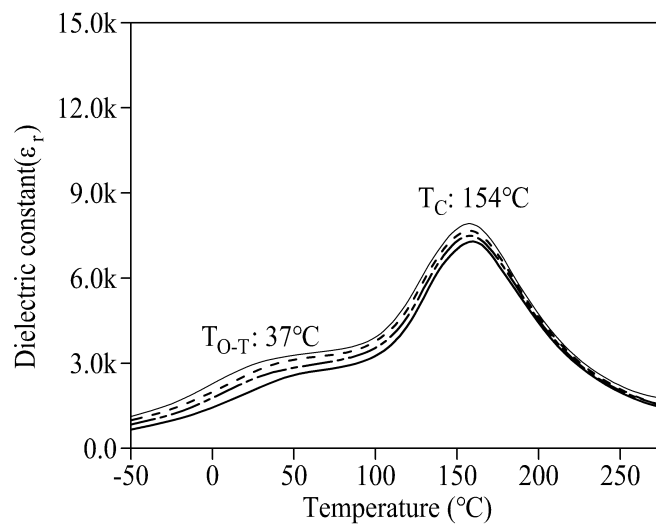
도면43d



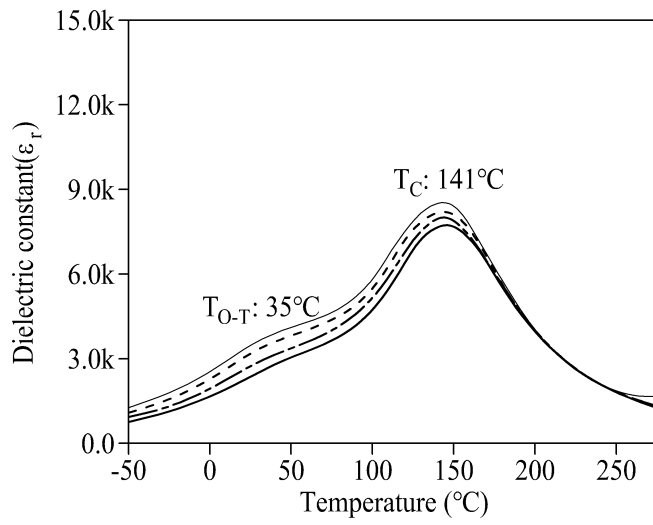
도면43e



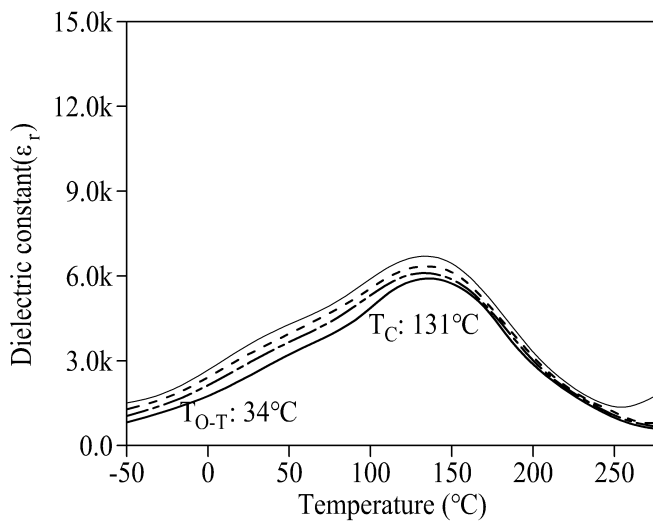
도면43f



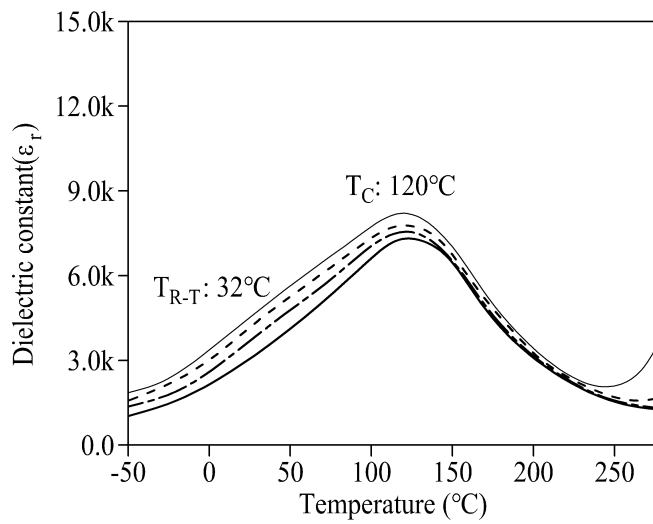
도면43g



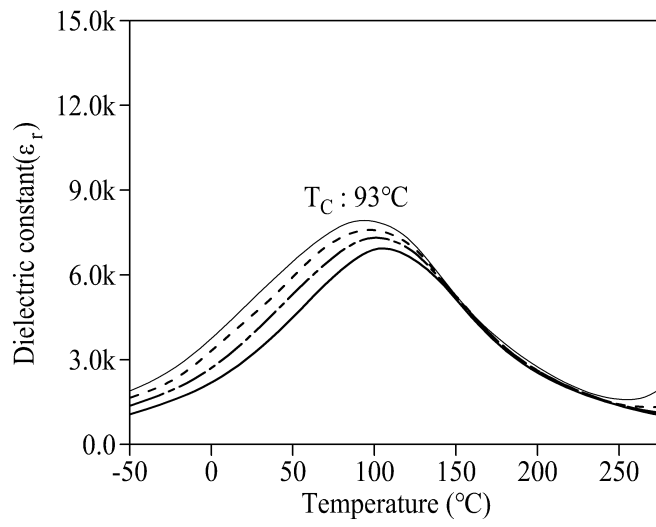
도면43h



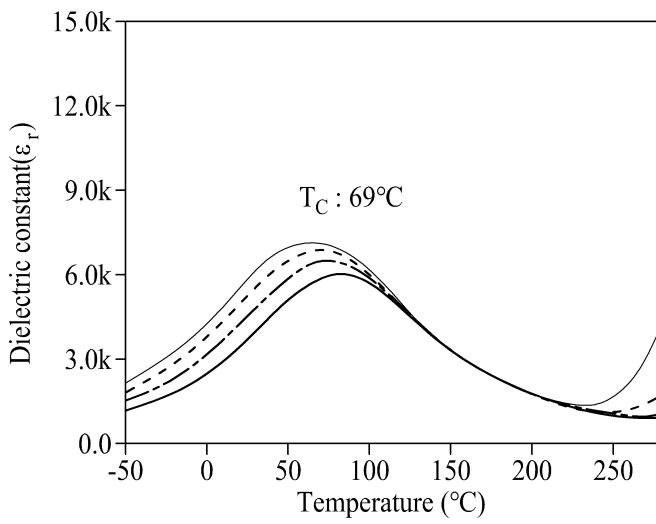
도면43i



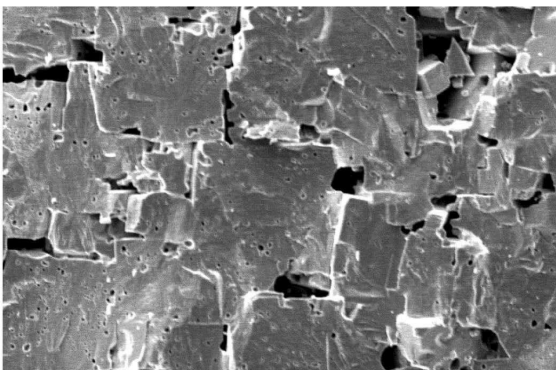
도면43j



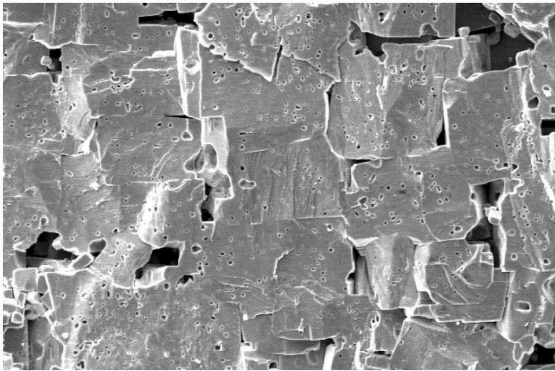
도면43k



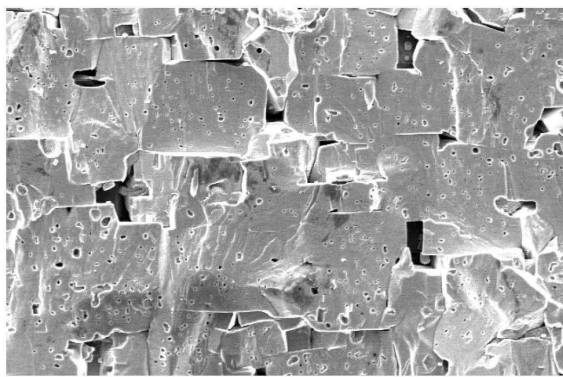
도면44a



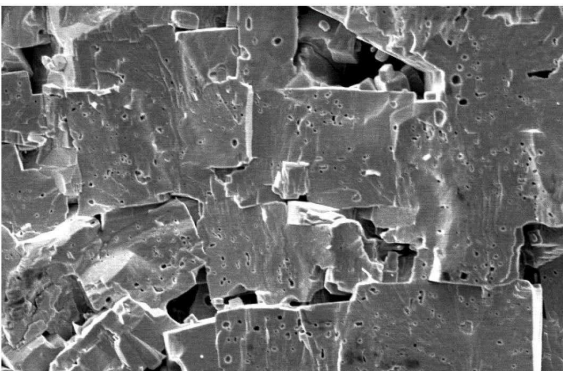
도면44b



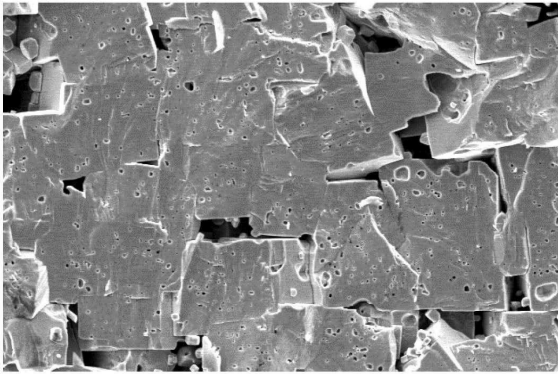
도면44c



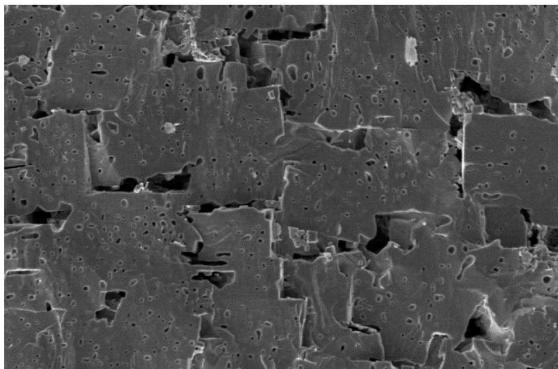
도면44d



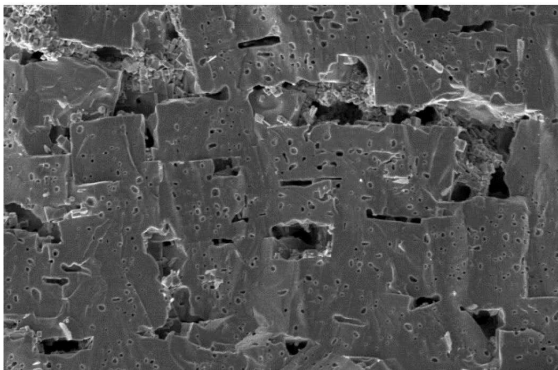
도면44e



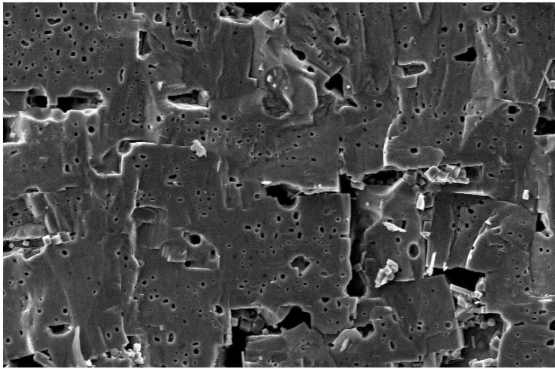
도면44f



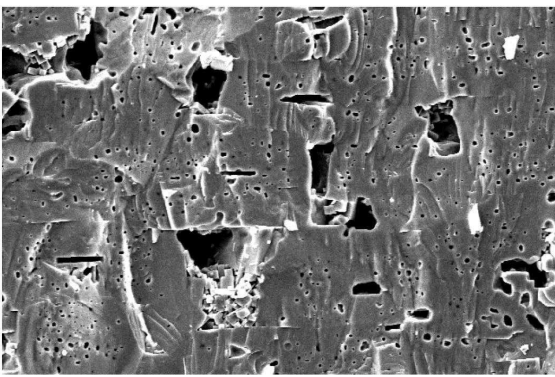
도면44g



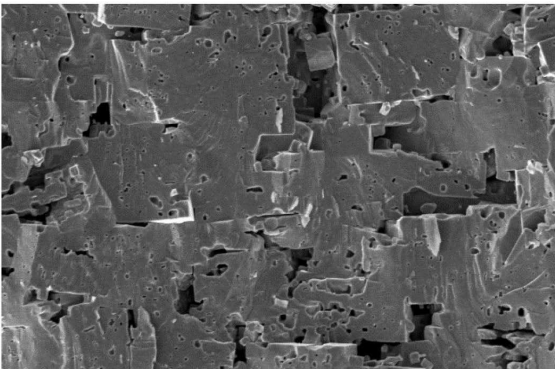
도면44h



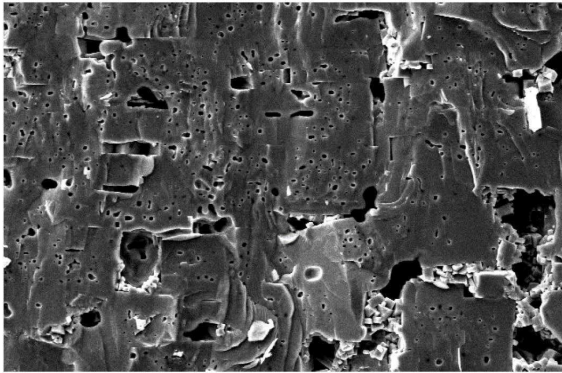
도면44i



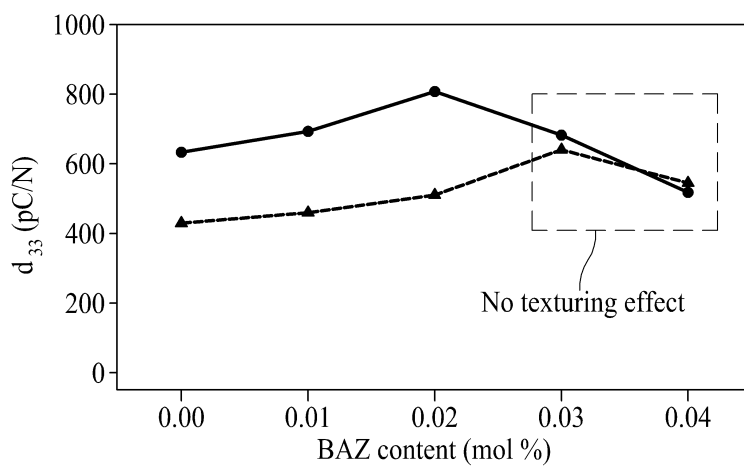
도면44j



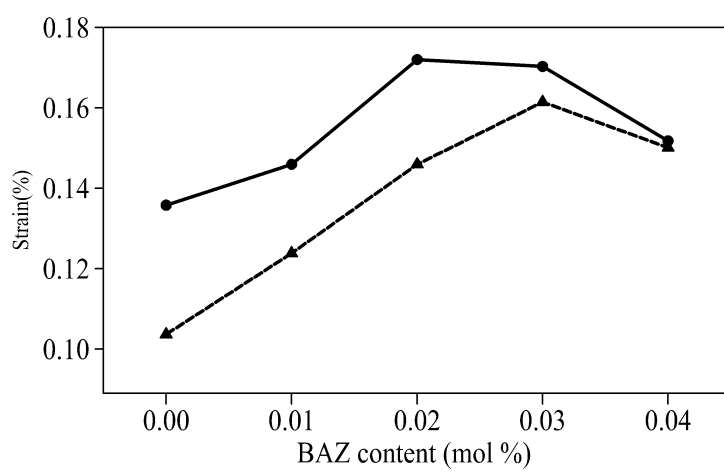
도면44k



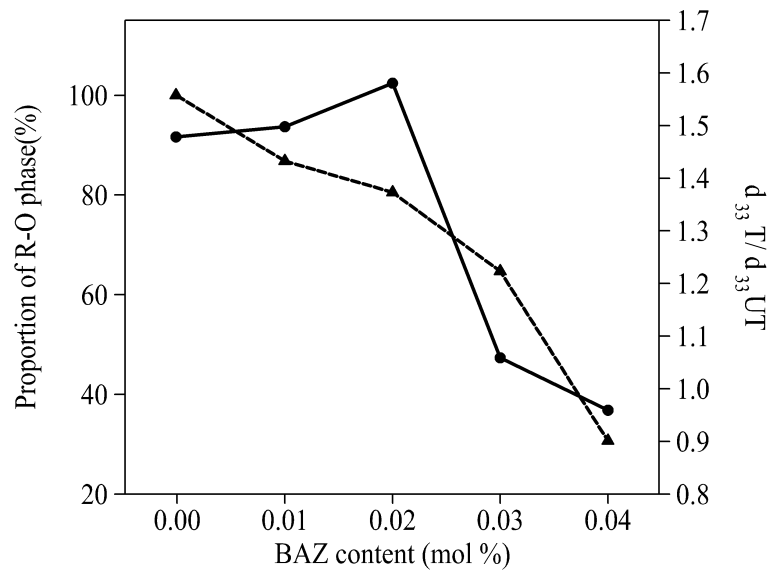
도면45



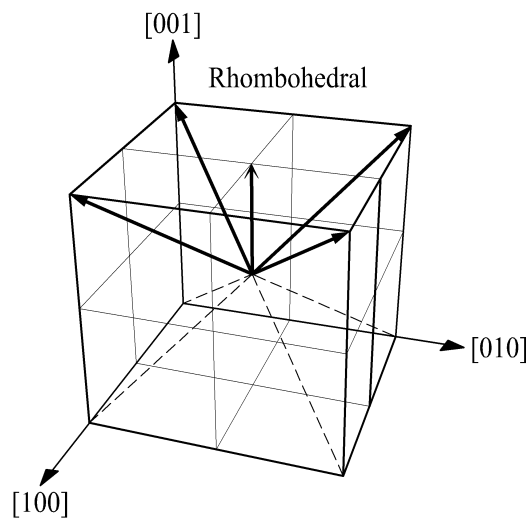
도면46



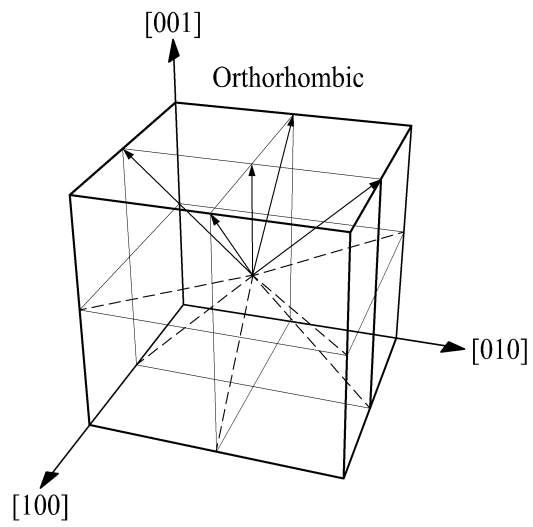
도면47



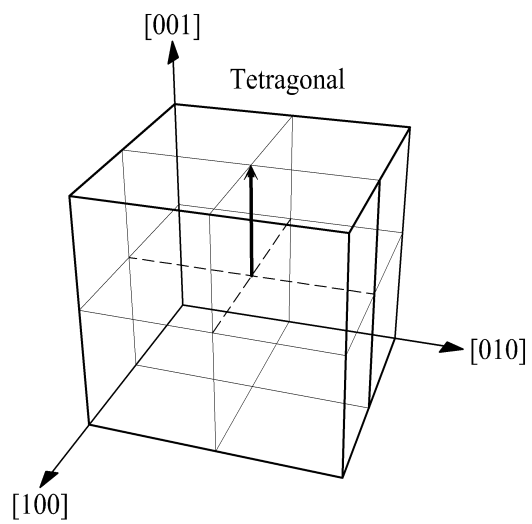
도면48a



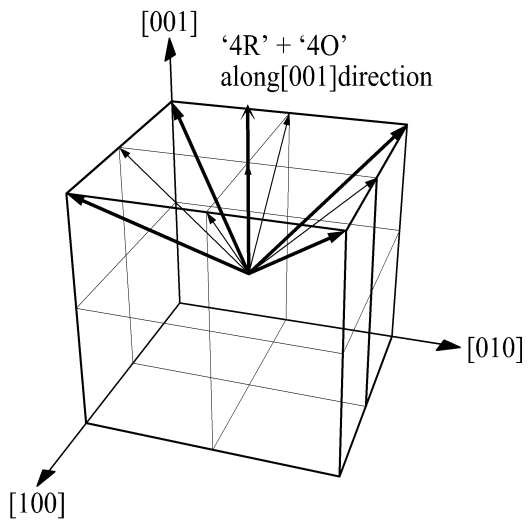
도면48b



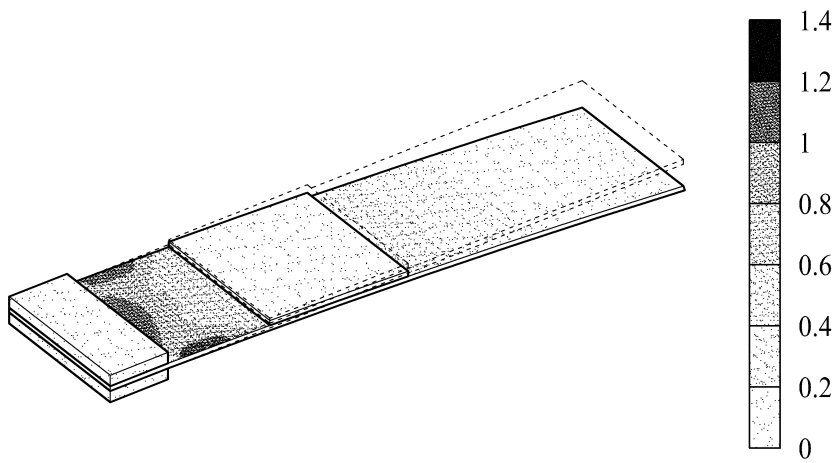
도면48c



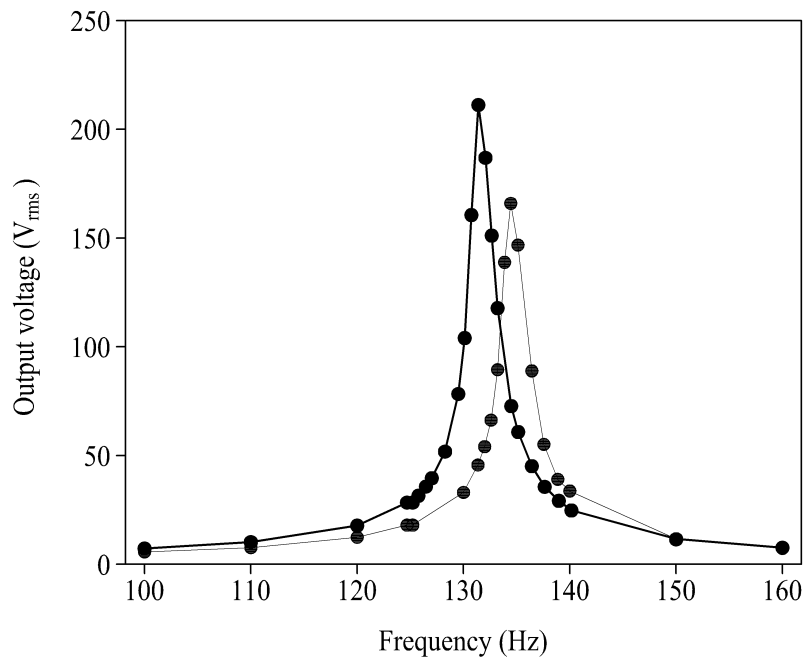
도면48d



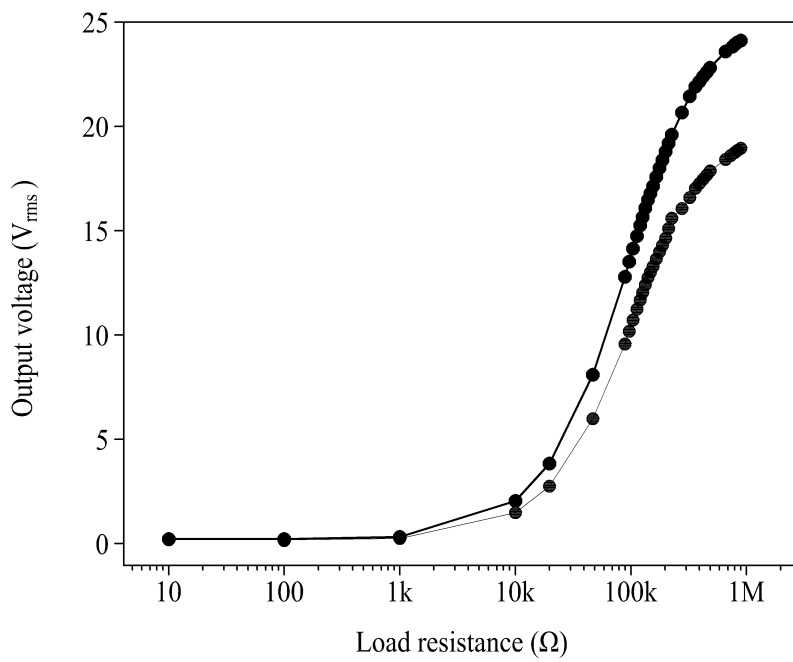
도면49



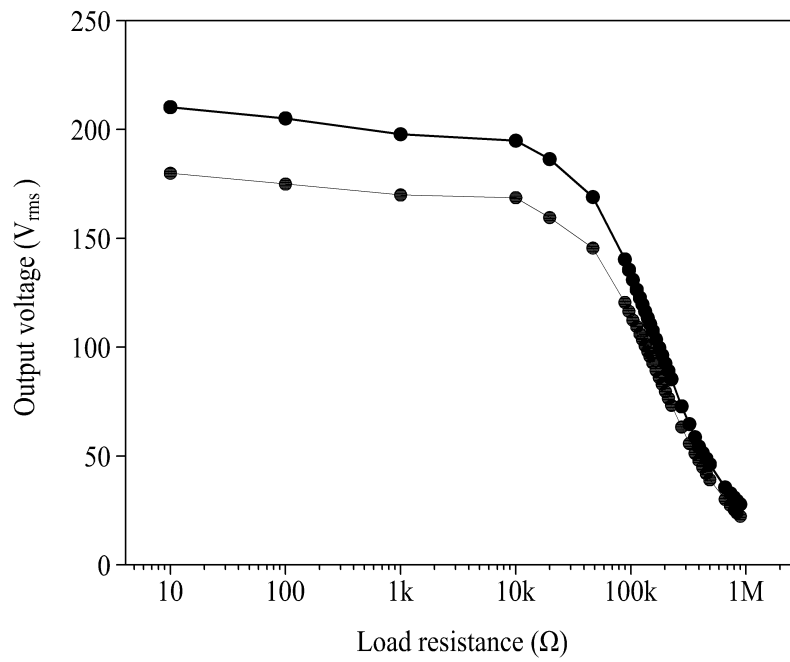
도면50



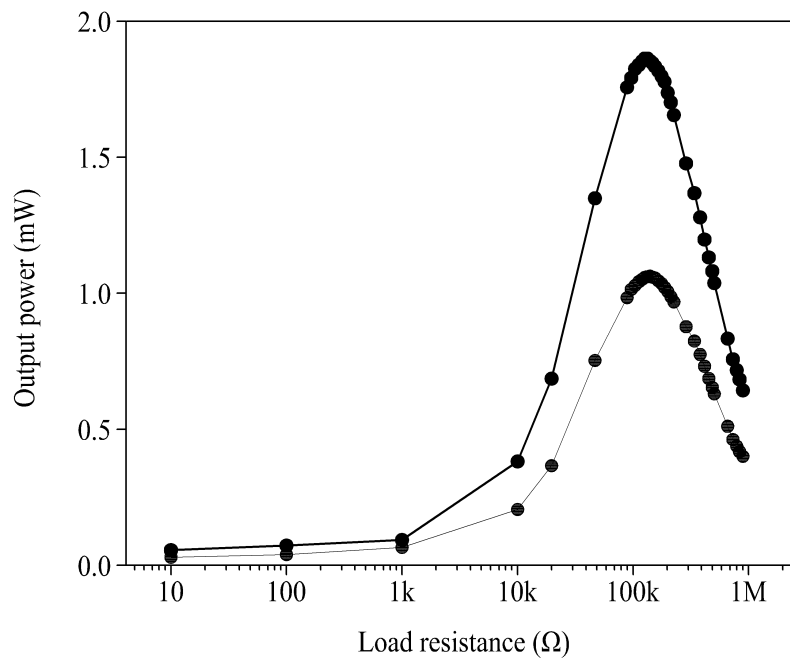
도면51



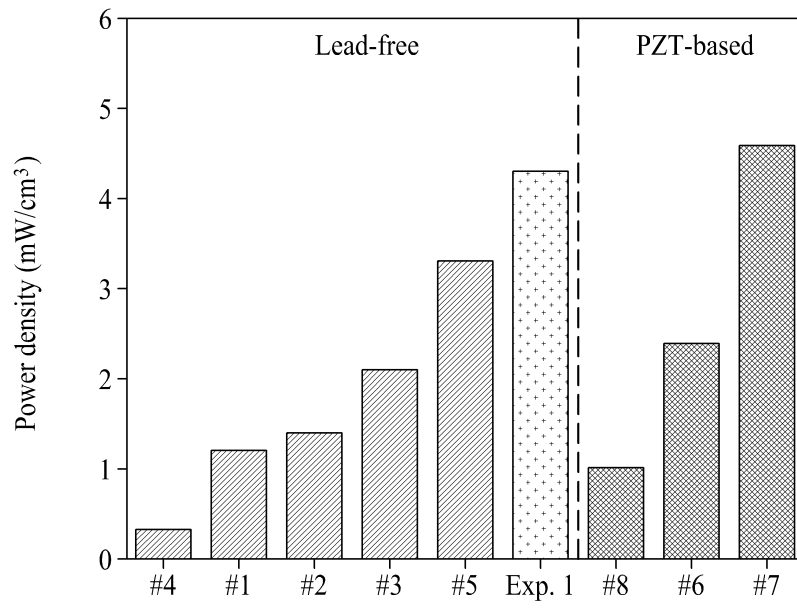
도면52



도면53

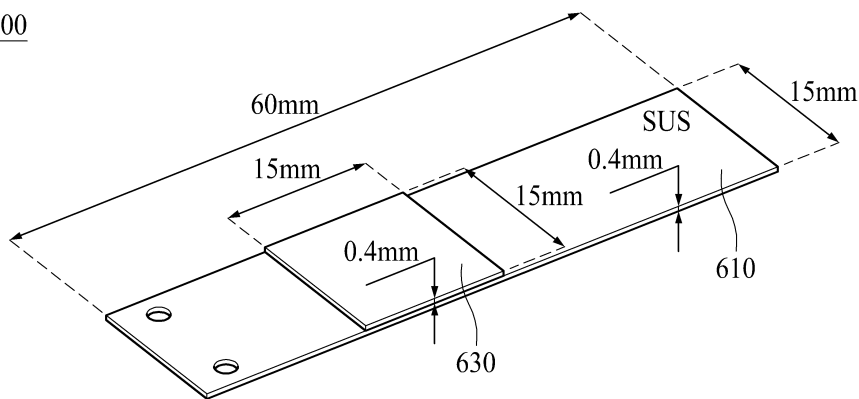


도면54

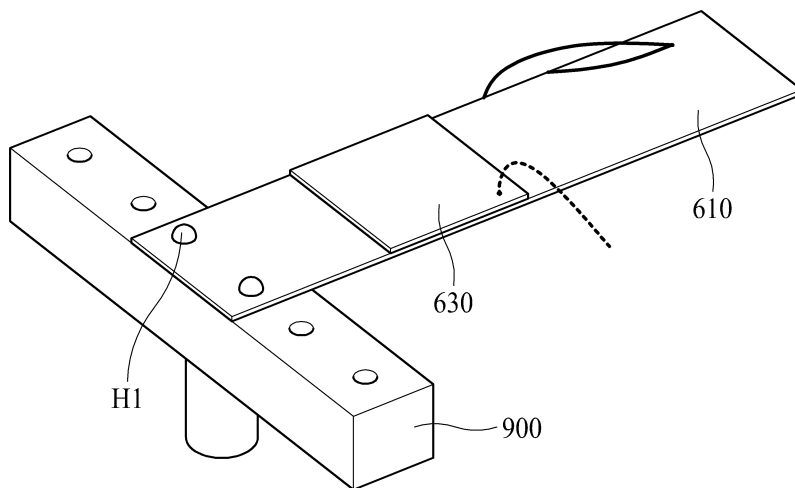


도면55

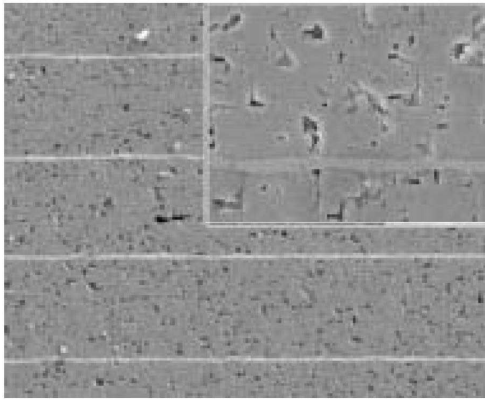
600



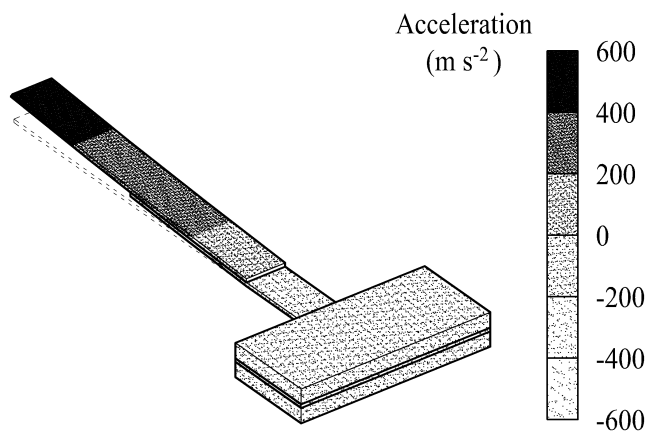
도면56



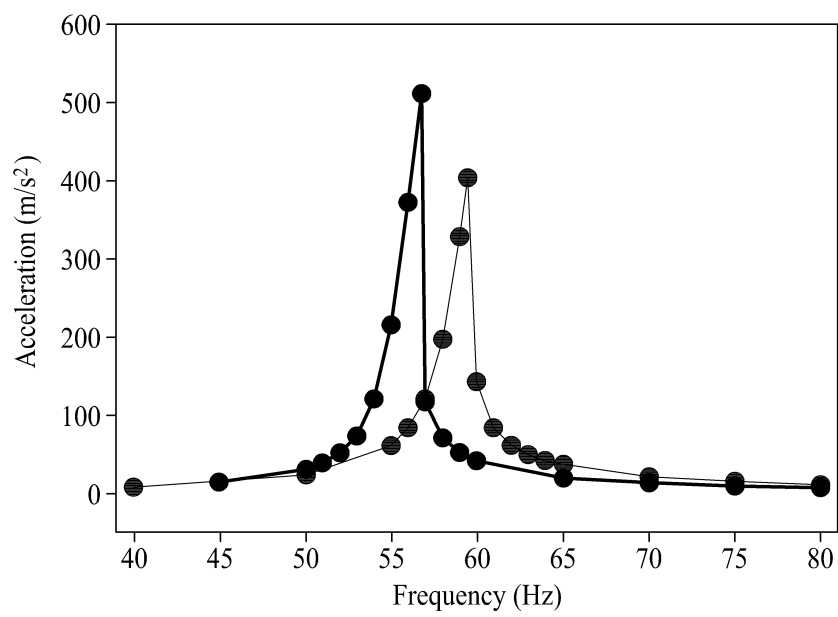
도면57



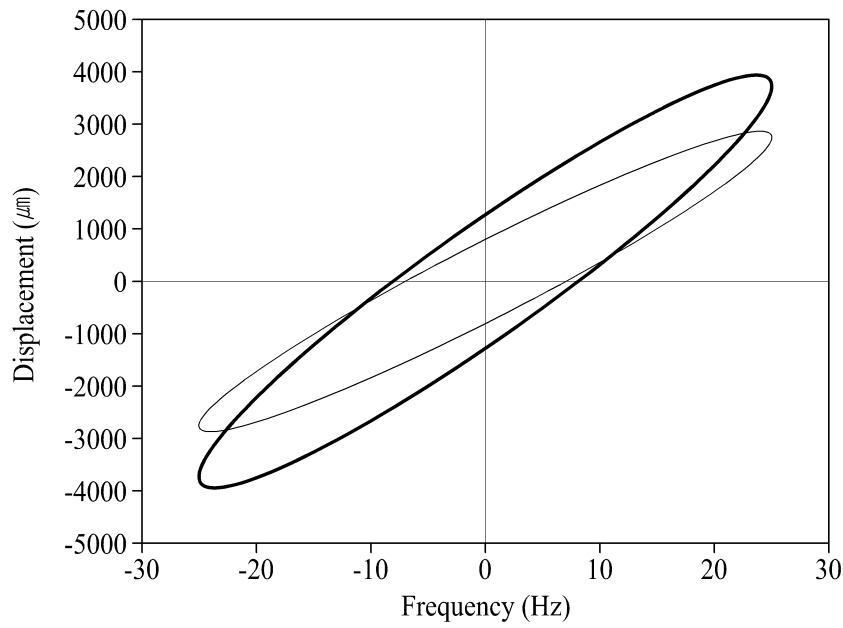
도면58



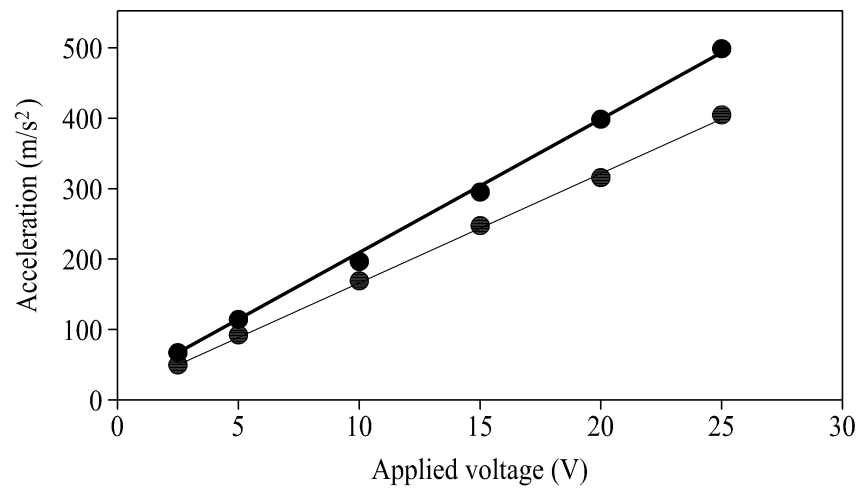
도면59



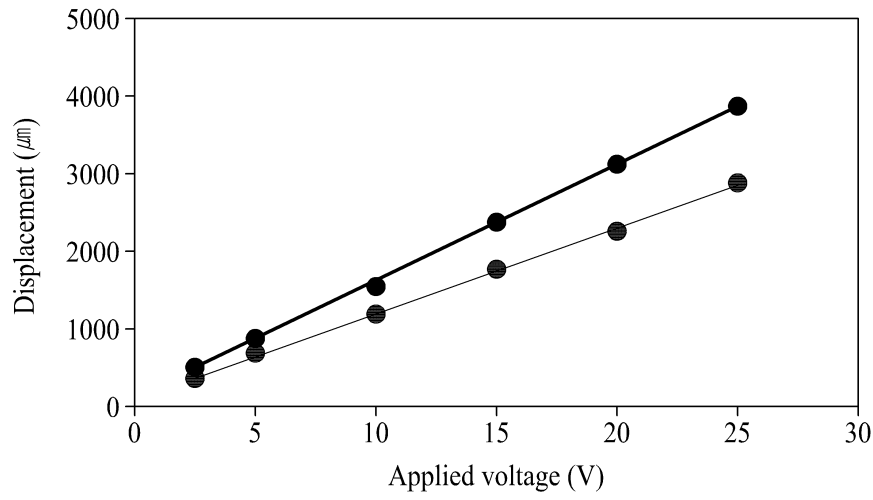
도면60



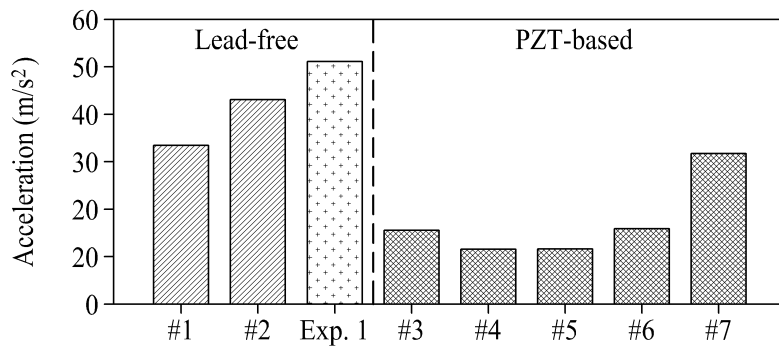
도면61



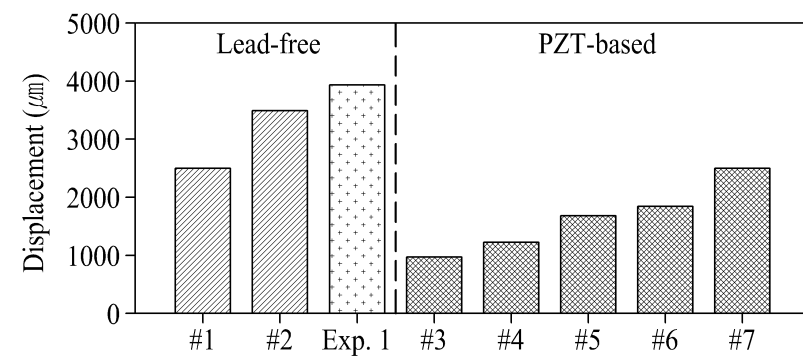
도면62



도면63a

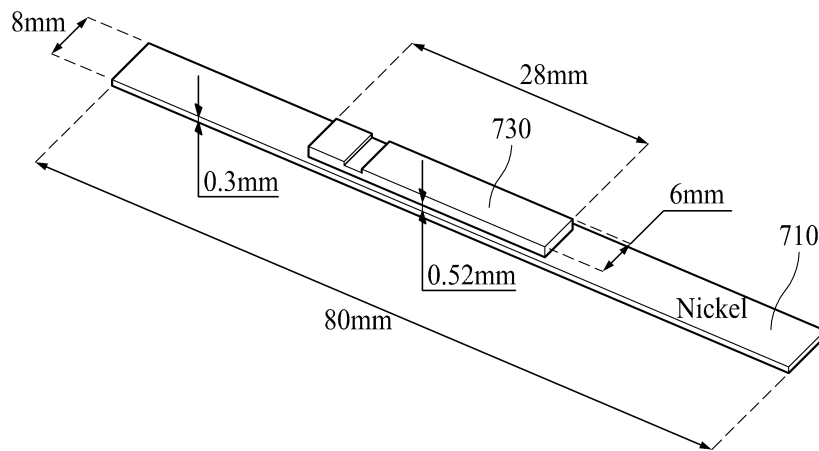


도면63b

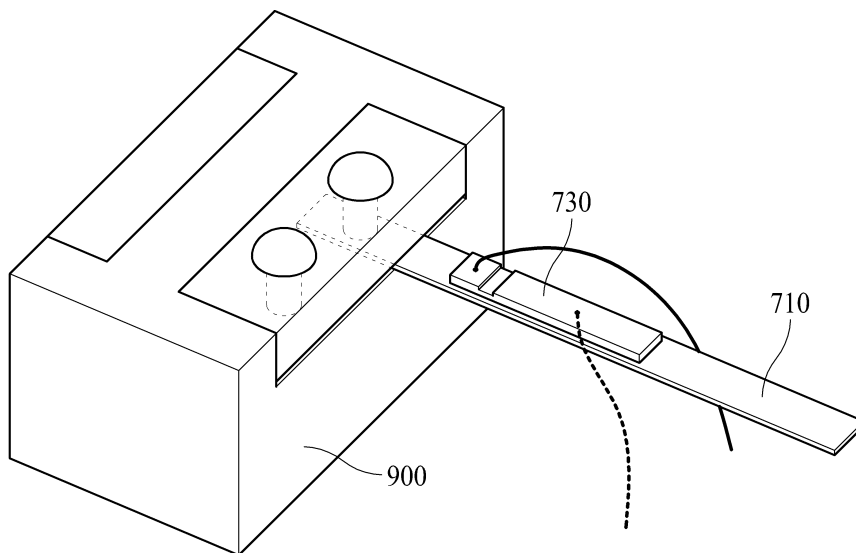


도면64

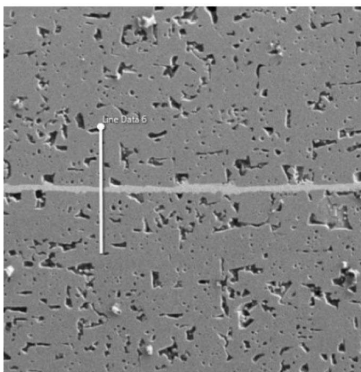
700



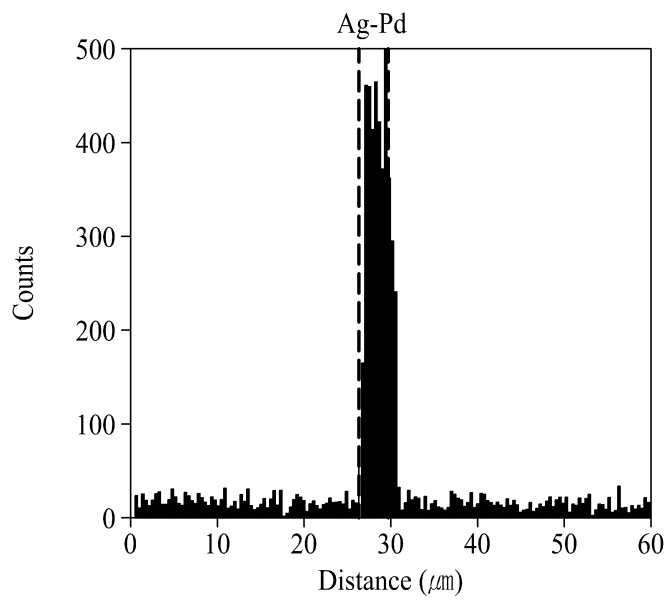
도면65



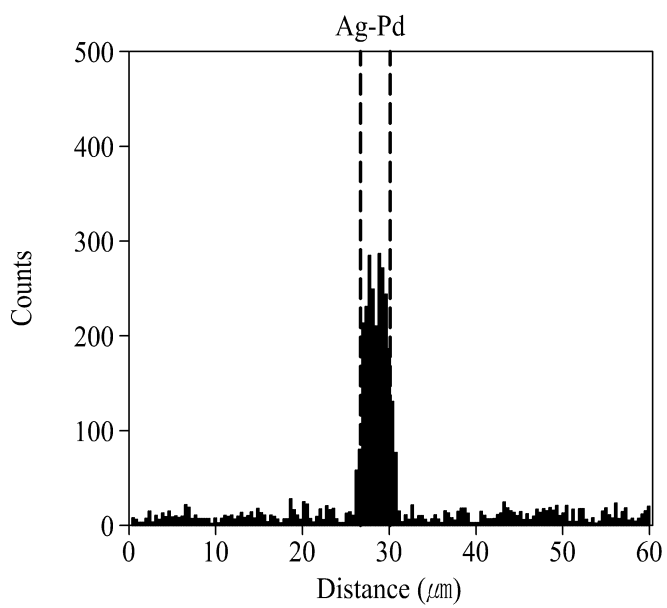
도면66



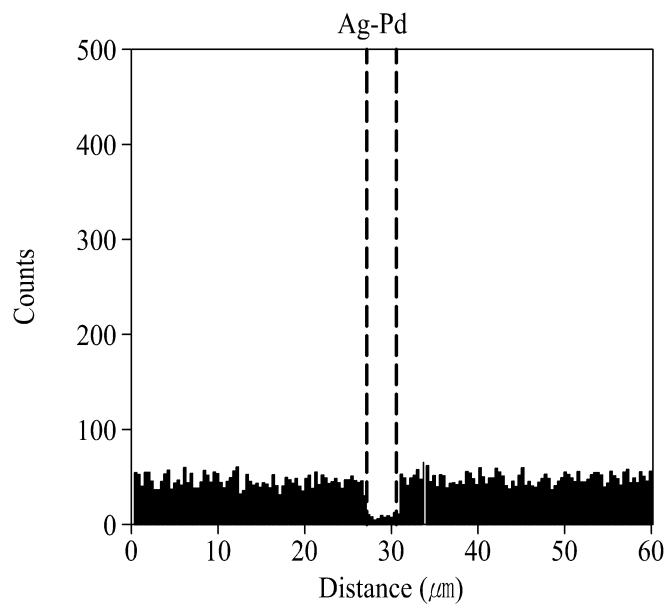
도면67a



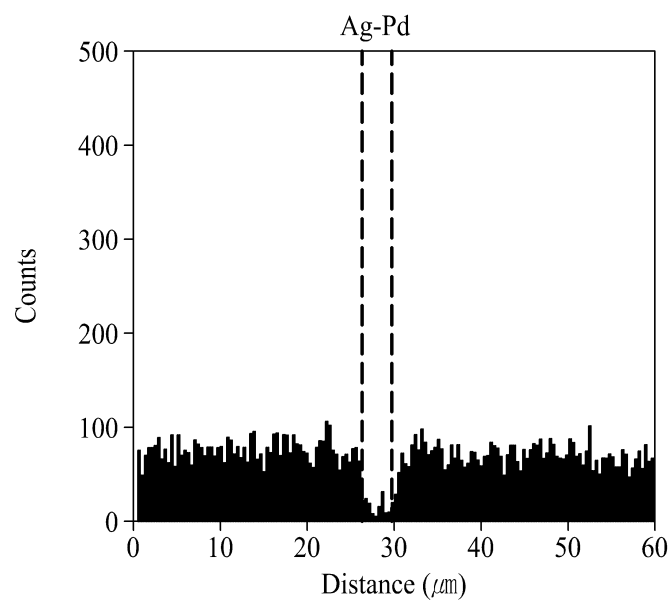
도면67b



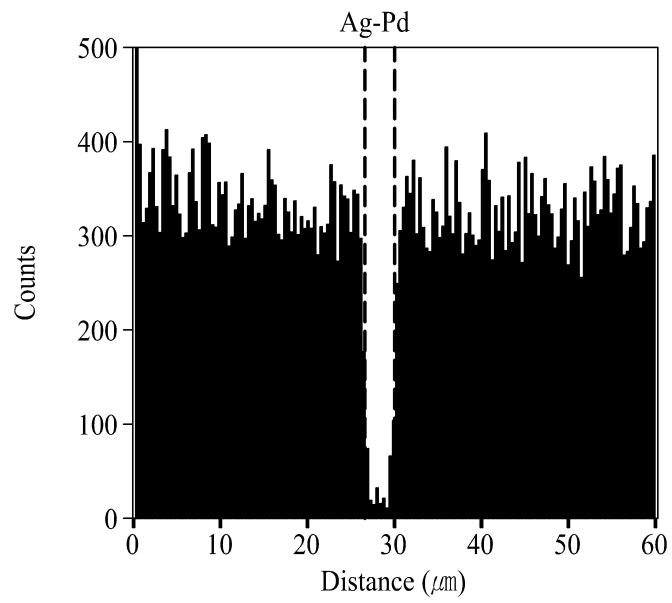
도면67c



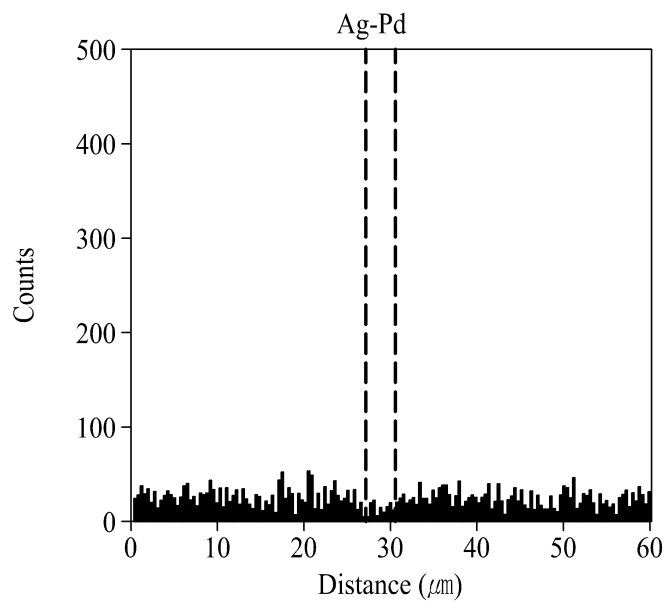
도면67d



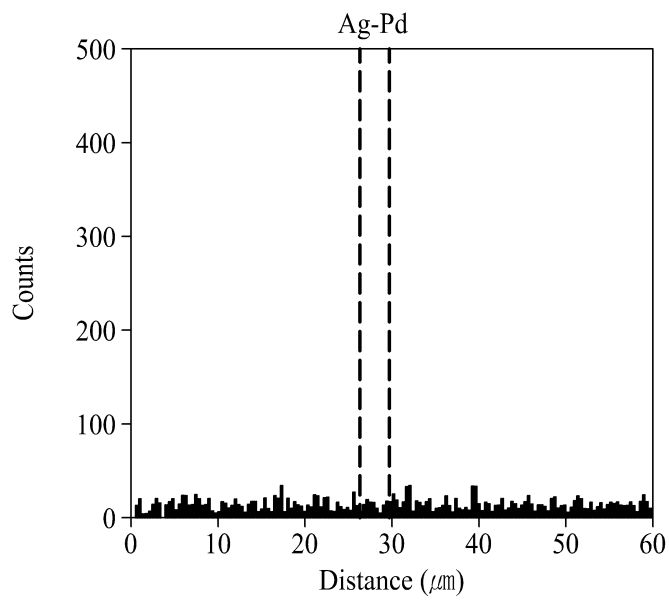
도면67e



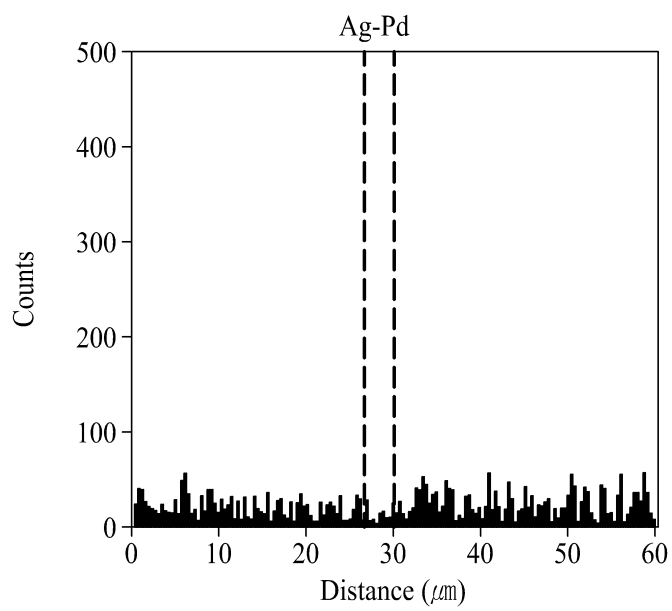
도면67f



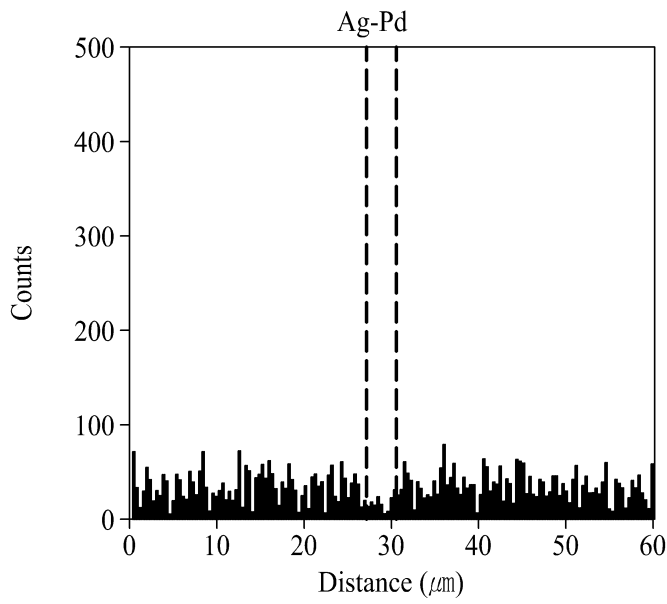
도면67g



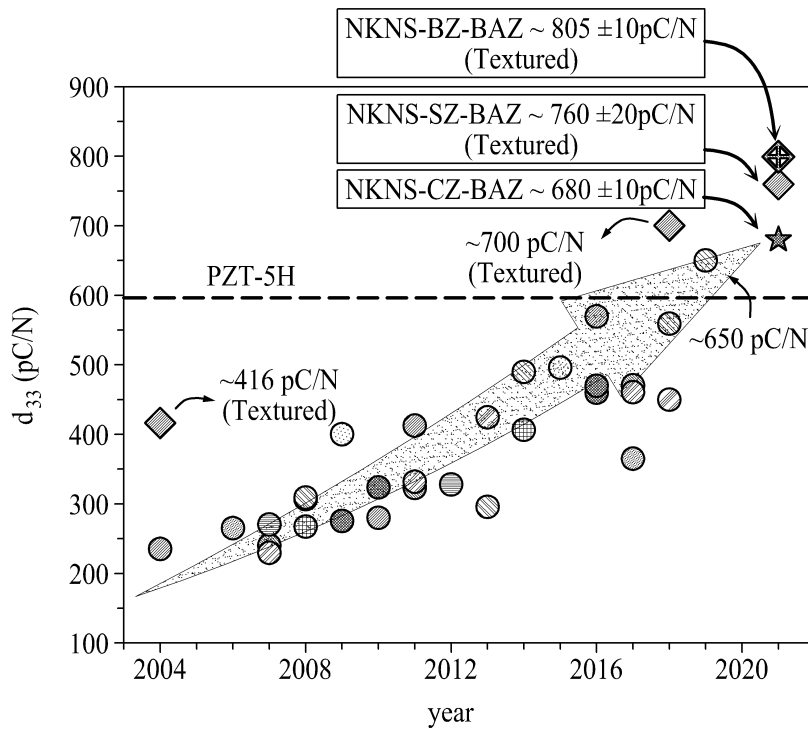
도면67h



도면67i



도면68



도면69

