



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0090842
(43) 공개일자 2023년06월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H10N 30/85 (2023.01) C04B 35/493 (2006.01)
C04B 35/626 (2006.01) C04B 35/64 (2006.01)
H10N 30/09 (2023.01)

(52) CPC특허분류

H10N 30/8554 (2023.02)
C04B 35/493 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2021-0179951

(22) 출원일자 2021년12월15일

심사청구일자 2021년12월15일

(71) 출원인

고려대학교 산학협력단

서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)

(72) 발명자

남산

서울특별시 강남구 도곡로 413, 1101호(대치동, 삼환 SO GOOD)

김은지

대전광역시 서구 관저동로90번길 47, 1101동 1102호(관저동, 느리울마을아파트11단지)

김선우

서울특별시 성북구 서경로 60(길음동, 길음뉴타운11단지롯데캐슬골든힐스)

(74) 대리인

박상열, 최내윤

전체 청구항 수 : 총 12 항

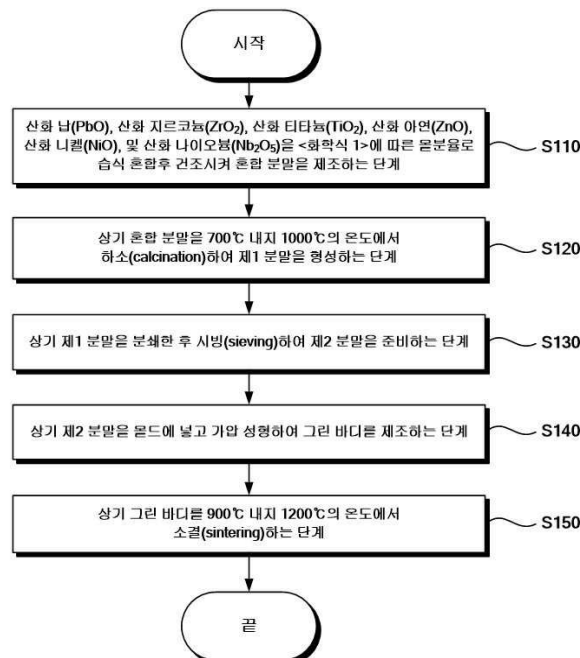
(54) 발명의 명칭 고성능 압전 세라믹 조성물 및 그 제조 방법

(57) 요약

압전 세라믹 조성물의 제조 방법이 제공된다. 상기 압전 세라믹 조성물의 제조 방법은, 산화 납(PbO), 산화 지르코늄(ZrO_2), 산화 티타늄(TiO_2), 산화 아연(ZnO), 산화 니켈(NiO), 및 산화 나이오븀(Nb_2O_5)을 <화학식 1>에 따른 몰분율로 습식 혼합 후 건조시켜 혼합 분말을 제조하는 단계, 상기 혼합 분말을 700℃ 내지 1000℃의 온도에서 하소(calcination)하여 제1 분말을 형성하는 단계,

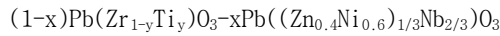
(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



하소(calcination)하여 제1 분말을 형성하는 단계, 상기 제1 분말을 분쇄한 후 시빙(sieving)하여 제2 분말을 준비하는 단계, 상기 제2 분말을 몰드에 넣고 가압 성형하여 그린 바디를 제조하는 단계, 및 상기 그린 바디를 900 °C 내지 1200 °C의 온도에서 소결(sintering)하는 단계를 포함할 수 있다.

<화학식 1>



$$(0.1 \leq x \leq 0.5, 0.25 \leq y \leq 0.7)$$

(52) CPC특허분류

C04B 35/6262 (2013.01)

C04B 35/64 (2013.01)

H10N 30/097 (2023.02)

C04B 2235/3232 (2013.01)

C04B 2235/3251 (2018.01)

C04B 2235/3279 (2013.01)

C04B 2235/3284 (2013.01)

C04B 2235/3296 (2013.01)

C04B 2235/604 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711129356
과제번호	2020M3H4A3105596
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	(원천/나노미래소재)소재혁신선도 프로젝트
연구과제명	저온 소결용 고성능 Hard 압전 소재 개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	고려대학교 산학협력단
연구기간	2021.01.25 ~ 2021.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

$(1-x)\text{Pb}(\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y)\text{O}_3-x\text{Pb}((\text{Zn}_{0.4}\text{Ni}_{0.6})_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ($0.1 \leq x \leq 0.5$, $0.25 \leq y \leq 0.7$)의 조성식을 갖는 압전 세라믹 조성물.

청구항 2

제1 항에 있어서,

상기 x 는 0.42 이고, 상기 y 는 0.57 이상 0.59 미만인 압전 세라믹 조성물.

청구항 3

제1 항에 있어서,

정방정계(Tetragonal)와 의사 입방체(Pseudocubic)가 혼합된 결정 구조를 갖는 압전 세라믹 조성물.

청구항 4

제4 항에 있어서,

14개의 도메인 수(domain configuration)를 갖는 압전 세라믹 조성물.

청구항 5

제1 항에 있어서,

200℃이상의 큐리 온도를 갖는 압전 세라믹 조성물.

청구항 6

제1 항에 있어서,

805 pC/N 이상의 압전 전하 상수(d_{33})를 갖는 압전 세라믹 조성물.

청구항 7

제1 항에 있어서,

0.71 이상의 전기기계결합계수(k_p)를 갖는 압전 세라믹 조성물.

청구항 8

제1 항에 있어서,

3431 이상의 상대유전율($\epsilon_{33}^T / \epsilon_0$)을 갖는 압전 세라믹 조성물.

청구항 9

제1 항에 있어서,

95% 이상의 상대 소결 밀도(Relative density)를 갖는 압전 세라믹 조성물.

청구항 10

산화 납(PbO), 산화 지르코늄(ZrO_2), 산화 티타늄(TiO_2), 산화 아연(ZnO), 산화 니켈(NiO) 및 산화 나이오븀(Nb_2O_5)을 <화학식 1>에 따른 물분율로 습식 혼합 후 건조시켜 혼합 분말을 제조하는 단계;

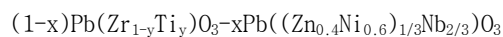
상기 혼합 분말을 700℃ 내지 1000℃의 온도에서 하소(calcination)하여 제1 분말을 형성하는 단계;

상기 제1 분말을 분쇄한 후 시빙(sieving)하여 제2 분말을 준비하는 단계;

상기 제2 분말을 몰드에 넣고 가압 성형하여 그린 바디를 제조하는 단계; 및

상기 그린 바디를 900℃ 내지 1200℃의 온도에서 소결(sintering)하는 단계를 포함하는 압전 세라믹 조성물의 제조 방법.

<화학식 1>



$$(0.1 \leq x \leq 0.5, 0.25 \leq y \leq 0.7)$$

청구항 11

제10 항에 있어서,

상기 그린 바디를 소결하는 단계는,

상기 그린 바디의 주위 및 상기 그린 바디 상에 상기 혼합 분말을 배치하는 단계; 및

상기 혼합 분말이 배치된 상태에서 상기 혼합 분말과 함께 상기 그린 바디를 소결하는 단계를 포함하는 압전 세라믹 조성물의 제조 방법.

청구항 12

제10 항에 있어서,

상기 x는 0.42 이고, 상기 y는 0.57 이상 0.59 미만인 압전 세라믹 조성물의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 고성능 압전 세라믹 조성물 및 그 제조 방법에 관한 것으로서, 보다 구체적으로는 PZT 기반의 고성능 압전 세라믹 조성물 및 그 제조 방법에 관련된 것이다.

배경 기술

[0002] 압전체는 전기적 에너지와 기계적 에너지의 상호 변환을 가능케 하는 스마트 소재로서, 압전변압기, 초음파 진동자, 초음파 트랜스듀서(Transducer), 초음파 모터, 액추에이터(Actuator), 필터, 레조네이터 등 부품들의 재

료로 널리 사용되고 있다.

- [0003] 압전체를 의료용 초음파 트랜스듀서에 응용하기 위해서는 압전 전하 상수, 전기기계 결합계수 및 유전율이 높아야 한다. 나아가 의료용 초음파 트랜스듀서의 넓은 온도 범위에서의 우수한 성능 구현을 위해서는 높은 큐리 온도를 가져야 한다.
- [0004] 최근에 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ [PZT]를 기반으로 고유전 릴렉서(relaxor)를 첨가하여 전기기계 결합계수, 비유전율 등을 큰 폭으로 높이기 위한 많은 연구가 진행되었다. 그러나 일반적으로 릴렉서는 낮은 큐리 온도를 지니므로, 릴렉서 첨가에 따른 압전체의 큐리 온도 감소 문제가 있다.
- [0005] 따라서 높은 압전 전하 상수, 전기기계결합계수 및 유전율을 보이며, 동시에 높은 큐리 온도를 가지는 의료 초음파 트랜스듀서용 고성능 압전 재료의 개발이 요구되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0006] 본 발명이 해결하고자 하는 일 기술적 과제는, 200℃이상의 높은 큐리 온도를 갖는 고성능 압전 세라믹 조성물 및 그 제조 방법을 제공하는 데 있다.
- [0007] 본 발명이 해결하고자 하는 다른 기술적 과제는, 우수한 압전 특성을 갖는 고성능 압전 세라믹 조성물 및 그 제조 방법을 제공하는 데 있다.
- [0008] 본 발명이 해결하고자 하는 또 다른 기술적 과제는, 릴렉서(relaxor) 첨가를 통해 압전 특성을 향상시키면서 큐리 온도의 감소는 최소화시킬 수 있는 고성능 압전 세라믹 조성물 및 그 제조 방법을 제공하는 데 있다.
- [0009] 본 발명이 해결하고자 하는 또 다른 기술적 과제는, 의료용 초음파 트랜스듀서에 용이하게 적용될 수 있는 고성능 압전 세라믹 조성물 및 그 제조 방법을 제공하는 데 있다.
- [0010] 본 발명이 해결하고자 하는 또 다른 기술적 과제는, 저온 소결이 가능한 고성능 압전 세라믹 조성물 및 그 제조 방법을 제공하는 데 있다.
- [0011] 본 발명이 해결하고자 하는 또 다른 기술적 과제는, 서로 다른 결정 구조가 혼합된 고성능 압전 세라믹 조성물 및 그 제조 방법을 제공하는 데 있다.
- [0012] 본 발명이 해결하고자 하는 기술적 과제는 상술된 것에 제한되지 않는다.

과제의 해결 수단

- [0013] 상기 기술적 과제를 해결하기 위해, 본 발명은 압전 세라믹 조성물을 제공한다.
- [0014] 일 실시 예에 따르면, 상기 압전 세라믹 조성물은 $(1-x)\text{Pb}(\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y)\text{O}_3-x\text{Pb}((\text{Zn}_{0.4}\text{Ni}_{0.6})_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ($0.1 \leq x \leq 0.5$, $0.25 \leq y \leq 0.7$)의 조성식을 가질 수 있다.
- [0015] 일 실시 예에 따르면, 상기 x는 0.42 이고, 상기 y는 0.57 이상 0.59 미만일 수 있다.
- [0016] 일 실시 예에 따르면, 상기 압전 세라믹 조성물은 정방정계(Tetragonal)와 의사 입방체(Pseudocubic)가 혼합된 결정 구조를 가질 수 있다.
- [0017] 일 실시 예에 따르면, 상기 압전 세라믹 조성물은 14개의 도메인 수(domain configuration)를 가질 수 있다.
- [0018] 일 실시 예에 따르면, 상기 압전 세라믹 조성물은 200℃이상의 큐리 온도를 가질 수 있다.
- [0019] 일 실시 예에 따르면, 상기 압전 세라믹 조성물은 805 pC/N 이상의 압전 전하 상수(d_{33})를 가질 수 있다.
- [0020] 일 실시 예에 따르면, 상기 압전 세라믹 조성물은 0.71 이상의 전기기계결합계수(k_p)를 가질 수 있다.
- [0021] 일 실시 예에 따르면, 상기 압전 세라믹 조성물은 3431 이상의 상대유전율($\epsilon_{33}^T / \epsilon_0$)을 가질 수 있다.
- [0022] 일 실시 예에 따르면, 상기 압전 세라믹 조성물은 95% 이상의 상대 소결 밀도(Relative density)를 가질 수 있다.

- [0024] 상기 기술적 과제를 해결하기 위해, 본 발명은 압전 세라믹 조성물의 제조 방법을 제공한다.
- [0025] 일 실시 예에 따르면, 상기 압전 세라믹 조성물의 제조 방법은, 산화 납(PbO), 산화 지르코늄(ZrO_2), 산화 티타늄(TiO_2), 산화 아연(ZnO), 산화 니켈(NiO) 및 산화 나이오븀(Nb_2O_5)을 <화학식 1>에 따른 물분율로 습식 혼합 후 건조시켜 혼합 분말을 제조하는 단계, 상기 혼합 분말을 700℃ 내지 1000℃의 온도에서 하소(calcination)하여 제1 분말을 형성하는 단계, 상기 제1 분말을 분쇄한 후 시빙(sieving)하여 제2 분말을 준비하는 단계, 상기 제2 분말을 몰드에 넣고 가압 성형하여 그린 바디를 제조하는 단계, 및 상기 그린 바디를 900℃ 내지 1200℃의 온도에서 소결(sintering)하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0026] <화학식 1>
- [0027] $(1-x)Pb(Zr_{1-y}Ti_y)O_3-xPb((Zn_{0.4}Ni_{0.6})_{1/3}Nb_{2/3})O_3$
- [0028] $(0.1 \leq x \leq 0.5, 0.25 \leq y \leq 0.7)$
- [0029] 일 실시 예에 따르면, 상기 그린 바디를 소결하는 단계는, 상기 그린 바디의 주위 및 상기 그린 바디 상에 상기 혼합 분말을 배치하는 단계, 및 상기 혼합 분말이 배치된 상태에서 상기 혼합 분말과 함께 상기 그린 바디를 소결하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0030] 일 실시 예에 따르면, 상기 x는 0.42 이고, 상기 y는 0.57 이상 0.59 미만일 수 있다.

발명의 효과

- [0031] 본 발명의 실시 예에 따른 압전 세라믹 조성물의 제조 방법은, 산화 납(PbO), 산화 지르코늄(ZrO_2), 산화 티타늄(TiO_2), 산화 아연(ZnO), 산화 니켈(NiO) 및 산화 나이오븀(Nb_2O_5)을 <화학식 1>에 따른 물분율로 습식 혼합 후 건조시켜 혼합 분말을 제조하는 단계, 상기 혼합 분말을 700℃ 내지 1000℃의 온도에서 하소(calcination)하여 제1 분말을 형성하는 단계, 상기 제1 분말을 분쇄한 후 시빙(sieving)하여 제2 분말을 준비하는 단계, 상기 제2 분말을 몰드에 넣고 가압 성형하여 그린 바디를 제조하는 단계, 및 상기 그린 바디를 900℃ 내지 1200℃의 온도에서 소결(sintering)하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0032] <화학식 1>
- [0033] $(1-x)Pb(Zr_{1-y}Ti_y)O_3-xPb((Zn_{0.4}Ni_{0.6})_{1/3}Nb_{2/3})O_3$
- [0034] $(0.1 \leq x \leq 0.5, 0.25 \leq y \leq 0.7)$
- [0035] 또한, 상기 <화학식 1>의 조성을 갖는 압전 세라믹 조성물은 x 값이 0.42를 갖고 y 값이 0.57 이상 0.59 이하를 갖도록 조성이 제어됨으로써, 정방정계(Tetragonal)와 의사 입방체(Pseudocubic)가 혼합된 결정 구조를 가질 수 있다. 이에 따라, 상기 압전 세라믹 조성물은 많은 도메인 수(14개)를 가질 수 있으므로, 압전 특성이 향상될 수 있다.
- [0036] 또한, 상기 압전 세라믹 조성물은 릴렉서(relaxor)의 첨가에도 불구하고 200℃이상의 높은 큐리 온도를 가질 수 있으므로, 의료용 초음파 트랜스듀서(transducers)에 용이하게 적용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0037] 도 1은 본 발명의 실시 예에 따른 압전 세라믹 조성물의 제조 방법을 설명하기 위한 순서도이다.
- 도 2는 본 발명의 실시 예에 따른 압전 세라믹 조성물의 조성 변화에 따른 결정 구조 변화를 설명하기 위한 도면이다.
- 도 3은 정방정계 결정 구조의 도메인 방향 및 도메인 수를 설명하기 위한 도면이다.
- 도 4는 의사 입방체 결정 구조의 도메인 방향 및 도메인 수를 설명하기 위한 도면이다.
- 도 5는 정방정계와 의사 입방체가 혼합된 결정 구조의 도메인 방향 및 도메인 수를 설명하기 위한 도면이다.
- 도 6은 본 발명의 실험 예에 따른 압전 세라믹 조성물의 X선 회절 패턴 관측 결과를 나타내는 도면이다.

도 7은 본 발명의 실험 예에 따른 압전 세라믹 조성물의 SEM 사진을 나타내는 도면이다.

도 8 및 도 9는 본 발명의 실험 예에 따른 압전 세라믹 조성물의 다양한 특성들을 나타내는 도면이다.

도 10은 본 발명의 실험 예에 따른 압전 세라믹 조성물의 조성에 따른 유전율 변화를 나타내는 도면이다.

도 11 내지 도 14는 본 발명의 실험 예에 따른 압전 세라믹 조성물의 조성에 따른 XRD 분석 결과를 설명하기 위한 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0038] 이하, 첨부된 도면들을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시 예를 상세히 설명할 것이다. 그러나 본 발명의 기술적 사상은 여기서 설명되는 실시 예에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화 될 수도 있다. 오히려, 여기서 소개되는 실시 예는 개시된 내용이 철저하고 완전해질 수 있도록 그리고 당업자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 제공되는 것이다.
- [0039] 본 명세서에서, 어떤 구성요소가 다른 구성요소 상에 있다고 언급되는 경우에 그것은 다른 구성요소 상에 직접 형성될 수 있거나 또는 그들 사이에 제 3의 구성요소가 개재될 수도 있다는 것을 의미한다. 또한, 도면들에 있어서, 막 및 영역들의 두께는 기술적 내용의 효과적인 설명을 위해 과장된 것이다.
- [0040] 또한, 본 명세서의 다양한 실시 예 들에서 제1, 제2, 제3 등의 용어가 다양한 구성요소들을 기술하기 위해서 사용되었지만, 이들 구성요소들이 이 같은 용어들에 의해서 한정되어서는 안 된다. 이들 용어들은 단지 어느 구성요소를 다른 구성요소와 구별시키기 위해서 사용되었을 뿐이다. 따라서, 어느 한 실시 예에 제 1 구성요소로 언급된 것이 다른 실시 예에서는 제 2 구성요소로 언급될 수도 있다. 여기에 설명되고 예시되는 각 실시 예는 그것의 상보적인 실시 예도 포함한다. 또한, 본 명세서에서 '및/또는'은 전후에 나열한 구성요소들 중 적어도 하나를 포함하는 의미로 사용되었다.
- [0041] 명세서에서 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한 복수의 표현을 포함한다. 또한, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 구성요소 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징이나 숫자, 단계, 구성요소 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 배제하는 것으로 이해되어서는 안 된다. 또한, 본 명세서에서 "연결"은 복수의 구성 요소를 간접적으로 연결하는 것, 및 직접적으로 연결하는 것을 모두 포함하는 의미로 사용된다.
- [0042] 또한, 하기에서 본 발명을 설명함에 있어 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명은 생략할 것이다.
- [0044] 도 1은 본 발명의 실시 예에 따른 압전 세라믹 조성물의 제조 방법을 설명하기 위한 순서도이고, 도 2는 본 발명의 실시 예에 따른 압전 세라믹 조성물의 조성 변화에 따른 결정 구조 변화를 설명하기 위한 도면이고, 도 3은 정방정계 결정 구조의 도메인 방향 및 도메인 수를 설명하기 위한 도면이고, 도 4는 의사 입방체 결정 구조의 도메인 방향 및 도메인 수를 설명하기 위한 도면이고, 도 5는 정방정계와 의사 입방체가 혼합된 결정 구조의 도메인 방향 및 도메인 수를 설명하기 위한 도면이다.
- [0045] 도 1을 참조하면, 산화 납(PbO), 산화 지르코늄(ZrO₂), 산화 티타늄(TiO₂), 산화 아연(ZnO), 산화 니켈(NiO) 및 산화 나이오븀(Nb₂O₅)을 아래의 <화학식 1>에 따른 물분율로 습식 혼합 후 건조시켜 혼합 분말을 제조할 수 있다 (S110).
- [0046] <화학식 1>
- [0047] $(1-x)\text{Pb}(\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y)\text{O}_3-x\text{Pb}((\text{Zn}_{0.4}\text{Ni}_{0.6})_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$
- [0048] $(0.1 \leq x \leq 0.5, 0.25 \leq y \leq 0.7)$
- [0049] 보다 구체적으로, 예를 들어, Nylon Jar 등에 지르코니아 볼을 넣고 산화 납(PbO), 산화 지르코늄(ZrO₂), 산화 티타늄(TiO₂), 산화 아연(ZnO), 산화 니켈(NiO) 및 산화 나이오븀(Nb₂O₅)을 투입한 후 에탄올을 첨가해 100~150rpm의 속도로 12~36시간 동안 습식 볼밀을 수행할 수 있다. 이후, 산화 납(PbO), 산화 지르코늄(ZrO₂), 산화 티타늄(TiO₂), 산화 아연(ZnO), 산화 니켈(NiO) 및 산화 나이오븀(Nb₂O₅)이 혼합된 분말과 지르코니아 볼을

분리한 후 80℃의 오븐에서 3~12시간 동안 건조시켜 상기 혼합 분말을 제조할 수 있다.

- [0050] 상기 혼합 분말이 700℃ 내지 1000℃의 온도에서 하소(calcination)되어 제1 분말이 형성될 수 있다(S120). 구체적으로, 예를 들어, 상기 혼합 분말을 알루미늄 도가니에 담아 도가니 뚜껑을 닫고 700℃ 내지 1000℃의 온도에서 3~6시간 동안 열처리함으로써 상기 제1 분말이 형성될 수 있다. 상기 혼합 분말이 하소됨에 따라 상(phase)이 형성될 수 있다.
- [0051] 상기 제1 분말의 입도를 조절하기 위해, 상기 제1 분말을 분쇄한 후 시빙(sieving)할 수 있다. 이에 따라, 제2 분말이 준비될 수 있다(S130). 구체적으로, 예를 들어, 상기 제1 분말을 100~150rpm의 속도로 24~72시간 동안 습식 볼 밀링한 후, 분쇄된 분말을 80℃의 오븐에서 3~12시간 동안 건조시킬 수 있다. 건조된 분말을 400 메쉬(mesh) 스텐셀망을 이용하여 걸러냄으로써 상기 제2 분말을 준비할 수 있다.
- [0052] 상기 제2 분말을 몰드에 넣고 가압 성형하여 그린 바디를 제조할 수 있다(S140). 구체적으로, 예를 들어, 500~3000 psi 압력 범위에서 가압 성형함으로써 상기 그린 바디가 제조될 수 있다.
- [0053] 상기 그린 바디는 900℃ 내지 1200℃의 온도에서 소결(sintering)될 수 있다(S150). 이에 따라, 본 발명의 실시예에 따른 압전 세라믹 조성물이 제조될 수 있다. 구체적으로, 예를 들어, 상기 그린 바디를 알루미늄 도가니에 넣고 뚜껑을 닫아 밀폐한 상태에서 900℃ 내지 1200℃의 온도로 1~10 시간 동안 열처리함으로써, 상기 압전 세라믹 조성물을 제조할 수 있다.
- [0054] 일 실시예에 따르면, 상기 그린 바디를 소결하는 단계(S150)는, 상기 그린 바디의 주위 및 상기 그린 바디 상에 상기 혼합 분말을 배치하는 단계, 및 상기 혼합 분말이 배치된 상태에서 상기 혼합 분말과 함께 상기 그린 바디를 소결하는 단계를 포함할 수 있다. 이에 따라, 상기 그린 바디에 포함된 납(Pb) 원소의 휘발이 방지될 수 있다.
- [0055] 결과적으로, 상기 압전 세라믹 조성물은 $(1-x)\text{Pb}(\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y)\text{O}_3-x\text{Pb}((\text{Zn}_{0.4}\text{Ni}_{0.6})_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ($0.1 \leq x \leq 0.5$, $0.25 \leq y \leq 0.7$)의 조성식을 가질 수 있다.
- [0056] 도 2에 도시된 바와 같이, 상기 압전 세라믹 조성물은 x 값 및 y 값에 따라 다양한 결정 구조를 가질 수 있다. 예를 들어, x 값이 0.42 이고 y 값이 0.57 미만인 경우 상기 압전 세라믹 조성물은 능면체(Rhombohedral) 단일상을 가질 수 있다. 이와 달리, x 값이 0.42 이고 y 값이 0.59 초과인 경우 상기 압전 세라믹 조성물은 정방정계(Tetragonal) 단일상을 가질 수 있다. 이와 달리, x 값이 0.42이고 y 값이 0.57 이상 0.59 이하인 경우 상기 압전 세라믹 조성물은 정방정계(Tetragonal)와 의사 입방체(Pseudocubic)가 혼합된 결정 구조를 가질 수 있다.
- [0057] 상기 압전 세라믹 조성물이 능면체 단일상 또는 정방정계 단일상 결정 구조를 갖는 경우, 압전 특성이 저하되는 문제점이 발생할 수 있다. 하지만, 상기 압전 세라믹 조성물이 정방정계와 의사 입방체가 혼합된 결정 구조를 갖는 경우, 압전 특성이 향상될 수 있다.
- [0058] 구체적으로, 압전 세라믹 조성물의 압전 특성은 결정 구조의 도메인 수(domain configuration)가 많을수록 향상될 수 있다. 도 3(정방정계) 및 도 4(의사 입방체)에 도시된 바와 같이, 정방정계 단일상 결정 구조의 경우 6개의 도메인 수를 갖고 의사 입방체 단일상 결정 구조의 경우 8개의 도메인 수를 가질 수 있다. 반면, 도 5(정방정계+의사 입방체)에 도시된 바와 같이, 정방정계와 의사 입방체가 혼합된 결정 구조를 갖는 경우 14개의 도메인 수를 가질 수 있다.
- [0059] 즉, 상기 압전 세라믹 조성물이 정방정계와 의사 입방체가 혼합된 결정 구조를 갖는 경우 많은 도메인 수(14개)를 가질 수 있으므로, 압전 특성이 향상될 수 있다. 상술된 바와 같이, <화학식 1>의 조성을 갖는 상기 압전 세라믹 조성물은 x 값이 0.42 이고 y 값이 0.57 이상 0.59 이하를 가짐에 따라, 정방정계와 의사 입방체가 혼합된 결정 구조를 가질 수 있다.
- [0060] 정방정계와 의사 입방체가 혼합된 결정 구조를 갖는 상기 압전 세라믹 조성물은, 805 pC/N 이상의 높은 압전 전하 상수(d_{33}), 0.71 이상의 높은 전기기계결합계수(k_p), 3431 이상의 높은 상대유전율($\epsilon_{33}^T / \epsilon_0$), 및 95% 이상의 높은 상대 소결 밀도(Relative density)를 가질 수 있다.
- [0061] 또한, 상기 압전 세라믹 조성물은 200℃이상의 높은 큐리 온도를 가질 수 있다. 이에 따라, 의료용 초음파 트랜스듀서(transducers)에 용이하게 적용될 수 있다.
- [0062] 뿐만 아니라, 950℃이하의 저온에서 소결이 가능하므로 상술된 소결 온도(950℃)보다 녹는점이 높은 전극 물질

은 어느 것이나 용도에 맞게 선택할 수 있다. 이에 따라, 적용될 수 있는 어플리케이션의 범위가 넓어질 수 있고, 저가의 전극 물질이 용이하게 적용될 수 있으므로 상기 압전 세라믹 조성물이 적용된 어플리케이션의 전체적인 공정 비용이 절감될 수 있다.

[0064] 이상, 본 발명의 실시 예에 따른 압전 세라믹 조성물 및 그 제조 방법이 설명되었다. 이하, 본 발명의 실시 예에 따른 압전 세라믹 조성물 및 그 제조 방법의 구체적인 실험 예 및 특성평가 결과가 설명된다.

[0065] 실험 예에 따른 압전 세라믹 조성물 제조

[0066] Nylon Jar 등에 지르코니아 분을 넣고 산화 납(PbO), 산화 지르코늄(ZrO_2), 산화 티타늄(TiO_2), 산화 아연(ZnO), 산화 니켈(NiO) 및 산화 나이오븀(Nb_2O_5)을 투입한 후 에탄올을 첨가해 100~150rpm의 속도로 12~36시간 동안 습식 분말을 수행했다. 이후, 산화 납(PbO), 산화 지르코늄(ZrO_2), 산화 티타늄(TiO_2), 산화 아연(ZnO), 산화 니켈(NiO) 및 산화 나이오븀(Nb_2O_5)이 혼합된 분말과 지르코니아 분을 분리한 후 80℃의 오븐에서 3~12시간 동안 건조시켜 혼합 분말을 제조하였다.

[0067] 상기 혼합 분말을 알루미늄 도가니에 담아 도가니 뚜껑을 닫고 700℃ 내지 1000℃의 온도에서 3~6시간 동안 열처리하여 제1 분말을 형성했다. 상기 제1 분말을 100~150rpm의 속도로 24~72시간 동안 습식 볼 밀링한 후, 분쇄된 분말을 80℃의 오븐에서 3~12시간 동안 건조했다. 건조된 분말을 400 메쉬(mesh) 스텐철망을 이용하여 걸러내어 제2 분말을 준비했다.

[0068] 제2 분말을 몰드에 넣고 500~3000 psi 압력 범위에서 가압 성형하여 그린 바디를 제조했다. 상기 그린 바디를 알루미늄 도가니에 넣고 뚜껑을 닫아 밀폐한 상태에서 900℃ 내지 1200℃의 온도로 1~10 시간 동안 열처리함으로써 압전 세라믹 조성물을 제조했다. 제조된 압전 세라믹 조성물의 조성식은 아래의 <화학식 1>과 같다.

[0069] <화학식 1>

[0070] $(1-x)Pb(Zr_{1-y}Ti_y)O_3-xPb((Zn_{0.4}Ni_{0.6})_{1/3}Nb_{2/3})O_3$

[0071] $(0.1 \leq x \leq 0.5, 0.25 \leq y \leq 0.7)$

[0073] 압전 세라믹 조성물 특성 측정 실험

[0074] 상술된 실험 예에 따른 압전 세라믹 조성물의 상부 및 하부에 은(Ag) 전극 페이스트를 부착한 후, 상온의 실리콘 오일 조 내부에서 DC 2~5 kV/mm를 30분 동안 제공하고 24시간 지나 상기 실험 예에 따른 압전 세라믹 조성물의 특성을 측정하였다.

[0076] 도 6은 본 발명의 실험 예에 따른 압전 세라믹 조성물의 X선 회절 패턴 관측 결과를 나타내는 도면이다.

[0077] 도 6에서 확인할 수 있듯이, 상기 실험 예에 따른 압전 세라믹 조성물은 균일한 페로브스카이트(perovskite) 구조를 갖는 것을 확인할 수 있었다.

[0078] 도 7은 본 발명의 실험 예에 따른 압전 세라믹 조성물의 SEM 사진을 나타내는 도면이다.

[0079] 도 7을 참조하면, 상기 실험 예에 따른 압전 세라믹 조성물의 SEM(Scanning Electron Microscope) 사진을 나타낸다. 도 7에서 확인할 수 있듯이, 상기 실험 예에 따른 압전 세라믹 조성물은 치밀한 결정립 구조를 갖는 것을 확인할 수 있었다.

[0080] 도 8 및 도 9는 본 발명의 실험 예에 따른 압전 세라믹 조성물의 다양한 특성들을 나타내는 도면이다.

[0081] 도 8 및 도 9를 참조하면, $0.58Pb(Zr_{1-y}Ti_y)O_3-0.42Pb((Zn_{0.4}Ni_{0.6})_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 의 조성식을 갖는 상기 실험 예에 따른 압전 세라믹 조성물을 준비한 후, y 값의 변화에 따른 특성들을 측정하여 나타낸다. 구체적으로 도 8은 y 값에 따른 상대 소결 밀도(Relative density, %), 압전 전하 상수(d_{33} , pC/N), 전기기계결합계수(k_p), 상대 유전율($\epsilon_{33}^T / \epsilon_0$), 및 유전 손실($\tan \delta$)값을 상대적으로 작은 스케일로 나타낸다. 반면, 도 9는 y 값에 따른 상대 소결

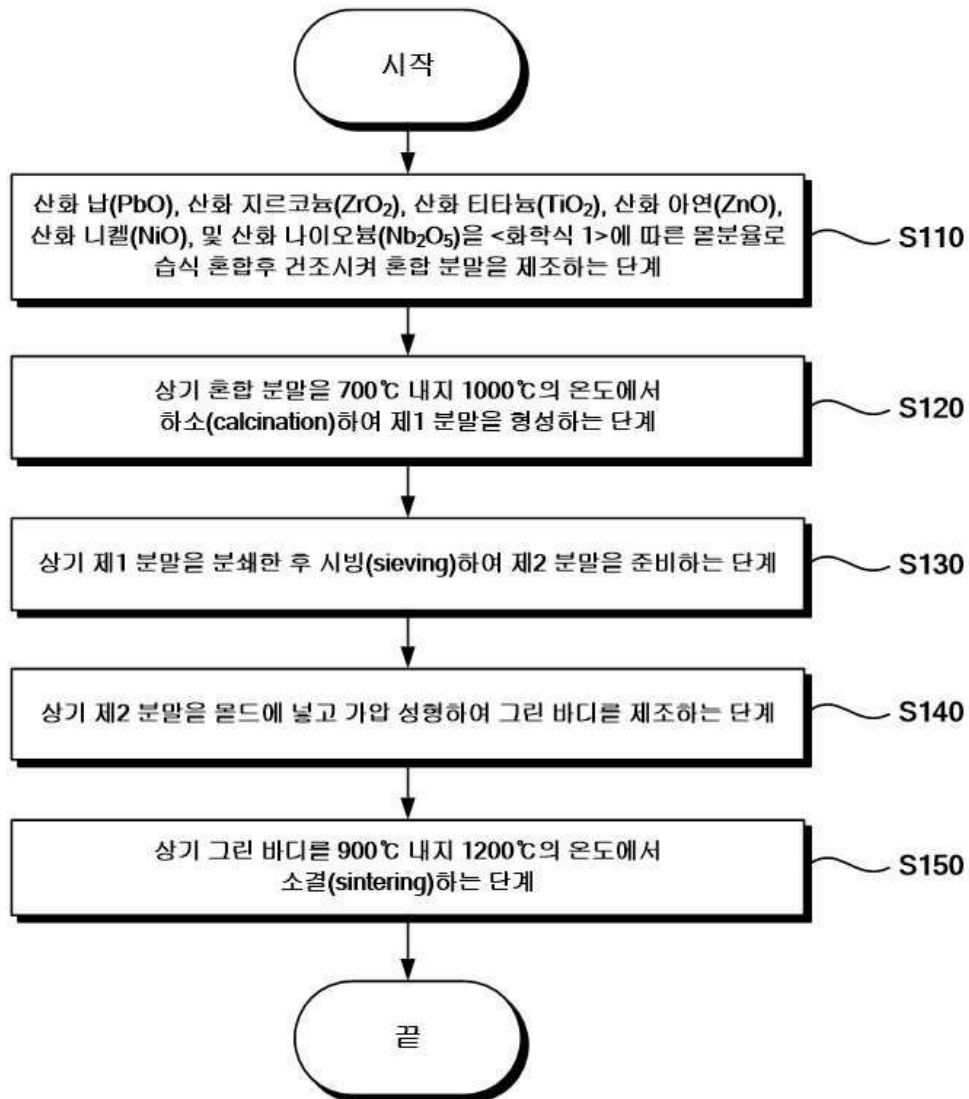
밀도(Relative density, %), 압전 전하 상수(d_{33} , pC/N), 전기기계결합계수(k_p), 상대 유전율($\epsilon_{33}^T / \epsilon_0$), 압전 전압 상수(g_{33} , 10^{-3} Vm/N), 및 압전 성능 지수($d_{33} \times g_{33}$, 10^{-15} m²/N)를 상대적으로 큰 스케일로 나타낸다.

- [0082] 도 8 및 도 9에서 확인할 수 있듯이, y 값에 상관없이 상기 실험 예에 따른 압전 세라믹 조성물은 95% 이상의 높은 상대 소결 밀도를 갖는 것을 확인할 수 있었다. 또한, y 값이 0.58 및 0.59일 때 가장 우수한 압전 특성을 갖는 것을 확인할 수 있었다. 구체적으로, y 값이 0.58일 때 775 pC/N의 압전 전하 상수, 0.71의 전기기계결합계수, 및 2975의 상대 유전율을 나타내고, y 값이 0.59일 때 805 pC/N의 압전 전하 상수, 0.70의 전기기계결합계수, 및 3431의 상대 유전율을 나타내는 것을 확인할 수 있었다.
- [0083] 도 10은 본 발명의 실험 예에 따른 압전 세라믹 조성물의 조성에 따른 유전율 변화를 나타내는 도면이다.
- [0084] 도 10을 참조하면, $(1-x)\text{Pb}(\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y)\text{O}_3-x\text{Pb}((\text{Zn}_{0.4}\text{Ni}_{0.6})_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 의 조성식을 갖는 상기 실험 예에 따른 압전 세라믹 조성물을 준비하되, x 값이 0.58, 0.62, 0.65, 및 0.69를 갖고 y 값이 0.42, 0.38, 0.35, 및 0.31을 갖는 4개의 압전 세라믹 조성물을 준비한 후 온도에 따른 유전율 변화를 측정하였다. 도 10에서 확인할 수 있듯이, 릴렉서의 함량이 증가함에도 불구하고 큐리 온도는 실질적으로 일정하게 유지되는 것을 확인할 수 있었다.
- [0085] 도 11 내지 도 14는 본 발명의 실험 예에 따른 압전 세라믹 조성물의 조성에 따른 XRD 분석 결과를 설명하기 위한 도면이다.
- [0086] 도 11 내지 도 14를 참조하면, $0.58\text{Pb}(\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y)\text{O}_3-0.42\text{Pb}((\text{Zn}_{0.4}\text{Ni}_{0.6})_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 의 조성식을 갖는 상기 실험 예에 따른 압전 세라믹 조성물을 준비한 후, y 값의 변화에 따른 XRD 결과를 나타낸다.
- [0087] 구체적으로, 도 11의 (a)는 y 값이 0인 경우의 XRD 결과를 나타내고 도 11의 (b)는 y 값이 1.00인 경우의 XRD 결과를 나타낸다. 이와 달리, 도 12의 (a)는 y 값이 0.54인 경우의 XRD 결과를 나타내고, 도 12의 (b)는 y 값이 0.55인 경우의 XRD 결과를 나타내고, 도 12의 (c)는 y 값이 0.56인 경우의 XRD 결과를 나타낸다. 이와 달리, 도 13의 (a)는 y 값이 0.57인 경우의 XRD 결과를 나타내고, 도 13의 (b)는 y 값이 0.58인 경우의 XRD 결과를 나타내고, 도 13의 (c)는 y 값이 0.59인 경우의 XRD 결과를 나타낸다. 이와 달리, 도 14의 (a)는 y 값이 0.60인 경우의 XRD 결과를 나타내고, 도 14의 (b)는 y 값이 0.61인 경우의 XRD 결과를 나타내고, 도 14의 (c)는 y 값이 0.62인 경우의 XRD 결과를 나타낸다.
- [0088] 능면체(Rhombohedral) 단일상의 경우 XRD 분석 시 66° 부근에서 비슷한 크기를 가지는 (220)R과 (-220)R 두개의 회절 패턴을 나타낸다. 또한 정방정계(Tetragonal) 단일상은 2:1의 크기를 갖는 (202)T와 (220)T 두개의 회절 패턴을 가지며, 의사입방체(Pseudocubic) 단일상은 단 하나의 (220)P 회절 패턴을 나타낸다. 상기 실험 예에 따른 압전 세라믹 조성물의 XRD 분석을 통해 66° 부근에서의 회절 패턴을 얻은 후, 그 회절 패턴 안에 중첩되어 있는 능면체(Rhombohedral), 정방정계(Tetragonal), 그리고 의사입방체(Pseudocubic)의 회절 패턴 분리 및 상세 분석하였다. 이에 따라, 상기 실험 예에 따른 압전 세라믹 조성물의 최종 상을 분석할 수 있다.
- [0089] 도 11 내지 도 14에서 확인할 수 있듯이, y 값이 0.57 미만인 경우($y=0, 0.54, 0.55, 0.56$) XRD 결과 능면체(Rhombohedral) 단일상을 갖는 것을 확인할 수 있었다. 이와 달리, y 값이 0.59 초과인 경우($y=0.60, 0.61, 0.62, 1.00$) XRD 결과 정방정계(Tetragonal) 단일상을 갖는 것을 확인할 수 있었다. 이와 달리, y 값이 0.57 이상 0.59 이하인 경우(도 13) XRD 결과 정방정계(Tetragonal)와 의사 입방체(Pseudocubic)가 혼합된 결정 구조를 갖는 것을 확인할 수 있었다.
- [0090] 도 3 내지 도 5를 참조하여 설명된 바와 같이, <화학식 1>의 조성식을 갖는 압전 세라믹 조성물이 정방정계(Tetragonal)와 의사 입방체(Pseudocubic)가 혼합된 결정 구조를 갖는 경우 14개의 도메인 수를 가질 수 있으므로 압전 특성이 향상될 수 있다. 또한, 도 8 및 도 9를 참조하여 설명된 바와 같이, <화학식 1>의 조성식을 갖되 x 값이 0.42인 압전 세라믹 조성물의 경우 y 값이 0.58 및 0.59를 가짐에 따라 가장 우수한 압전 특성을 갖는 것을 확인할 수 있었다.
- [0091] 결과적으로, 본 발명의 실시 예에 따른 압전 세라믹 조성물은 <화학식 1>의 조성을 갖되, x 값이 0.42를 갖고 y 값이 0.57 이상 0.59 이하를 가짐으로써 우수한 압전 특성을 가질 수 있음을 알 수 있다.
- [0093] 이상, 본 발명을 바람직한 실시 예를 사용하여 상세히 설명하였으나, 본 발명의 범위는 특정 실시 예에 한정되는 것은 아니며, 첨부된 특허청구범위에 의하여 해석되어야 할 것이다. 또한, 이 기술분야에서 통상의 지식을

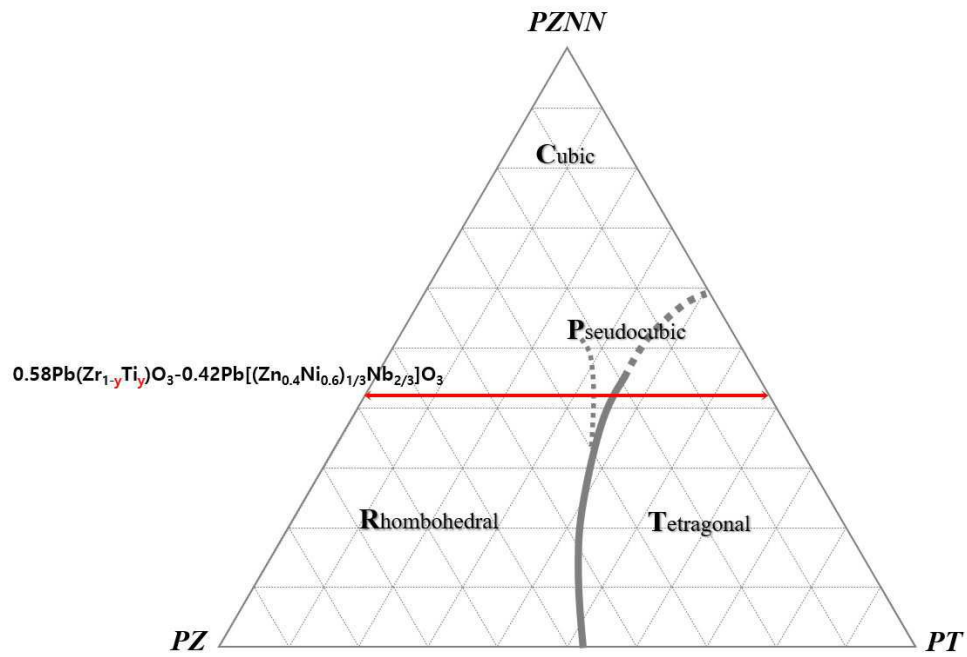
습득한 자라면, 본 발명의 범위에서 벗어나지 않으면서도 많은 수정과 변형이 가능함을 이해하여야 할 것이다.

도면

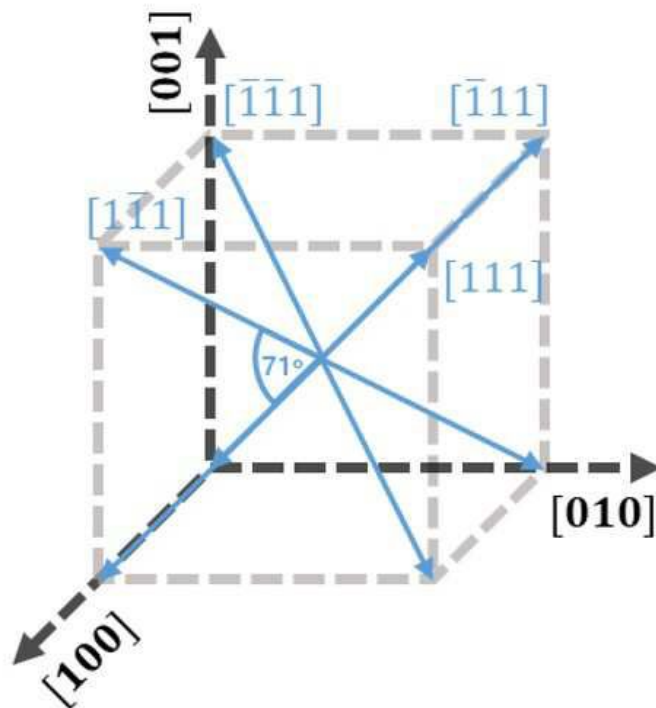
도면1



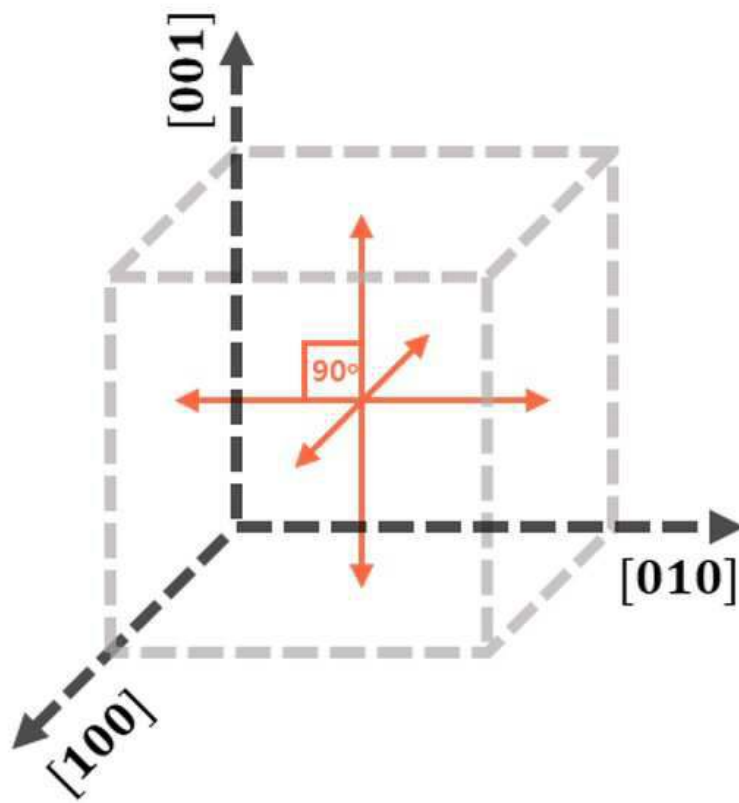
도면2



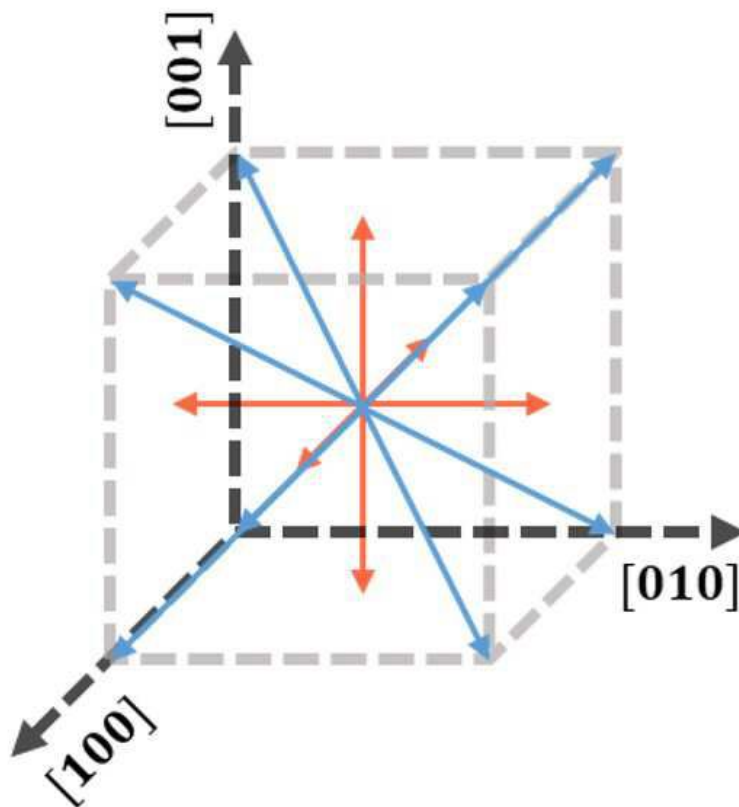
도면3



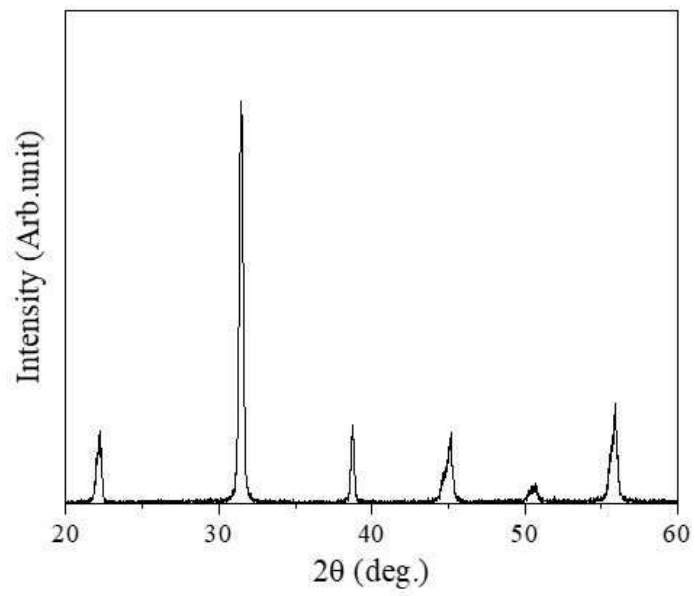
도면4



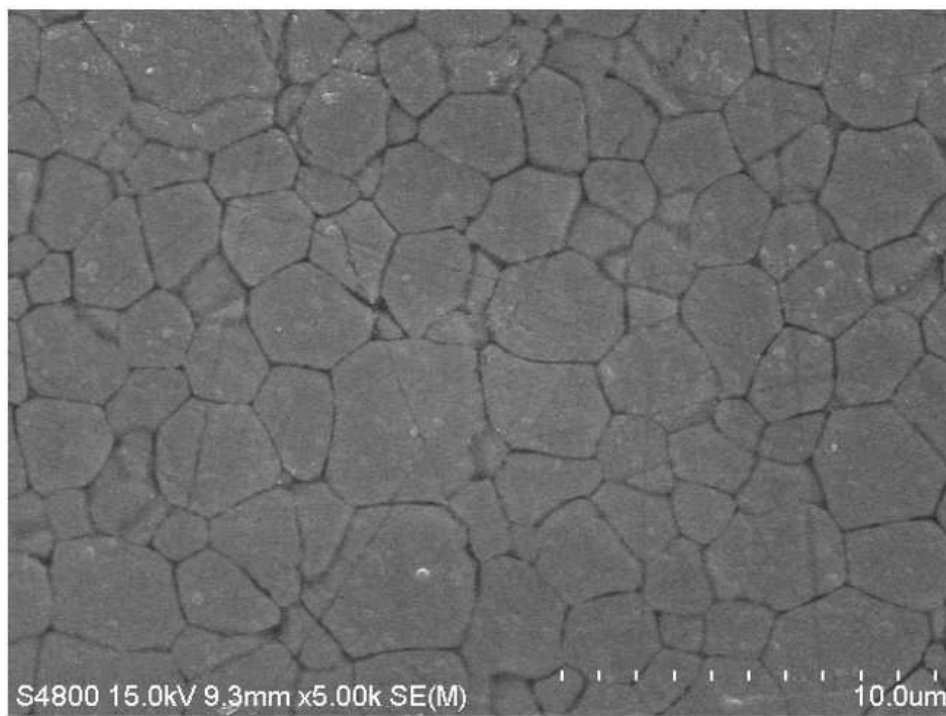
도면5



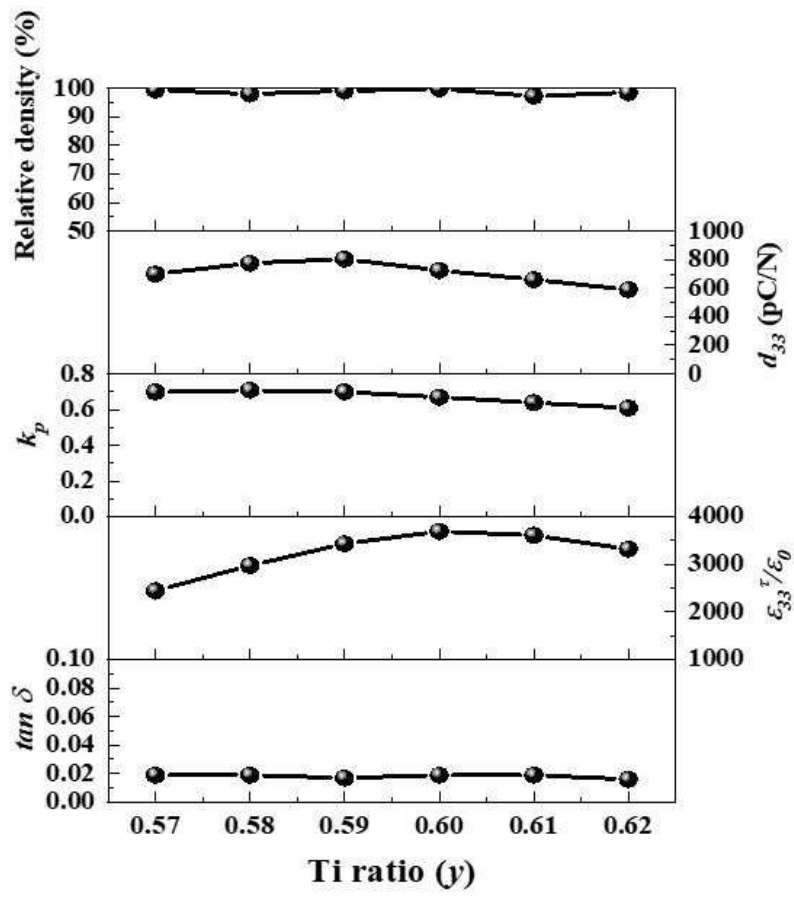
도면6



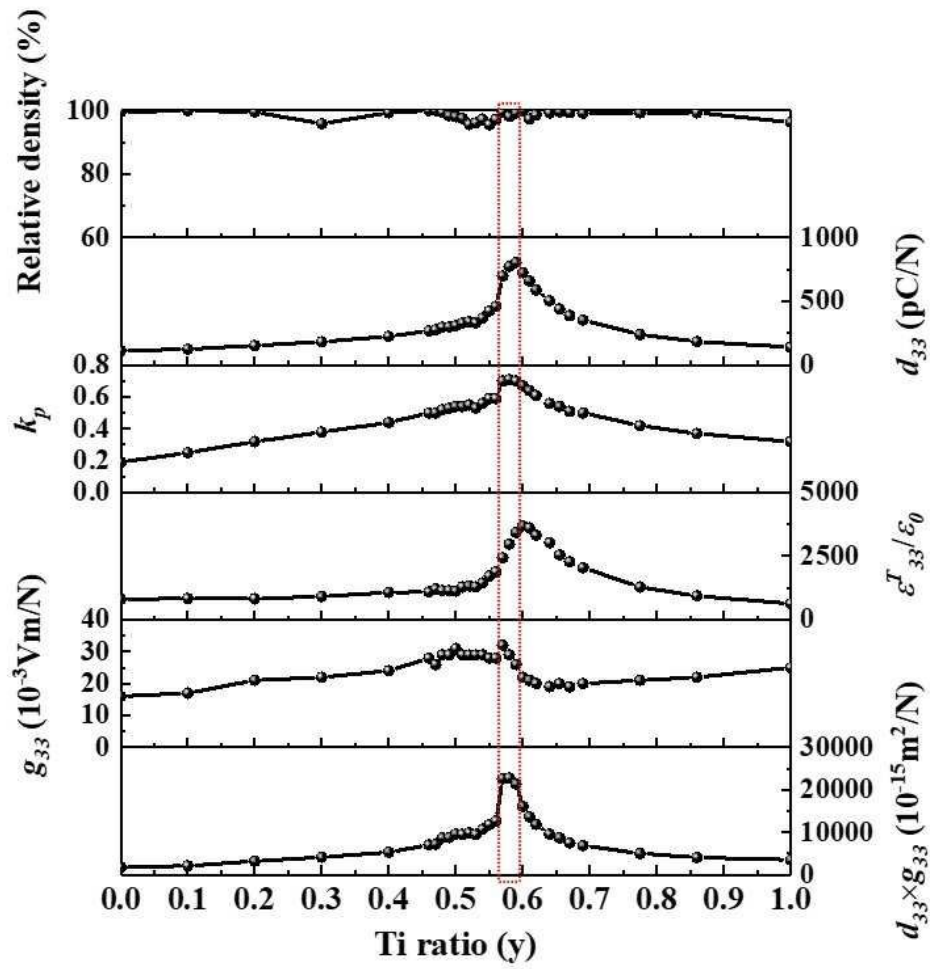
도면7



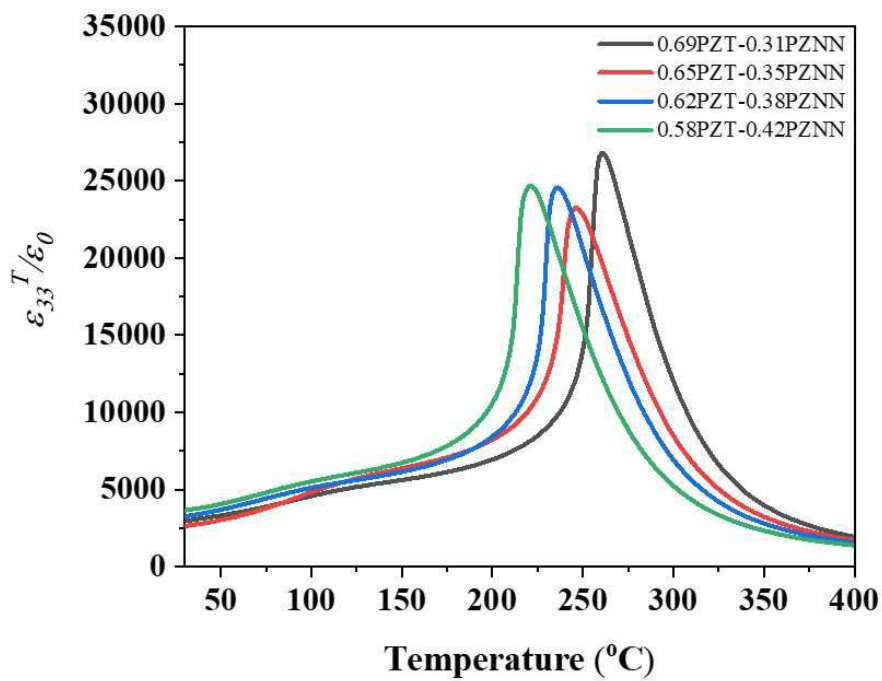
도면8



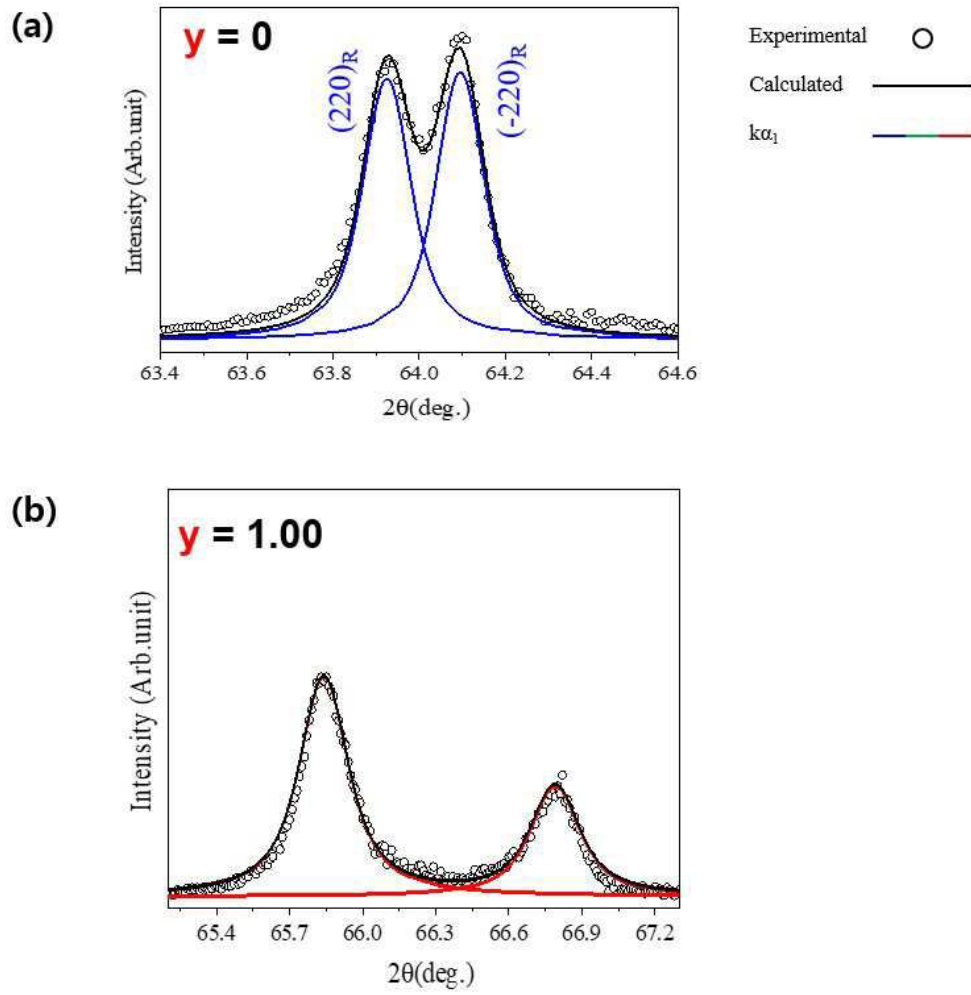
도면9



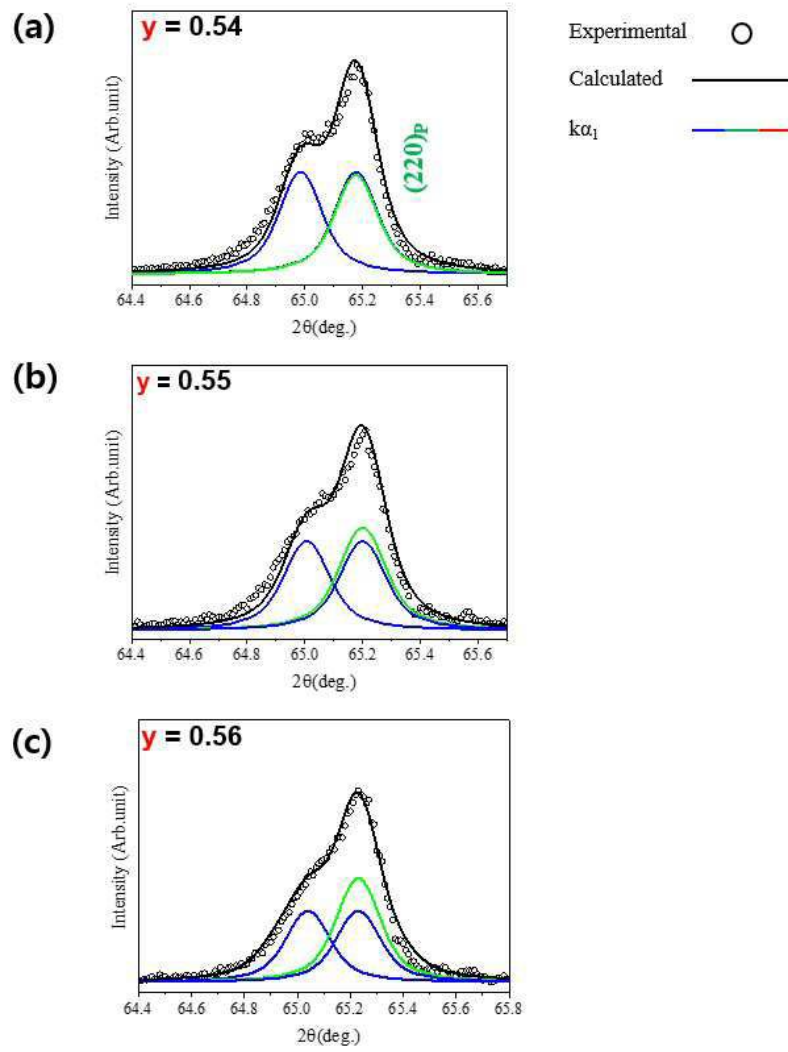
도면10



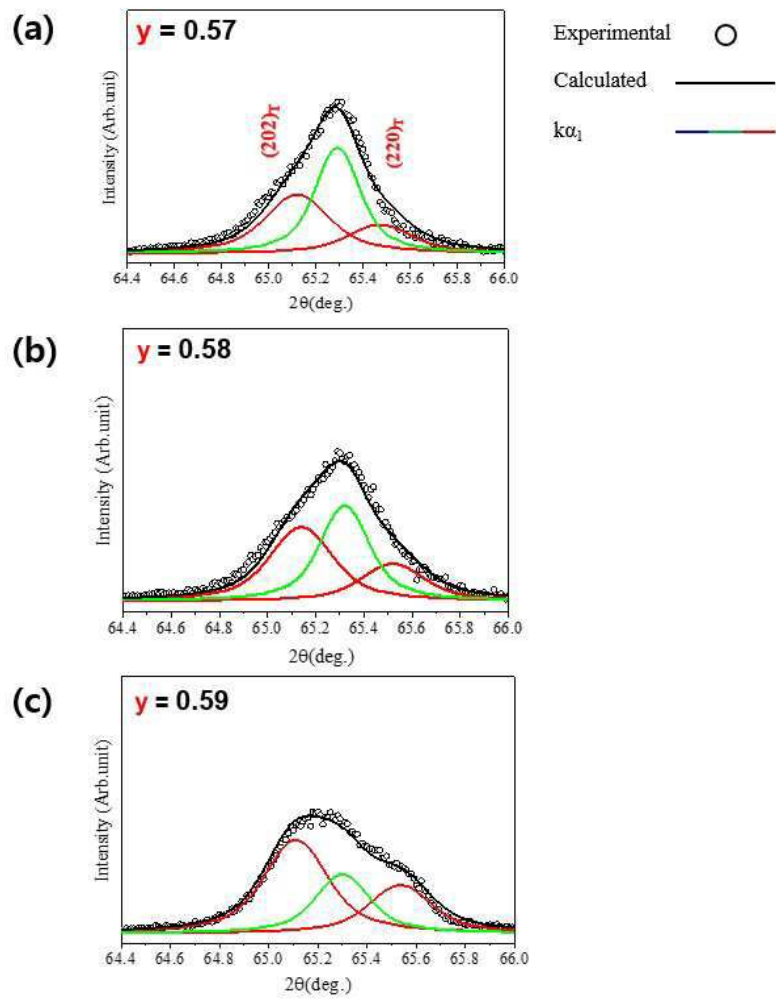
도면11



도면12



도면13



도면14

