



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년03월15일
 (11) 등록번호 10-1123722
 (24) 등록일자 2012년02월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C04B 35/495 (2006.01) C04B 35/457 (2006.01)
 C04B 35/468 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2009-0065592
 (22) 출원일자 2009년07월17일
 심사청구일자 2009년07월17일
 (65) 공개번호 10-2011-0007910
 (43) 공개일자 2011년01월25일
 (56) 선행기술조사문헌
 논문①: 한국재료학회
 KR1020080004903 A
 KR100896966 B1
 KR1020070093138 A

(73) 특허권자
 한국세라믹기술원
 서울특별시 금천구 디지털로10길 77 (가산동)
 (72) 발명자
 백중후
 경기도 안양시 동안구 관악대로 135, 삼성래미안
 아파트 127동 1102호 (비산동)
 이영진
 경기도 용인시 기흥구 구갈동 강남마을써미트빌아
 파트 403동 404호
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
 특허법인 대아

전체 청구항 수 : 총 9 항

심사관 : 김용일

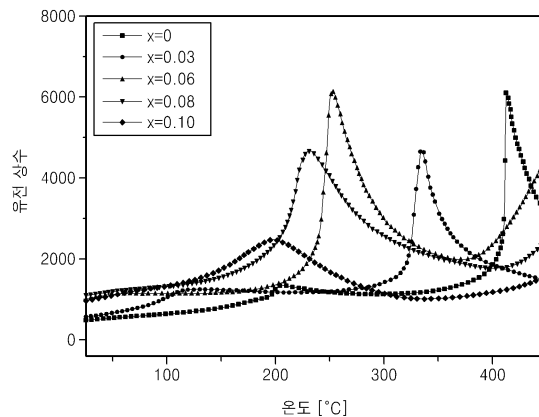
(54) 발명의 명칭 무연 압전 세라믹스 및 그 제조 방법

(57) 요약

우수한 압전 특성 및 유전 특성을 통하여 PZT 압전 세라믹스를 대체할 수 있는 무연 압전 세라믹스 및 그 제조 방법에 대하여 개시한다.

본 발명에 따른 무연 압전 세라믹스는 $(1-x)(Na_yK_{1-y})NbO_3-xBa(Ti_zSn_{1-z})O_3$ (여기서, $0 < x < 1$, $0 < y < 1$, $0 < z < 1$)로 표현되며, $(Na_yK_{1-y})NbO_3$ 및 $Ba(Ti_zSn_{1-z})O_3$ 의 원료 분말들을 이용하여 $(1-x)(Na_yK_{1-y})NbO_3-xBa(Ti_zSn_{1-z})O_3$ (여기서, $0 < x < 1$, $0 < y < 1$, $0 < z < 1$)를 형성하고, 상기 $(1-x)(Na_yK_{1-y})NbO_3-xBa(Ti_zSn_{1-z})O_3$ 를 900~1100℃ 정도의 온도에서 소결하는 과정을 통하여 제조할 수 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

정영훈

서울특별시 구로구 새말로 31, 롯데아파트 102동
1804호 (구로동)

차유정

서울특별시 성동구 마조로3나길 15 (행당동)

특허청구의 범위

청구항 1

삭제

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

(a) $(\text{Na}_y\text{K}_{1-y})\text{NbO}_3$ 및 $\text{Ba}(\text{Ti}_z\text{Sn}_{1-z})\text{O}_3$ 의 원료 분말들을 이용하여 $(1-x)(\text{Na}_y\text{K}_{1-y})\text{NbO}_3-x\text{Ba}(\text{Ti}_z\text{Sn}_{1-z})\text{O}_3$ (여기서, $0 < x < 1$, $0 < y < 1$, $0 < z < 1$)를 형성하는 단계; 및

(b) 상기 $(1-x)(\text{Na}_y\text{K}_{1-y})\text{NbO}_3-x\text{Ba}(\text{Ti}_z\text{Sn}_{1-z})\text{O}_3$ 를 소결하는 단계;를 포함하고,

상기 (a) 단계는

(a1) 상기 $(\text{Na}_y\text{K}_{1-y})\text{NbO}_3$ 의 원료 분말들을 지르코니아 불과 휘발성 용매로 12~36시간 동안 습식 밀링한 후, 건조를 통하여 상기 휘발성 용매를 제거하는 단계;

(a2) 상기 건조된 결과물을 600~1000℃의 온도범위에서 하소하는 단계;

(a3) 상기 하소된 결과물에 상기 $\text{Ba}(\text{Ti}_z\text{Sn}_{1-z})\text{O}_3$ 의 원료 분말들을 60~84시간 동안 혼합하는 단계;

(a4) 상기 (a3) 단계의 결과물을 분쇄 및 건조하는 단계; 및

(a5) 상기 (a4) 단계의 결과물을 600~1000℃의 온도범위에서 2차 하소하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 무연 압전 세라믹스 제조 방법.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 (b)단계는 900~1100℃의 온도범위에서 이루어지는 것을 특징으로 하는 무연 압전 세라믹스 제조 방법.

청구항 14

제12항에 있어서,

상기 (b)단계는 CIP(cold-isostatic-pressing) 방법으로 이루어지는 것을 특징으로 하는 무연 압전 세라믹스 제조 방법.

청구항 15

제12항에 있어서,

상기 x는 $0.04 < x \leq 0.07$ 인 것을 특징으로 하는 무연 압전 세라믹스 제조 방법.

청구항 16

제12항에 있어서,

상기 y는 $0.45 \leq y \leq 0.55$ 인 것을 특징으로 하는 무연 압전 세라믹스 제조 방법.

청구항 17

제12항에 있어서,

상기 z는 $0.80 \leq z \leq 0.95$ 인 것을 특징으로 하는 무연 압전 세라믹스 제조 방법.

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

제12항에 있어서,

상기 휘발성 용매는 물, 아세톤 및 에탄올 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 무연 압전 세라믹스 제조 방법.

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

제12항에 있어서,

상기 $(\text{Na}_y\text{K}_{1-y})\text{NbO}_3$ 의 원료 분말들은 Na_2O , K_2O 및 Nb_2O_5 인 것을 특징으로 하는 무연 압전 세라믹스 제조 방법.

청구항 24

제12항에 있어서,

상기 $\text{Ba}(\text{Ti}_z\text{Sn}_{1-z})\text{O}_3$ 의 원료 분말들은 BaCO_3 , TiO_2 및 SnO_2 인 것을 특징으로 하는 무연 압전 세라믹스 제조 방법.

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

명세서

발명의 상세한 설명

기술분야

[0001] 본 발명은 차세대 전기전자 소재로 주목받고 있는 압전 세라믹스(piezoelectric ceramics)에 관한 것으로, 보다 상세하게는 우수한 압전 및 유전 특성을 통하여, 현재 압전 재료로 널리 이용되는 $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ (이하, PZT라 한다) 세라믹스를 대체할 수 있는 무연 세라믹스 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 압전 세라믹스(Piezoelectric Ceramics)는 전기적 에너지를 기계적 에너지로 변환하거나, 혹은 기계적 에너지를 전기적 에너지로 변환하는 기능을 가진 전기전자 소재이다. 최근에는 전자산업이 발전함에 따라, 경박/소형, 패적성, 편리성, 에너지 절약 등과 같은 사회적 요구에 대응하기 위해서 자동제어기술이 중요하게 되었고, 그로 인해 센서, 액츄에이터, 모터 같은 제품에 압전 재료의 이용이 급격히 증가하고 있다.

[0003] 현재는 MEMS (Micro Electro- Mechanical System) 기술의 발전으로 마이크론(micron) 크기의 액츄에이터 및 센서 등의 제작이 가능해지고 있고, 또한 전기/기계 또는 기계/전기 에너지 변환을 이용하는 단방향 압전 세라믹스 이외에도 두 가지 에너지 변환을 동시에 이용하는 쌍방향성 압전 세라믹스가 개발되어, 압전 세라믹스의 활용 범위가 점차적으로 확대되고 있다.

[0004] 현재 가장 많이 사용되고 있는 대표적인 압전 세라믹스로는 높은 압전 특성을 나타내는 $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ (이하, PZT라 한다)이다. PZT는 ABO_3 페로브스카이트(perovskite) 구조를 가지고 있으며, 지르코늄(Zr)과 티타늄(Ti)의 비율에 따라 여러 가지 상(phase)이 존재하는 것으로 알려져 있다. PZT의 높은 압전 특성은 테트라고날(tetragonal)과 룬보헤드랄(rhombohedral)이 공존하는 MPB(morphotropic phase boundary)에서 나타나는 것으로 알려져 있다.

[0005] 그러나, PZT는 납(Pb)이 약 65중량% 이상 함유되어 있어 환경규제 대상 재료이다. 그리고 유럽연합의 위험물질 사용에 관한 지침(Restriction of Hazardous Substance, RoHS)에 의하면, 2006년 7월부터 Pb를 포함한 중금속 물질의 사용의 금지를 발표하였다. 비록 전자세라믹 부품에 함유된 Pb는 예외로 하였으나, PZT를 대체할 물질이

개발되면 전자세라믹 부품에서도 Pb의 사용을 금지한다고 규정하였다. 이러한 이유로 PZT를 대체할 수 있는 비납계(Pb-free) 압전 세라믹스 연구가 활발히 진행되고 있다.

- [0006] 그 중에서 비스무스 페로브스카이트(Bi-perovskite) 계열과 (Na,K)NbO₃(이하 NKN) 계열의 압전 재료가 압전 특성도 우수하고, Curie 온도(Tc)가 높아서 PZT 대체용으로 주로 연구되어 왔다. 그러나 Bi-perovskite 계열 압전 재료는 150℃ 이상의 온도에서 반강유전(anti-ferroelectric) 성질을 가지고 있어서 사용에 제한이 있으며, 현재까지 PZT와 유사한 압전 특성은 발표되고 있지 않다.
- [0007] 또한, NKN 세라믹스의 경우, 이를 구성하는 Na₂O가 휘발성이 강하고 K₂O의 흡습성으로 인하여, NKN 압전 세라믹 조성을 이용한 세라믹 제조 공정이 어렵고 복잡한 문제가 있다. 그러나 사이토(Saito) 등이 2004년 11월 네이처 지(Nature)에 (Na,K)NbO₃-Li(Nb,Ta,Sb)O₃(이하, NKN-LNTS)가 RTGG(Reactive Templated Grain Growth)로 제작된 경우, 그 압전 특성이 전기기계결합계수 $k_p=0.61$, 압전전하계수 $d_{33}=416\text{pC/N}$ 으로 PZT 세라믹스와 유사한 압전 특성을 보인다고 발표함에 따라 NKN 세라믹스에 대한 관심이 집중되었고 이후로 많은 연구가 진행되고 있다. 또한, 그 뒤에도 (Na,K)NbO₃-LiNbO₃ (이하, NKN-LN)세라믹스도 높은 압전특성과 Curie 온도(Tc)를 가짐을 보고하였다.
- [0008] (1-x)NKN-xLN 세라믹스도 2004년에 Guo 등에 의해 CIP (cold-isostatic-pressing)로 제작되어, $0.0 \leq x \leq 0.2$ 조성의 압전 및 유전 특성에 대해서 보고되었다. 그 보고서에 따르면 (1-x)NKN-xLN의 울썸빅(orthorhombic)과 테트라고날(tetragonal) 상이 공존하는 MPB(morphotropic phase boundary)는 $0.05 \leq x \leq 0.07$ 에서 존재하며, $x \geq 0.08$ 에서는 K₃Li₂Nb₅O₁₅의 이차상(second phase)이 나타난다고 하였다. MPB에서의 압전 특성은 전기기계결합계수 $k_p=0.38\sim 0.44$, 압전전하계수 $d_{33}=200\sim 235\text{pC/N}$ 으로 매우 높았다.
- [0009] (1-x)NKN-xLiTaO₃ 세라믹스도 2005년에 Guo 등에 의해 CIP(cold-isostatic-pressing)로 제작되어 $0.0 \leq x \leq 0.2$ 조성의 압전 및 유전 특성에 대해서 조사되었다. 그 보고에 따르면 (1-x)NKN-xLT의 울썸빅과 테트라고날 상이 공존하는 MPB는 $0.05 \leq x \leq 0.06$ 에서 존재하며, $x \geq 0.08$ 에서는 K₃Li₂Nb₅O₁₅의 2차 상이 나타난다고 하였다. MPB인 $x=0.05$ 조성에서의 압전 특성은 $k_p=0.36$, $d_{33}=200\text{pC/N}$ 으로 매우 높았다.
- [0010] 한편, (1-x)NKN-xBaTiO₃ 세라믹스의 경우, 2004년에 Guo 등에 의해 CIP (cold-isostatic-pressing)로 제작되어 $0.0 \leq x \leq 0.2$ 의 조성의 압전 및 유전 특성에 대해서 조사되었다. 그러나, 이는 CIP를 통한 소결이었음에도 불구하고 그 특성 값들은 그다지 높지 않았다.
- [0011] 2005년 및 2006년에 걸쳐 NKN 세라믹스와 MPB를 이루는 조성에만 초점을 맞추지 않고, NKN 계열 세라믹에서 소결 중 Na₂O의 휘발되는 사실을 염두에 두어, 소결온도에 따른 Na₂O 휘발과 관련된 NKN-BT 세라믹스의 미세구조 및 압전특성의 변화를 체계적으로 분석하여 압전 특성을 향상시키는 연구가 진행되었으며, 그 결과 소결 중에 발생하는 Na₂O의 휘발은 시편의 저항을 감소시켜 폴링을 어렵게 한다는 사실을 밝혀내었다.
- [0012] 분극이 어려운 압전체의 전기적인 특성과 소결성 향상을 위해서 가장 많이 이용되는 방법은 다양한 첨가제를 첨가하거나 복합 페로브스카이트(perovskite) 구조의 릴렉서(relaxor)를 고용시키는 것이다. 첨가제의 종류는 향상시키기 위한 대상에 따라 다르게 선택하게 되는데, 그 역할에 따라 소프트닝 효과(softening effect)와 하드닝 효과(hardening effect)로 구분되며, 두 가지 효과가 모두 나타나는 경우인 스테빌라이저(Stabilizer)도 있다.
- [0013] 비납계(Pb-free) 압전 세라믹스의 유력한 후보물질인 NKN이 가진 단점이었던, 수분에 대한 취약성이나 일반적 세라믹 공정으로 제작시 Na₂O의 휘발에 따른 소결성에 대한 문제는 기존의 연구자들의 연구성과에 의하여 극복되어, PZT를 대체할 수 있을 만큼 압전특성이 향상되어 왔으나, NKN은 여전히 PZT와 크게 구분되는 취약점이 있었다.
- [0014] PZT의 MPB와 유사할 것이라 여겨져 왔던 NKN에서의 MPB는, PZT의 그것과는 다른 차이가 있었다. 바로 상전이 부근의 온도 의존성이 크다는 점이다. PZT에서는 동일한 조성의 조건 하에서는 울썸(Ortho) 상과 테트라(Tetra) 상이 공존하는 영역이 어떤 온도에서든 상관없이 가능하지만, NKN의 경우 울썸(Ortho) 상에서 테트라(Tetra) 상으로 변환되는 영역 즉, 다상 영역(polymorph phase region) 이 온도에 대한 의존성이 매우 크다는 것이다.
- [0015] 온도변화에 따른 유전을 피크로 나타나는 이 영역이 상온에 존재할 경우 PZT의 MPB와 같이 작용하지만, 상온을

벗어난 온도에서는 폴링(Poling)이 급격히 감소함으로 인해 압전특성이 현저히 감소하는 현상이 나타난다. 따라서 이 영역을 상온으로 낮추기 위한 연구들이 진행되어 오고 있으나, 이에 그치지 않고, 압전 세라믹의 실질적인 응용에 있어, 넓은 온도 범위에서 사용이 가능하도록 하는 것이 매우 필요하다.

[0016] 상전이 온도의 확산현상은, 강유전 릴렉서(Ferroelectric relaxor)에서 나타나는 현상이다. 이러한 재료들에는 Ba(Ti,Zr)O₃(이하, BTZ), Ba(Ti,Sn)O₃(이하, BTS)등의 여러 물질들이 있는데, 이러한 강유전 릴렉서 물질을 NKN에 고용하여, NKN 세라믹 전체에서 역시 상전이 온도의 확산거동을 유도시키는 방안을 생각해 볼 수 있다. 2007년 APL (Applied Physics Letters) 에서 BTZ를 NKN에 고용한 세라믹의 릴렉스(relaxor) 거동 및 압전 특성에 관한 연구가 진행되어 보고된 바 있으나, BTS를 고용한 경우는 아직 없다.

[0017] 따라서, NKN과 강유전 릴렉서(Ferroelectric relaxor)로 작용하는 재료인 BTS를 응용하여 우수한 압전 특성과 릴렉서(relaxor) 특성을 갖는 새로운 압전 세라믹스가 요구된다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

[0018] 본 발명의 목적은 비납계(Pb-free) 압전 세라믹스인 (Na,K)NbO₃(이하, NKN)에 강유전 릴렉서로 작용하는 Ba(Ti,Sn)O₃ (이하, BTS)를 고용하여, 우수한 압전 특성과 릴렉서(relaxor) 특성을 갖는 무연 압전 세라믹스 및 그 제조 방법을 제공하는 것이다.

과제 해결수단

[0019] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명에 따른 무연 압전 세라믹스는 다음과 같은 화학식, (1-x)(Na_yK_{1-y})NbO₃-xBa(Ti_zSn_{1-z})O₃ (여기서, 0<x<1, 0<y<1, 0<z<1)로 표현된다.

[0020] 바람직하기로는, 상기 x는 0.04<x≤0.07, 상기 y는 0.45≤y≤0.55, 상기 z는 0.80≤z≤0.95인 것을 제시할 수 있다.

[0021] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명에 따른 무연 압전 세라믹스 제조 방법은 (a) (Na_yK_{1-y})NbO₃ 및 Ba(Ti_zSn_{1-z})O₃의 원료 분말들을 이용하여 (1-x)(Na_yK_{1-y})NbO₃-xBa(Ti_zSn_{1-z})O₃(여기서, 0<x<1, 0<y<1, 0<z<1)를 형성하는 단계; 및 (b) 상기 (1-x)(Na_yK_{1-y})NbO₃-xBa(Ti_zSn_{1-z})O₃를 소결하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0022] 여기서, 상기 (1-x)(Na_yK_{1-y})NbO₃-xBa(Ti_zSn_{1-z})O₃는 구체적으로, (a1) 상기 (Na_yK_{1-y})NbO₃의 원료 분말들을 습식 밀링 및 건조하는 단계; (a2) 상기 건조된 결과물을 하소하는 단계; (a3) 상기 하소된 결과물에 상기 Ba(Ti_zSn_{1-z})O₃의 원료 분말들을 혼합하는 단계; 및 (a4) 상기 (a3) 단계의 결과물을 분쇄 및 건조하는 단계를 포함하여 제조될 수 있다.

효과

[0023] 본 발명에 따른 (1-x)(Na_yK_{1-y})NbO₃-xBa(Ti_zSn_{1-z})O₃ (NKN-BTS) 기반의 무연 압전 세라믹스는 환경규제의 대상이 되는 납(Pb)을 포함하지 않으며, 또한 NKN에 강유전 릴렉서로 작용하는 BTS를 고용함으로써 우수한 압전 특성 및 유전 특성을 가지는 장점이 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0024] 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시예들을 참조하면 명확해질 것이다. 그러나, 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 것이며, 단지 본 실시예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이며, 본 발명

은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다. 명세서 전체에 걸쳐 동일 참조 부호는 동일 구성요소를 지칭한다.

- [0025] 이하 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 무연 압전 세라믹스 및 그 제조 방법에 관하여 상세히 설명하면 다음과 같다.
- [0026] 본 발명에 따른 무연 압전 세라믹스는 비납계 세라믹스인 (Na,K)NbO₃ (NKN) 세라믹스에 강유전 릴렉서로 작용하는 Ba(Ti, Sn)O₃ (BTS) 세라믹스가 고용됨으로써 형성된다. 전체적인 화학식은 다음의 화학식 1과 같다.
- [0027] [화학식 1]
- [0028] $(1-x)(Na_yK_{1-y})NbO_3-xBa(Ti_zSn_{1-z})O_3$
- [0029] (여기서, $0 < x < 1$, $0 < y < 1$, $0 < z < 1$)
- [0030] 이때, 몰 수를 기준으로 본 발명에 따른 무연 압전 세라믹스 전체에 대한 BTS 세라믹스의 함량비를 나타내는 x는 $0.04 < x \leq 0.07$ 인 것이 바람직하다. 무연 압전 세라믹스에서 x가 0.04 미만, 즉, BTS가 몰비로 4% 미만으로 첨가되면 상온에서 결정구조가 올쏘롬빅(Orthorhombic) 구조가 되고, x가 0.07 초과, 즉 BTS가 몰비로 7%를 초과하여 첨가되면 상온에서 결정구조가 큐빅(Cubic) 구조가 되어 폴링상태가 현저히 저하되어 유전특성 및 압전특성이 현저히 저하되는 문제점이 있다.
- [0031] 본 발명에 따른 무연 압전 세라믹스에서 나트륨(Na)와 칼륨(K) 간의 상대적인 몰 비를 나타내는 y는 $0.45 \leq y \leq 0.55$ 인 것이 바람직하고, 가장 바람직하게는 0.5를 제시할 수 있다. y가 상기의 범위를 벗어날 경우 이중의 올쏘롬빅(Orthorhombic) 상이 공존하는 MPB 영역을 벗어나서 압전특성이 저하되는 문제점이 있다.
- [0032] 또한, 무연 압전 세라믹스에서 티타늄(Ti)와 주석(Sn) 간의 상대적인 몰 비를 나타내는 z는 $0.80 \leq z \leq 0.95$ 인 것이 바람직하고, 가장 바람직하게는 0.9를 제시할 수 있다. z가 0.95를 초과할 경우 유전율이 온도 변화에 따라 급격하게 변화하여 온도 안정성을 저하시키는 문제점이 있으며, z가 0.80 미만일 경우 큐리온도가 상온 미만으로 낮아져 상온에서 유전특성이 저하되는 문제점이 있다.
- [0033] 도 1은 본 발명에 따른 무연 압전 세라믹스에서 BTS의 함유량에 따른 유전율의 온도의존성을 나타낸 것이다. 구체적으로는, $y=0.5$, $z=0.9$ 로서 $(1-x)(Na_{0.5}K_{0.5})NbO_3-xBa(Ti_{0.9}Sn_{0.1})O_3$ 화학식을 갖는 무연 압전 세라믹스의 1kHz 주파수에서 $x=0$, 0.03, 0.06, 0.08 그리고, 0.10일 때의 온도에 따른 유전상수값을 측정한 결과이다.
- [0034] 도 1을 참조하면, 테트라고날-큐빅(tetragonal-cubic)의 상전이 온도인 (T_C)와 올쏘롬빅-테트라고날(orthorhombic-tetragonal)의 상전이 온도인 (T_{0-T})는 순수 NKN($x=0$)에서 각각 412℃, 206℃인데 비하여, x가 증가, 즉 BTS의 고용비가 증가함에 따라 상기의 상전이 온도들(T_C , T_{0-T}) 모두 감소하여, $x=0.06$, 즉 0.94NKN-0.06BTS 세라믹스에서 T_C 와 T_{0-T} 피크는 각각 약 253℃와 실온 근처에서 나타나는 것이 관찰되었다.
- [0035] 특히, 올쏘롬빅-테트라고날 상전이 온도인 T_{0-T} 는, 순수한 NKN 세라믹스의 T_{0-T} 에 비하여, 실온에 가까운 온도로 떨어져, 이 온도에서 올쏘롬빅 상과 테트라고날 상이 동시에 존재하는 MPB(morphotropic phase boundary)에 해당함을 알 수 있다. 즉, 본 발명에 따른 무연 압전 세라믹스의 올쏘롬빅-테트라고날의 상전이 온도는 BTS의 함유량이 증가됨에 따라 대략 150℃에서 10℃ 정도의 온도까지 낮아질 수 있다. 이것은 상전이 영역의 확산을 의미함과 동시에 일반적인 강유전체로부터 강유전 릴렉서(Ferroelectric relaxor)로 점차적으로 변하게 되는 것을 의미한다.
- [0036] 또한, NKN에 BTS가 함유됨에 따라 T_{0-T} 부근에서 온도변화에 따른 유전상수의 변화는 거의 없는 것을 볼 수 있는데, 이는 상전이 온도 부근에서 유전상수의 온도 의존성이 그만큼 낮은 것을 의미한다.
- [0037] 따라서, 본 발명에 따른 무연 압전 세라믹스는 상기와 같은 상전이 확산 효과 및 유전상수의 온도 비의존성에 따라서 그만큼 넓은 온도범위에서 압전 재료로서 사용할 수 있다.
- [0038] 도 2는 BTS 함량의 증가에 따른 확산정도를 나타내는 그래프이다.
- [0039] 여기서 도 2의 확산정도(degree of diffuseness, γ)는 BTS가 본 발명에 따른 무연 압전 세라믹스 1몰에 대하여

몰 수의 2%, 3%, 6%, 8% 및 10% 포함될 경우, 다음의 수학적 식 1에 의해 정의되는 변형된 Curie-Weiss 법칙에 따라 각각 계산된 것이다. 확산정도(γ)는 일반적인 유전체일 때 1을 나타내며, 이상적인 강유전 띠틈일 때 2를 나타낸다.

[0040] [수학적 식 1]

$$\frac{1}{\epsilon_r^T / \epsilon_0} - \frac{1}{\epsilon_m} = (T - T_m)^\gamma / C$$

[0041] 여기서, C는 큐리 상수이며, ϵ_0 는 진공중의 유전상수, T_m 은 상전이 온도, ϵ_m 은 상전이 온도 T_m 에서의 상대 유전율 ϵ_r ($\epsilon_r^T / \epsilon_0$)의 최대값을 나타낸다.

[0042] 도 3은 본 발명에 따른 무연 압전 세라믹스에서 BTS의 함량이 2mol%, 6mol%, 8mol% 및 10mol%일 경우, 각각에 대한 $\ln(1/\epsilon_r - 1/\epsilon_m)$ vs $\ln(T - T_m)$ 을 플롯화한 것이다.

[0043] 도 3에서, 각 그래프에서의 기울기는 확산정도(γ)를 나타내는데, 이는 상기 수학적 식 1의 변형된 큐리-바이스 법칙에 근거하여, 얻을 수 있다.

[0044] 도 2 및 도 3을 참조하면, BTS의 함량이 10mol% 이하로 첨가될 경우 확산정도(γ)가 1~2 사이의 1.15~1.8 정도에 있음을 확인할 수 있으며, 또한 무연 압전 세라믹스에서 BTS의 함량이 증가할수록 확산정도(γ) 역시 점차 증가하는 것을 알 수 있다. 이는 BTS의 함량이 증가할수록 무연 압전 세라믹스가 점차 강유전 띠틈로 변화되는 것을 의미한다.

[0045] 도 4는 본 발명에 따른 무연 압전 세라믹스에서 BTS 함량에 따른 상대 밀도를 나타낸 것이다.

[0046] 도 4를 참조하면, 본 발명에 따른 무연 압전 세라믹스의 상대 밀도(Relative density)는 전체적으로 90~98%로 매우 높은 값을 나타낸다. 또한, 무연 압전 세라믹스에서 BTS 함량이 증가할 수록 상대밀도는 점차 증가하는 것을 볼 수 있으며, BTS가 6mol% 함유되어 있을 때 상대밀도는 최대치를 나타내며, BTS가 그이상 포함되어 있을 때에는 상대밀도가 점차 감소하는 것을 알 수 있다.

[0047] 도 5, 도 6 및 도 7은 본 발명에 따른 무연 압전 세라믹스에서 BTS 함량에 따른 압전전하계수(d_{33}), 전기기계결합계수(k_p) 및 유전율(ϵ_r)을 나타낸 것이다.

[0048] 도 5 내지 도 7을 참조하면, 본 발명에 따른 무연 압전 세라믹스는 80~260pC/N 정도의 압전전하계수(d_{33})를 나타내고, 전기기계결합계수(k_p)는 0.15~0.45 정도이며, 상대 유전율(ϵ_r)은 대략 300~1400 범위 내에 있는 것을 볼 수 있다.

[0049] 압전전하계수(d_{33}), 전기기계결합계수(k_p) 및 상대 유전율(ϵ_r)은 압전 특성을 나타내는 척도에 해당하는데, 도 5 내지 도 7을 참조하면, BTS 함량에 따른 무연 압전 세라믹스의 상대밀도, 압전전하계수, 전기기계결합계수 및 상대 유전율은 전체적으로 비슷한 경향을 보이는 것을 알 수 있다.

[0050] 즉, 압전전하계수(d_{33}), 전기기계결합계수(k_p) 및 상대 유전율(ϵ_r)은 상술한 상대밀도와 마찬가지로, 무연 압전 세라믹스에서 BTS 함량이 증가할수록 이들 값들이 점차 증가하는 것을 볼 수 있다. 또한, BTS가 6mol% 함유되어 있을 때 최대치를 나타내며, BTS가 그이상 포함되어 있을 때에는 점차 감소하는 것을 알 수 있다. 특히, BTS가 6mol% 함유된($x=0.06$) 0.94NKN-0.06BTS 압전 세라믹스의 경우, 압전전하계수(d_{33})는 256pC/N, 전기기계결합계수(k_p)는 0.42와 상대 유전율(ϵ_r)은 1395.3의 우수한 압전특성을 나타내었다.

[0051] 또한, 무연 압전 세라믹스에서 BTS 함유량에 따른 상대밀도는 압전전하계수(d_{33}), 전기기계결합계수(k_p) 및 상대 유전율(ϵ_r)과 비슷한 경향을 보이므로, 압전특성이 우수한 경우, 상대밀도 역시 높은 것을 알 수 있다.

- [0053] 도 8은 본 발명에 따른 무연 압전 세라믹스에서 BTS 함량에 따른 기계적 품질계수(Qm)를 나타낸 것이다.
- [0054] 도 8을 참조하면, 무연 압전 세라믹스에서 기계적 품질계수(Qm)는 대략 100~260 범위 내의 값을 가진다. 특이한 점은 BTS 함량이 증가할수록 기계적 품질계수(Qm)는 상기의 상대밀도, 압전전하계수(d_{33}), 전기기계결합계수(kp) 및 상대 유전율(ϵ_r)과 반대의 흐름을 보인다는 것이다. 즉, BTS 함량이 증가할수록, 무연 압전 세라믹스의 기계적 품질계수(Qm)는 감소하다가, BTS가 6mol% 함유되어 있을 때 최소치를 나타내며, BTS가 그이상 포함되어 있을 때에는 점차 증가하는 것을 알 수 있다.
- [0055] 도 9는 본 발명에 따른 무연 압전 세라믹스의 제조 방법의 일실시예를 개략적으로 나타내는 순서도이다.
- [0056] 도 9를 참조하면, 무연 압전 세라믹스는 NKN-BTS 형성 단계(S910) 및 소결 단계(S920)를 포함한다.
- [0057] NKN-BTS 형성 단계(S910)에서는 미리 정해진 몰 비에 따라서 $(Na_yK_{1-y})NbO_3$ 의 원료 분말들 및 $Ba(Ti_zSn_{1-z})O_3$ 의 원료 분말들을 이용하여 NKN-BTS 세라믹스, 즉 $(1-x)(Na_yK_{1-y})NbO_3-xBa(Ti_zSn_{1-z})O_3$ 를 형성한다.
- [0058] 도 10에는 NKN-BTS 형성 과정을 보다 구체적으로 나타내었다.
- [0059] 도 10을 참조하면, 우선 NKN을 형성하기 위하여 $(Na_yK_{1-y})NbO_3$ 의 원료 분말들을 습식 밀링 및 건조하고(S1010), 습식 밀링 및 건조된 결과물을 600~1000℃ 정도의 온도에서 하소(calcination)하여 NKN을 형성한다(S1020). 습식 밀링 및 건조는 지르코니아 볼과 물, 아세톤, 에탄올 등과 같은 휘발성 용매로 12~36시간 동안 볼 밀링을 실시하고, 건조 과정에서 상기 휘발성 용매를 제거함으로써 이루어질 수 있다.
- [0060] 다음으로 NKN에 BTS를 고용하기 위하여 형성된 NKN에 $Ba(Ti_zSn_{1-z})O_3$ 의 원료 분말들을 이용하여, 입자사이의 최소화를 통한 밀도 향상을 도모하기 위하여 60~84시간동안, 바람직하게는 72시간 정도 혼합하고(S1030), 혼합물을 분쇄 및 건조한다(S1040). 물론, 건조 후 다시 600~1000℃ 정도의 온도에서 2차적으로 하소 과정이 더 진행될 수 있다.
- [0061] $(Na_yK_{1-y})NbO_3$ 의 원료 분말들은 일반적으로 NKN 세라믹스 제조에 널리 이용되는 Na_2O , K_2O 및 Nb_2O_5 가 될 수 있고, $Ba(Ti_zSn_{1-z})O_3$ 의 원료 분말들은 $BaCO_3$, TiO_2 및 SnO_2 가 될 수 있다.
- [0062] 다음으로, 소결 단계(S920)에서는 상기 과정들을 통하여 형성된 $(1-x)(Na_yK_{1-y})NbO_3-xBa(Ti_zSn_{1-z})O_3$ 를 소결(sintering)한다.
- [0063] 이때, 소결은 900~1100℃의 온도범위에서 이루어질 수 있으며, 널리 이용되는 CIP(cold-isostatic-pressing) 방법으로 실시될 수 있다.
- [0064] 본 발명에 따른 무연 압전 세라믹스는 환경규제의 대상이 되는 납(Pb)을 포함하지 않으며, 또한 NKN에 강유전 릴렉서로 작용하는 BTS를 고용함으로써 우수한 압전 특성 및 유전 특성을 가지는 장점이 있다.
- [0065] 따라서, 본 발명에 따른 무연 압전 세라믹스는 현재 널리 이용되는 $Pb(Zr,Ti)O_3$ (PZT) 압전 세라믹스를 대체하기에 충분하다.
- [0066] 이상에서는 본 발명의 실시예들을 중심으로 설명하였지만, 당업자의 수준에서 다양한 변경이나 변형을 가할 수 있다. 이러한 변경과 변형이 본 발명의 범위를 벗어나지 않는 한 본 발명에 속한다고 할 수 있다. 따라서 본 발명의 권리범위는 이하에 기재되는 청구범위에 의해 판단되어야 할 것이다.

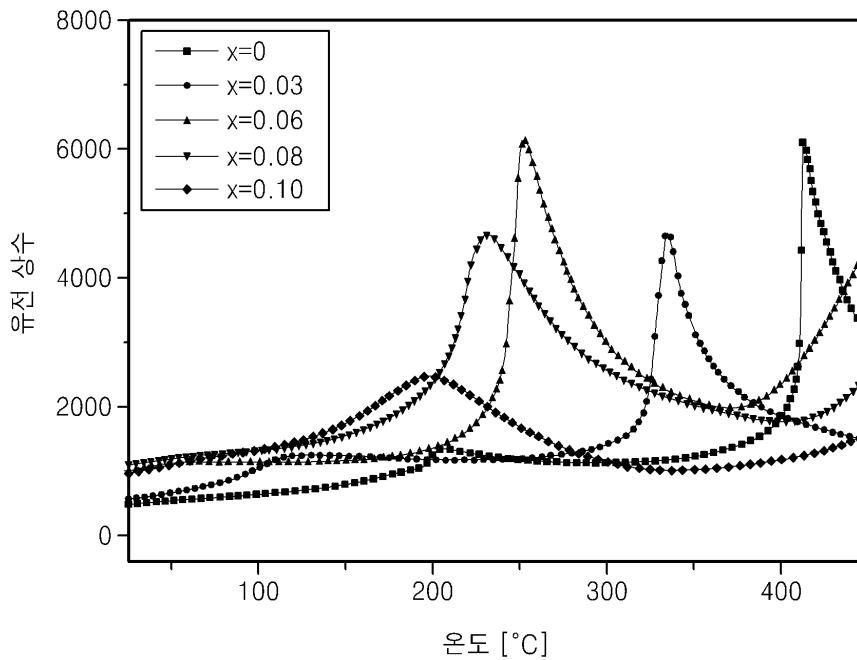
도면의 간단한 설명

- [0067] 도 1은 본 발명에 따른 무연 압전 세라믹스에서 BTS의 함유량에 따른 유전율의 온도의존성을 나타낸 것이다.
- [0068] 도 2는 BTS 함량의 증가에 따른 확산정도를 나타내는 그래프이다.

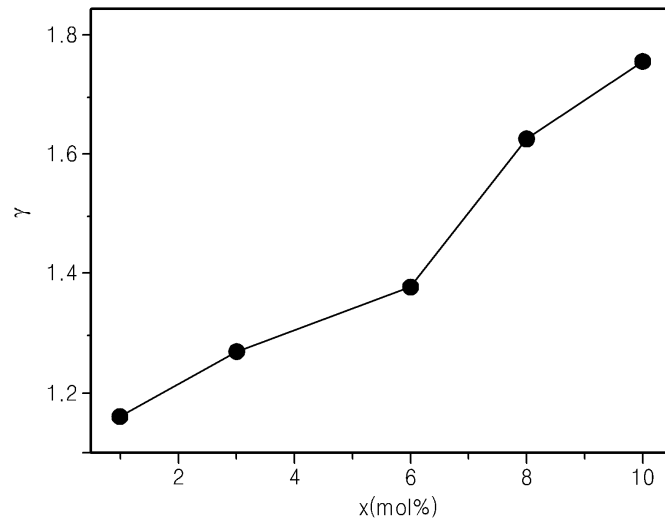
- [0069] 도 3은 본 발명에 따른 무연 압전 세라믹스에서 BTS의 함량이 증가함에 따른 $\ln(1/\epsilon_r - 1/\epsilon_m)$ vs $\ln(T-T_m)$ 을 플롯화한 것이다.
- [0070] 도 4는 본 발명에 따른 무연 압전 세라믹스에서 BTS 함량에 따른 상대밀도를 나타낸 것이다.
- [0071] 도 5, 도 6 및 도 7은 본 발명에 따른 무연 압전 세라믹스에서 BTS 함량에 따른 압전전하계수(d_{33}), 전기기계결합계수(k_p) 및 유전율(ϵ_r)을 나타낸 것이다.
- [0072] 도 8은 본 발명에 따른 무연 압전 세라믹스에서 BTS 함량에 따른 기계적 품질계수(Q_m)를 나타낸 것이다.
- [0073] 도 9는 본 발명에 따른 무연 압전 세라믹스의 제조 방법의 일실시예를 개략적으로 나타내는 순서도이다.
- [0074] 도 10은 도 9의 NKN-BTS 형성 과정을 구체적으로 나타낸 것이다.

도면

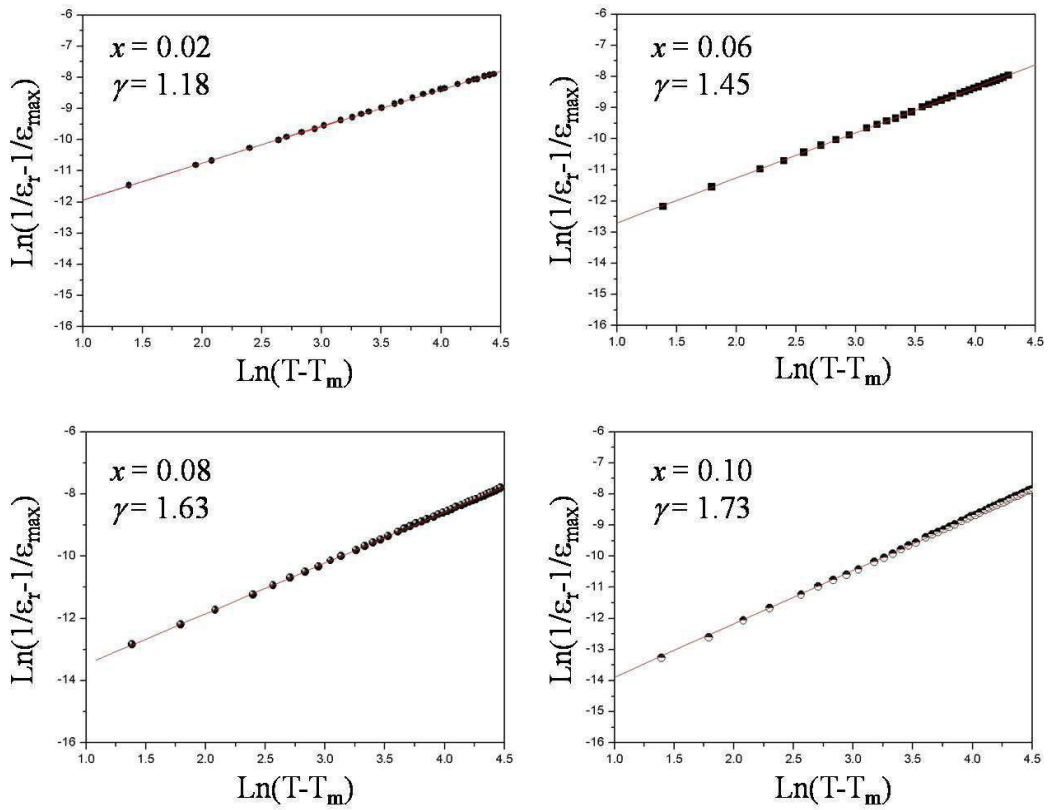
도면1



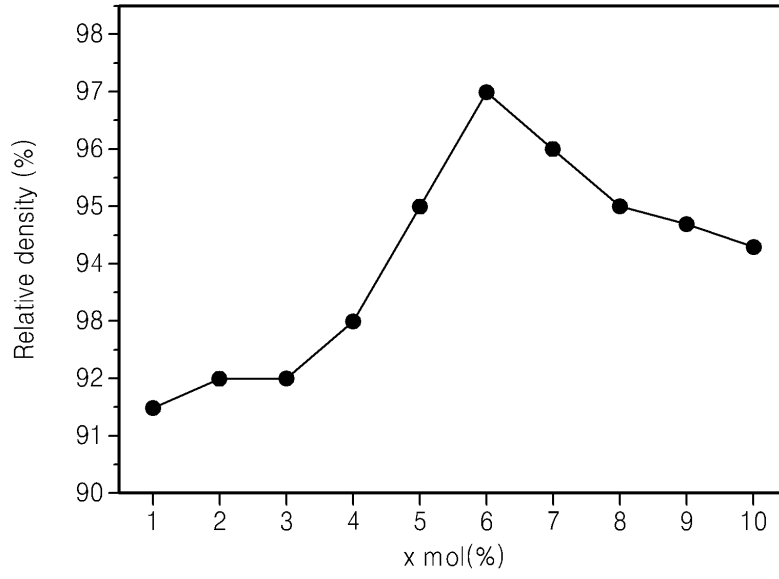
도면2



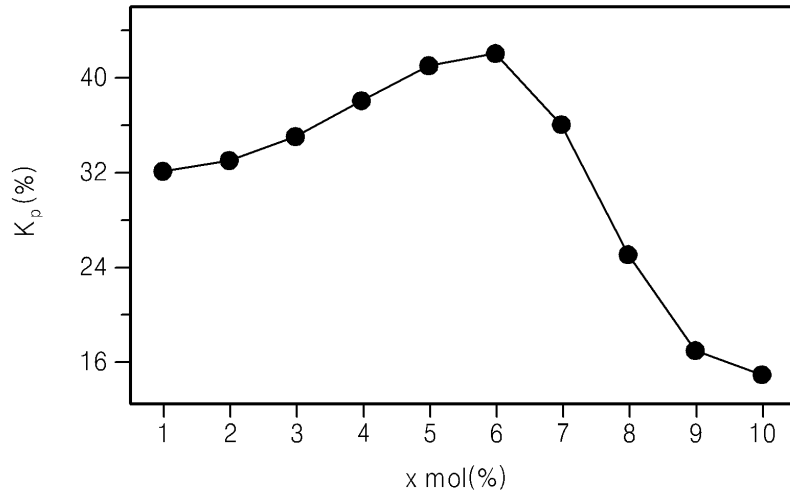
도면3



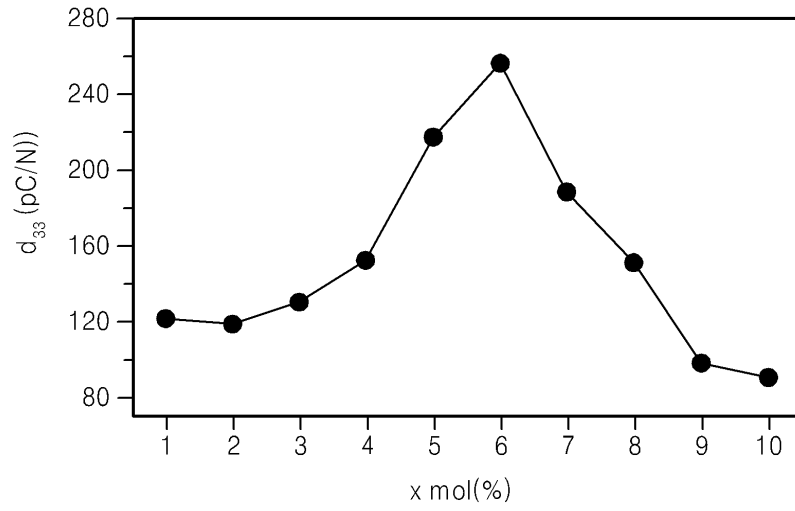
도면4



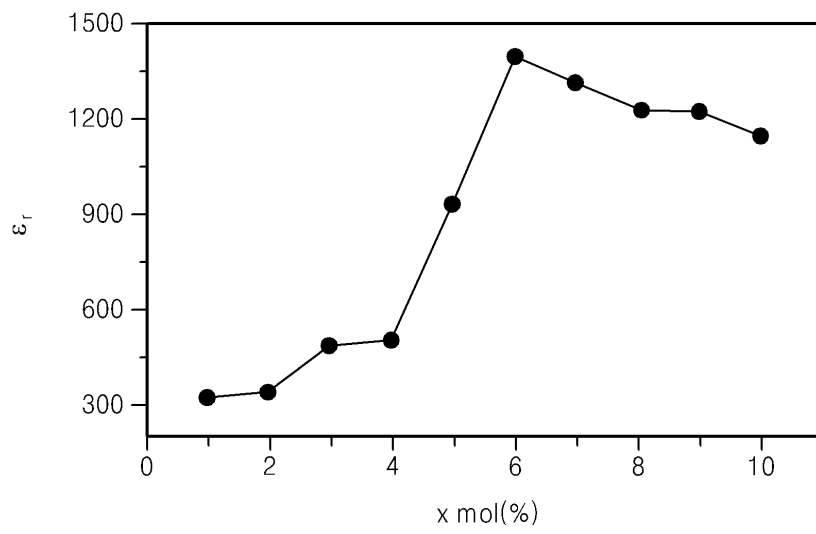
도면5



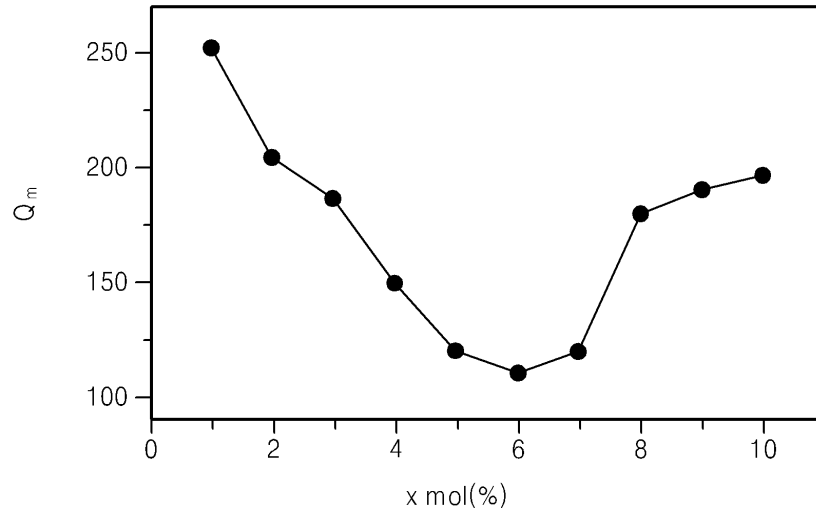
도면6



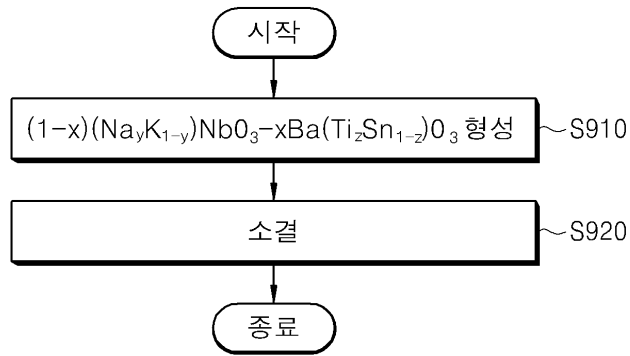
도면7



도면8



도면9



도면10

