(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0042171
(43) 공개일자 2017년04월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 41/187 (2006.01) *H01L 41/083* (2006.01)
H01L 41/27 (2013.01)
(52) CPC특허분류
H01L 41/187 (2013.01)
H01L 41/083 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0141801
(22) 출원일자 2015년10월08일
심사청구일자 2015년10월08일

(71) 출원인
창원대학교 산학협력단
경상남도 창원시 의창구 창원대학로 20(퇴촌동)
(72) 발명자
김명호
경상남도 창원시 성산구 대암로77번길 41(대방동 336-7)
송태권
경상남도 창원시 성산구 대암로77번길 41(대방동 336-7)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김정수

전체 청구항 수 : 총 9 항

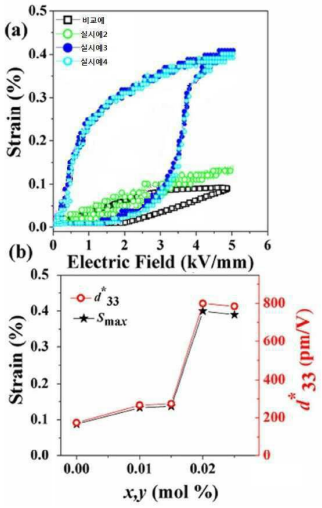
(54) 발명의 명칭 **무연 압전 세라믹스, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 액추에이터**

(57) 요 약

본 발명에 따른 무연 압전 세라믹스는 페로브스카이트 구조의 무연 압전 세라믹스에서 고상 반응법(solid-state reaction)을 통해 리튬(Li) 및 니오븀(Nb)이 BNKT-ST 격자내로 확산되어 잔류 분극과 항전계가 감소된 완화형 강유전체(relaxor ferroelectrics)의 특성을 나타내어 낮은 전기장 하에서도 변형률(strain)이 높고, 높은 역압전 상수(d_{33}^*)를 나타내며, 온도의존성이 낮다.

또한, 상기 조성의 무연 압전 세라믹스로 적층형 다층 액추에이터(stack-type multi layer actuator)를 제조할 수 있으며, 제조된 적층형 다층 액추에이터는 낮은 전기장에서 높은 변형률을 가지는 우수한 물성을 나타내어 다양한 분야에 효과적으로 사용될 수 있다.

대 표 도 - 도9



(52) CPC특허분류
H01L 41/09 (2013.01)
H01L 41/27 (2013.01)
(72) 발명자
박태곤
서울특별시 양천구 목동동로 130, 1404동 604호(신정동, 목동아파트14단지)
김민수
경상남도 창원시 성산구 반송로 105, 3-203(반림동, 럭키반림아파트)
후세인 알리
경상남도 창원시 의창구 용지로 293번길 18
리즈완 아메드 말리크
경상남도 창원시 의창구 용지로 309, 지하 2호(사림동 7-1)
아단 마크불
경상남도 창원시 의창구 용지로 309, 지하 1호(사림동 7-1)
아리프 자만
경상남도 창원시 의창구 용지로 309, 지하 3호(사림동 7-1)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2011-B587
부처명 교육과학기술부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 선도연구센터(ERC)-메카트로닉스융합부품소재
연구과제명 메카트로닉스 융합부품소재 연구센터
기 여 율 50/100
주관기관 창원대학교 산학협력단
연구기간 2011.09.07 ~ 2018.08.31이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2015-0194
부처명 교육과학기술부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 지역혁신인력양성사업
연구과제명 비파괴 검사용 친환경 압전 초음파 탐상기 개발
기 여 율 50/100
주관기관 창원대학교 산학협력단
연구기간 2013.05.01 ~ 2016.04.30

명 세 서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 무연 압전 세라믹스:

[화학식 1]

$0.96[\{Bi_{0.5}(Na_{0.84}K_{0.16})_{0.5}\}_{1-x}Li_x(Ti_{1-y}Nb_y)O_3]-0.04SrTiO_3$

(단, $0 < x \leq 0.025$이며, $0 < y \leq 0.025$임).

청구항 2

제 1항에 있어서,

$0.96[\{Bi_{0.5}(Na_{0.84}K_{0.16})_{0.5}\}_{0.98}Li_{0.02}(Ti_{0.98}Nb_{0.02})O_3]-0.04SrTiO_3$인 것을 특징으로 하는 무연 압전 세라믹스.

청구항 3

제 2항에 있어서,

5 kV/mm의 전기장 하에서, 역압전 상수(dynamic piezoelectric constant, d_{33}^*)가 800 pm/V인 것을 특징으로 하는 무연 압전 세라믹스.

청구항 4

(a) Bi_2O_3, Na_2CO_3, TiO_2, K_2CO_3, $SrCO_3$, Li_2CO_3 및 Nb_2O_5을 포함하는 혼합 분말을 분쇄하는 단계;

(b) 상기 단계(a)에서 분쇄된 혼합 분말을 하소하는 단계;

(c) 상기 단계(b)에서 하소한 혼합 분말을 이용해 성형체를 제조한 후 소결하는 단계; 및

(d) 상기 단계(c)에서 얻은 소결체를 분극 정렬시키는 단계를 포함하는 무연 압전 세라믹스의 제조 방법.

청구항 5

제 4항에 있어서,

상기 (b) 단계는 800 내지 900 ℃에서 수행되는 것을 특징으로 하는 무연 압전 세라믹스의 제조 방법.

청구항 6

제 4항에 있어서,

상기 (c) 단계는 1100 내지 1200 ℃에서 수행되는 것을 특징으로 하는 무연 압전 세라믹스의 제조방법.

청구항 7

제 1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 기재된 세라믹스를 포함하는 무연 압전 액추에이터.

청구항 8

제 7항에 있어서,

적층형 다층 액추에이터(multilayer actuator, MLA)인 것을 특징으로 하는 무연 압전 액추에이터.

청구항 9

제 8항에 있어서,

상기 적층형 다층 액추에이터(multilayer actuator, MLA)는 상기 세라믹스로 이루어진 10개 층을 포함하며, 4.5kV/mm의 전기장 하에서 역압전 상수(dynamic piezoelectric constant, d_{33}^*)가 600pm/V인 것을 특징으로 하는 무연 압전 액추에이터.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 무연 압전 세라믹스, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 액추에이터에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 종래에는, PZT계 물질을 기본으로 한 압전 세라믹스가 낮은 전기장에서도 전계 유기 변형률(field induced strain)이 높아 압전 액추에이터 제조를 위해 널리 사용되어 왔다.

[0003] 그러나 환경에 대한 관심이 높아지고 유해물질의 확산 방지를 위한 다양한 규제 법률이 도입되면서, 납을 기반으로 한 압전 세라믹스의 대체제로 친환경적 소재를 이용한 무연 압전 세라믹스을 제조하고, 이를 이용하여 압전 액추에이터로 활용할 수 있는 방법에 대한 요구가 증가하고 있다.

[0004] 특히, 몇몇 BNT계 압전 세라믹스는 압전 물성이 향상되어 압전 액추에이터의 제조를 위한 사용이 가능할 것으로 평가되었으나, BNT 기반 세라믹은 높은 전계인 6kV/mm 또는 그 이상에서 높은 변형을 나타내 압전 액추에이터 제조에 사용이 어려운 제한이 있고, 상기 BNT 기반 세라믹은 온도에 영향을 받아 압전 반응이 높은 온도에서 상당히 떨어지는 문제점이 있었다.

[0005] 이에 따라, 압전 세라믹스의 물리적 물성을 개선하기 위하여, 다양한 연구가 진행되었으며, 상기한 문제점을 보완할 수 있도록 조성 설계(compositional design), 배향 성장 공정(texture development) 또는 세라믹 복합재료의 제조(fabrication of ceramic-ceramic composites) 등의 각기 다른 기술을 적용하여 세라믹을 제조하기 위한 다양한 연구가 진행되었다.

[0006] 특히, 상기 기술 중, 조성 설계 및 이를 이용한 고상 반응법(solid-state reaction)으로 이온 치환을 통해 안정성이 향상된 페로브스카이트(perovskite) 구조의 BNT계 세라믹을 제조하기 위한 다양한 연구가 진행되어 왔다.

[0007] 페로브스카이트 구조의 조성은 일반적으로 ABO_3로 표현할 수 있는데, 종래에는 ABO_3 조성의 페로브스카이트 구조의 세라믹에서 동일한 원자가의 A-site 또는 B-site 원소만을 각각 이온 교체하는 방법을 이용하여 제조되는 BNT계 세라믹은 높은 압전 상수를 나타기 위해 비교적 높은 전기장(electric field)이 필요하고, 또한, 고온에서 압전 물성이 떨어지는 모습이 나타나는 것으로 알려져 있어 이를 이용한 압전 액추에이터로 제조하여 사용하기에 많은 어려움이 있다고 알려졌다.

[0008] 따라서, 낮은 전기장에서도 높은 압전 상수를 나타내고, 고온에서도 안정한 압전 세라믹스의 연구가 필요한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) 1. 한국등록특허 10-1423418 (공개일 : 2014년 07월 18일)

(특허문헌 0002) 2. 한국공개특허 10-2009-0088991 (공개일 : 2009년 08월 21일)

(특허문헌 0003) 3. 한국등록특허 10-1333793 (공개일 : 2013년 11월 21일)

(특허문헌 0004) 4. 한국등록특허 10-1349335 (공개일 : 2014년 01월 02일)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명이 해결하고자 하는 기술적 과제는 향상된 압전 물성을 가진 무연 압전 세라믹스, 이의 제조방법 및 무연 압전 세라믹스로 제조된 액추에이터를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0011] 상기한 바와 같은 기술적 과제를 달성하기 위해 본 발명은, 하기 화학식 1로 표시되는 무연 압전 세라믹스를 제공한다:

[0012] [화학식 1]

[0013] $0.96[\{Bi_{0.5}(Na_{0.84}K_{0.16})_{0.5}\}_{1-x}Li_x(Ti_{1-y}Nb_y)O_3]-0.04SrTiO_3$

[0014] (단, $0 < x \leq 0.025$이며, $0 < y \leq 0.025$임).

[0015] 또한, $0.96[\{Bi_{0.5}(Na_{0.84}K_{0.16})_{0.5}\}_{0.98}Li_{0.02}(Ti_{0.98}Nb_{0.02})O_3]-0.04SrTiO_3$인 것을 특징으로 한다.

[0016] 또한, 상기 $0.96[\{Bi_{0.5}(Na_{0.84}K_{0.16})_{0.5}\}_{0.98}Li_{0.02}(Ti_{0.98}Nb_{0.02})O_3]-0.04SrTiO_3$은 5 kV/mm의 전기장 하에서, 역압전 상수(dynamic piezoelectric constant, d_{33}^*)가 800 pm/V인 것을 특징으로 한다.

[0017] 본 발명에서는 (a) Bi_2O_3, Na_2CO_3, TiO_2, K_2CO_3, $SrCO_3$, Li_2CO_3 및 Nb_2O_5을 포함하는 혼합 분말을 분쇄하는 단계, (b) 상기 단계(a)에서 분쇄된 혼합 분말을 하소하는 단계, (c) 상기 단계(b)에서 하소한 혼합 분말을 이용해 성형체를 제조한 후 소결하는 단계 및 (d) 상기 단계(c)에서 얻은 소결체를 분극 정렬시키는 단계를 포함하는 무연 압전 세라믹스의 제조 방법을 제공한다.

[0018] 또한, 상기 (b) 단계는 800 내지 900 ℃에서 수행되는 것을 특징으로 한다.

[0019] 또한, 상기 (c) 단계는 1100 내지 1200 ℃에서 수행되는 것을 특징으로 한다.

[0020] 본 발명에서는 상기에 기재된 무연 압전 세라믹스를 포함하는 무연 압전 액추에이터를 제공한다.

[0021] 또한, 상기 무연 압전 액추에이터는 적층형 다층 액추에이터(multilayer actuator, MLA)인 것을 특징으로 한다.

[0022] 또한, 상기 적층형 다층 액추에이터는 상기 세라믹스로 이루어진 10개 층을 포함하며, 4.5kV/mm의 전기장 하에서 역압전 상수(dynamic piezoelectric constant, d_{33}^*)가 600pm/V인 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0023] 본 발명에 따른 무연 압전 세라믹스는 페로브스카이트 구조의 무연 압전 세라믹스를 고상 반응법(solid-state reaction)을 통해 리튬(Li) 및 니오븀(Nb)이 A- 및 B-site의 동시에 이온 치환하여 BNKT-ST 격자내로 확산되게 하는 것으로 격자 내 리튬 및 니오븀의 함량 증가에 의해, 능면체상(rhombohedral phase) 및 정방정상(tetragonal phase)이 공존하는 종래의 강유전체 BNKT-ST 세라믹을 유사입방정상(pseudocubic phase)을 나타내는 페로브스카이트 구조의 세라믹으로 상전이를 유도하여 역압전 상수가 증가하고, 또한, 강유전체 거동을 나타내는 거시적인 분역(macro domain)을 가지는 비에르고드 완화체(non-ergodic relaxor state)에서 도메인이 극나노 영역(polar nano region)으로 전환되는 에르고드 완화체 (ergodic relaxor state)가 되어 전기장에 따른 분극의 이동이 쉬워지고, 이로 인해 잔류 분극과 항전계가 감소된 완화형 강유전체(relaxor ferroelectrics)의 특성을 나타내게 된다. 이렇게 제조된 세라믹스는 5kV/mm이하의 낮은 전기장에서도 변형률이 높고, 800pm/V 이상의 정규화 변형률(Normalized strain, S_{max}/E_{max})를 나타내며, 고온에서도 압전 상수의 변화가 적어 안정하다.

[0024] 또한, 상기한 무연 압전 세라믹스는 $0.96[\{Bi_{0.5}(Na_{0.84}K_{0.16})_{0.5}\}_{0.98}Li_{0.02}(Ti_{0.98}Nb_{0.02})O_3]-0.04SrTiO_3$의 조성을 가질 때, 5kV/mm이하의 낮은 전기장에서도 0.40%의 우수한 변형률을 가지고, 800pm/V의 높은 압전 상수를 나타내며, 120 ℃의 고온에서도 압전 물성을 유지하여 우수한 무연 압전 세라믹스의 물성을 나타낸다.

[0025] 또한, 상기한 바와 같은 무연 압전 세라믹스를 액추에이터 제조에 유용하게 활용할 수 있으며, $0.96[\{Bi_{0.5}(Na_{0.84}K_{0.16})_{0.5}\}_{0.98}Li_{0.02}(Ti_{0.98}Nb_{0.02})O_3]-0.04SrTiO_3$의 조성의 무연 압전 세라믹스를 다층 적층하여 제조한 적층형 다층 액추에이터(stack-type multilayer actuator)의 경우, 4.5kV/mm의 낮은 전기장에서 0.27%의 높은 변형률을 가지는 우수한 물성을 나타내어 다양한 분야에 효과적으로 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0026] 도 1은 본 발명에 따른 무연 압전 세라믹스로 제조된 (a) 액추에이터의 시편, (b) 액추에이터 시편으로 제조된 적층형 다층 액추에이터

도 2는 본 발명에 따른 무연 압전 세라믹스의 실시예 1 내지 실시예 4 및 비교예의 X-ray 회절 분석(XRD)결과를 나타내는 그래프이다.

도 3은 본 발명에 따른 무연 압전 세라믹스의 실시예 1, 실시예 3, 및 비교예의 미세구조를 주사전자현미경(SEM)으로 촬영한 이미지이다.

도 4는 본 발명에 따른 무연 압전 세라믹스의 (a) 온도에 따른 유전 상수 및 유전 손실을 나타낸 그래프이고, (b) 수정된 큐리-바이스 법칙의 γ을 분석한 그래프이다.

도 5는 실시예 1 내지 실시예 3 및 비교예에 따른 무연 압전 세라믹스의 전기장에 따른 분극을 나타내는 그래프이며, (e) 실시예 1 내지 4 및 비교예에 따른 무연 압전 세라믹스의 잔류 분극(P_r), 최대 분극(P_m) 및 항전계(E_c)를 나타내는 그래프이다.

도 6은 실시예 1 내지 4 및 비교예에 따른 무연 압전 세라믹스의 정압전 상수를 나타내는 그래프이다.

도 7은 실시예 3 및 비교예에 따른 무연 압전 세라믹스의 온도에 따른 분극이력 곡선 (P-E Hysteresis loop)을 나타내는 그래프이다.

도 8은 (a) 실시예 1 내지 실시예 3 및 비교예에 따른 무연 압전 세라믹스의 양극성 전계 유기 변형률(bipolar field-induced strain)을 나타내는 그래프이며, (b) 실시예 1 내지 실시예 4 및 비교예에 따른 무연 압전 세라믹스의 음의 변형률(negative strain)을 나타내는 그래프이다.

도 9은 (a) 실시예 2 내지 실시예 4 및 비교예에 따른 무연 압전 세라믹스의 단극성 전계 유기 변형률(unipolar field-incuded strain), (b) 실시예 1 내지 실시예 4 및 비교예에 따른 무연 압전 세라믹스의 최대 변형률(S_{max}) 및 역압전 상수(d_{33}^*)를 나타내는 그래프이다.

도 10는 (a) 실시예 3 및 비교예의 온도에 따른 단극성 변형률이며, (b) 종래의 압전 세라믹스 조성 및 실시예 3 에 따른 무연 압전 세라믹스의 승온 시 상온 대비 역압전 상수의 변화율을 비교하는 그래프이다.

도 11은 본 발명에 따른 조성으로 제조된 (a) 액추에이터와 시편의 변형률 및 (b) 전기장에 따른 액추에이터 변위량을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0027] 이하, 본 발명을 상세히 설명하도록 한다.

[0029] 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 무연 압전 세라믹스를 제공한다:

[0030] [화학식 1]

[0031] $0.96[\{Bi_{0.5}(Na_{0.84}K_{0.16})_{0.5}\}_{1-x}Li_x(Ti_{1-y}Nb_y)O_3]-0.04SrTiO_3$

[0032] (단, $0 < x \leq 0.025$이며, $0 < y \leq 0.025$임).

[0033] 상기한 무연 압전 세라믹스는 순수한 ABO_3의 페로브스카이트 구조를 나타낼 수 있다.

[0034] 보다 상세히 설명하면, 상기한 무연 압전 세라믹스는 Bi(Na,K)Ti-$SrTiO_3$ (BNKT-ST)의 조성을 갖는 순수한 ABO_3의 페로브스카이트 구조인 압전 세라믹스의 A-site 및 B-site에 리튬(Li)과 니오븀(Nb)이 치환되어, 세라믹스의 격자 내로 리튬과 니오븀이 확산되고, 능면체상(rhombohedral phase)과 정방정상(tetragonal phase)이 공존하는 BNKT-ST 세라믹스를 유사입방정상(pseudocubic phase)의 단일상으로 상전이가 유도되며, 이로 인해 잔류 분극과 항전계가 감소되어 압전 상수가 높은 특성을 나타낸다.

[0035] 일례로, 본 발명에 따른 무연 압전 세라믹스는 바람직하게는, $0.96[\{Bi_{0.5}(Na_{0.84}K_{0.16})_{0.5}\}_{0.98}Li_{0.02}(Ti_{0.98}Nb_{0.02})O_3]-$

$0.04SrTiO_3$의 조성을 가질 수 있으며, 이와 같은 조성을 가지는 무연 압전 세라믹스는 5kV/mm의 낮은 전기장에서 높은 변형률을 보이며, 정규화 변형률은 800pm/V로 우수한 값을 나타낸다.

[0036] 또한, 120 ℃이상의 고온에서도 정규화 변형률 변화가 10% 미만으로 우수하여 압전 액추에이터로 제조하기에 적합하다.

[0037] 상기한 무연 압전 세라믹스는 상기와 같이 x 및 y의 범위를 가질 때, 더욱 우수한 물성을 나타내며, 상기 범위를 초과하는 경우, 순수한 페로브스카이트 구조의 압전 세라믹스의 격자 내 바람직하지 않은 2차상이 생성되어 압전 물성의 저하를 불러올 수 있다.

[0039] 또한, 본 발명은 상기한 무연 압전 세라믹스의 제조방법을 제공한다.

[0040] 본 발명에 따른 무연 압전 세라믹스의 제조방법은 (a) Bi_2O_3, Na_2CO_3, TiO_2, K_2CO_3, $SrCO_3$, Li_2CO_3 및 Nb_2O_5을 포함하는 혼합 분말을 분쇄하는 단계, (b) 상기 단계(a)에서 분쇄된 혼합 분말을 하소하는 단계, (c) 상기 단계(b)에서 하소한 혼합 분말을 이용해 성형체를 제조한 후 소결하는 단계 및 (d) 상기 단계(c)에서 얻은 소결체를 분극시키는 단계를 포함하는 무연 압전 세라믹스의 제조 할 수 있다.

[0042] 이하에서는 본 발명의 바람직한 실시 형태에 따른 무연 압전 세라믹스의 제조 방법을 각 단계별로 더욱 구체적으로 설명한다.

[0044] 본 제조방법의 단계 (a)는 목표한 조성을 제조하기 위해 출발 물질을 칭량하고 칭량된 출발 물질을 혼합하여 분쇄하는 단계이다.

[0045] 본 단계에서는 하기 화학식 1에 나타낸 바와 같은 조성의 무연 압전 세라믹스를 제조할 수 있도록 출발 물질을 조성에 맞게 칭량하여 혼합하여 혼합 분말을 제조할 수 있다:

[0046] [화학식 1]

[0047] $0.96[\{Bi_{0.5}(Na_{0.84}K_{0.16})_{0.5}\}_{1-x}Li_x(Ti_{1-y}Nb_y)O_3]-0.04SrTiO_3$

[0048] (단, x의 범위는 $0 < x \leq 0.025$이고, y의 범위는 $0 < y \leq 0.025$임).

[0049] 상기한 조성의 무연 압전 세라믹스를 제조하기 위하여 Bi_2O_3, Na_2CO_3, TiO_2, K_2CO_3, $SrCO_3$, Li_2CO_3 및 Nb_2O_5을 포함하는 출발 물질을 사용하도록 구성할 수 있으며, 사용되는 출발 물질은 상업적으로 활용 가능한 등급의 산화물 시약을 사용할 수 있다.

[0050] 상기한 출발 물질은 균일한 크기의 입자로 분쇄될 수 있도록, 공지된 다양한 방법을 이용하여 건조하도록 구성할 수 있다.

[0051] 또한, 본 단계에서는 상기와 같은 출발 물질이 혼합된 혼합 분말을 공지된 다양한 방법을 이용하여 상기 출발 물질이 균일하게 분쇄됨과 동시에 충분히 혼합되도록 구성할 수 있으며, 지르코니아(ZrO_2) 볼 및 에탄올(ethanol)을 함께 날진 (Nalgene) 재질의 볼통에 혼합하고, 볼통을 밀링기를 이용하여 볼 밀(ball mill)을 진행하여 분쇄하는 볼밀링 방법을 대표적인 예로 들 수 있다.

[0053] 상기 단계 (b)에서는 상기와 같이 분쇄된 혼합 분말을 건조한 후 하소하여 상기 혼합 분말에 포함된 유기물, 불순물 또는 휘발성 가스 등을 제거하도록 구성할 수 있다.

[0054] 이를 위해, 본 단계에서는 상기 혼합 분말을 공지된 다양한 방법을 이용하여 하소하도록 구성할 수 있으며, 뚜껑을 덮은 알루미나 도가니에 넣어 하소하는 방법을 대표적인 예로 들 수 있으나, 이에 제한받지 않으며, 하소 온도를 800 내지 900 ℃에서 진행하도록 구성할 수 있으며, 바람직하게는 850 ℃에서 진행할 수 있고, 하소 시간은 2시간 이상이 되도록 구성할 수 있다.

[0056] 상기 단계 (c)에서는 상기와 같이 하소한 혼합 분말을 가압하여 성형하여 성형체를 제조하고, 제조한 성형체를 소결하는 단계이다.

[0057] 본 단계에서는 상기와 같이 하소한 혼합 분말을 분쇄하여 균일하게 만들고, 분쇄된 혼합 분말은 PVA(polyvinyl alcohol)등의 결합제를 첨가한 후 체로 체거름(sieving)하도록 구성하여, 균일한 입자 크기를 가지는 분말을 수득하도록 구성할 수 있다.

[0058] 상기와 같이, 체거름을 통해 얻어진 분말을 용도 및 특성에 따라 다양한 모양과 크기를 가지는 성형틀에 공급하고, 압축하여 성형체를 제조할 수 있으며, 상기와 같이 성형된 성형체는 소결하여 분말 형태로 압축된 입자들이 결정립(grain)을 형성하도록 구성할 수 있다.

[0059] 상기한 성형체의 소결은 바람직하게는 1100 내지 1200 ℃에서 수행할 수 있으며, 더욱 바람직하게는 1160 ℃에서 소결하도록 구성할 수 있다.

[0060] 또한, 상기 소결은 상기 출발 물질에 포함된 Bi, K 또는 Na 등과 같은 휘발성 원소들의 휘발을 최소화하기 위하여, 성형체에 상기와 동일한 조성의 분말을 시편에 뿌려주어 휘발성 원소들의 손실을 최소화하도록 구성할 수 있다.

[0062] 상기 단계 (d)에서는 상기와 같이 소결한 소결체에 전극을 형성시키고, 분극 정렬(poling)시켜 무연 압전 세라믹스를 제조하는 단계이다.

[0063] 상기와 같이 소결한 소결체는 압전 물성 측정을 위하여 전극을 형성시킬 수 있으며, 전극은 실버 페이스트를 소결체 앞과 뒤, 양면에 코팅하고, 600 ℃이상의 고온에서 충분한 시간 동안 가열하여 생성시킬 수 있다.

[0064] 전극이 형성된 소결체는 공지된 다양한 방법을 이용하여 분극을 유도해 강유전 분역들을 한 방향으로 정렬해 영구 압전 특성을 나타내는 무연 압전 세라믹스를 제조할 수 있으며, 세라믹스의 유전 파괴를 방지할 수 있도록 유전 파괴 강도가 높은 실리콘 오일 내에서 직류 전압을 공급하여 분극하는 방법을 대표적인 예로 들 수 있다.

[0066] 상기한 바와 같은 본 발명에 따른 무연 압전 세라믹스의 제조방법을 이용하여 낮은 전기장에서 높은 변형률과 역압전 상수를 나타내며, 고온에서도 변형률의 변화가 낮은 무연 압전 세라믹스를 제조할 수 있다.

[0068] 또한, 본 발명의 상기한 무연 압전 세라믹스를 포함하는 무연 압전 액추에이터를 제공할 수 있으며, 상기 무연 압전 세라믹스를 단일층으로 형성시킨 액추에이터의 형태일 수 있고, 복수층을 적층하여 형성시킨 적층형 다층 액추에이터(multilayer actuator, MLA)의 형태일 수 있으며, 상기한 무연 압전 액추에이터는 우수한 압전 특성을 나타낸다.

[0069] 일례로, 무연 압전 세라믹스를 단일층으로 형성시킨 무연 압전 액추에이터의 경우, 4.5kV/mm의 낮은 전기장에서 0.34%의 높은 변형률을 나타내 우수한 압전 물성을 가지며, 또 다른 예로, 상기 무연 압전 세라믹스를 10개 층으로 적층하여 제조된 다층 액추에이터는 4.5kV/mm의 전기장에서 0.27%의 변형률을 나타내 압전 세라믹스를 구동력원으로 하여 기계적인 운동을 발생시키는 다양한 형태의 장치제조를 위해 효과적으로 사용될 수 있다.

[0071] 이하, 실시예 및 실험예를 들어 본 발명을 더욱 상세히 설명하도록 한다.

[0073] 제시된 실시예 및 실험예는 본 발명의 구체적인 예시일 뿐이며, 본 발명의 범위를 제한하기 위한 것이 아니다.

[0075] **<실시예 1>**

[0076] 고상 반응법(solid state reaction)을 이용하여 $0.96[\{Bi_{0.5}(Na_{0.84}K_{0.16})_{0.5}\}_{1-x}Li_x(Ti_{1-y}Nb_y)O_3]-0.04SrTiO_3$ (x,y = 0.010)의 조성을 갖는 세라믹스를 제조하였다.

[0077] 이를 위해 상업적으로 활용 가능한 등급의 산화물 시약 및 출발물질인 Bi_2O_3, Na_2CO_3, TiO_2, K_2CO_3, $SrCO_3$, Li_2CO_3과 Nb_2O_5의 무게를 칭량하여 혼합 분말을 제조하였다.

[0078] 제조한 혼합 분말을 에탄올에 첨가하고 지르코니아 볼을 이용하여 24시간동안 볼 밀링(ball milling)을 하였다. 볼 밀링이 완료된 혼합 분말을 건조한 후, 850 ℃에서 2시간 동안 하소하고, 하소한 혼합 분말은 다시 24시간 동안 볼 밀링을 하여 건조시킨 후, 건조된 혼합물은 PVA 수용액에 혼합하여 150 메쉬(mesh)의 체로 체거름(sieving)을 하였다.

[0079] 상기와 같이 걸러진 혼합물은 직경 10mm의 디스크(disk) 모양 틀에 넣어 98 MPa로 가압하여 혼합 분말을 성형하여 디스크 형상의 시편을 제조하였다.

[0080] 제조한 시편을 알루미나 도가니에서 넣어 1160 ℃에서 2시간 동안 소결하고, 소결한 디스크 형상의 시편을 실리콘 오일에 넣고 15분간 4kV/mm의 직류 전압으로 분극 정렬(poling)시켜 무연 압전 세라믹스를 제조하였다.

[0082] **<실시예 2>**

[0083] 실시예 1과 동일한 방법으로 $0.96[\{Bi_{0.5}(Na_{0.84}K_{0.16})_{0.5}\}_{1-x}Li_x(Ti_{1-y}Nb_y)O_3]$-$0.04SrTiO_3$ (x,y = 0.015)의 조성을 갖는 세라믹스를 제조하였다.

[0085] **<실시예 3>**

[0086] 실시예 1과 동일한 방법으로 $0.96[\{Bi_{0.5}(Na_{0.84}K_{0.16})_{0.5}\}_{1-x}Li_x(Ti_{1-y}Nb_y)O_3]$-$0.04SrTiO_3$ (x,y = 0.020)의 조성을 갖는 세라믹스를 제조하였다.

[0088] **<실시예 4>**

[0089] 실시예 1과 동일한 방법으로 $0.96[\{Bi_{0.5}(Na_{0.84}K_{0.16})_{0.5}\}_{1-x}Li_x(Ti_{1-y}Nb_y)O_3]$-$0.04SrTiO_3$ (x,y = 0.025)의 조성을 갖는 세라믹스를 제조하였다.

[0091] **<실시예 5>**

[0092] 실시예 3에 따라 제조된 디스크 형상의 시편의 양면에 실버페이스트를 코팅하고, 실버페이스트가 코팅된 디스크 시편은 650 ℃에서 30분 동안 소결하여 전극을 형성시켜 도 1(a)에 나타낸 바와 같은 단층 액추에이터를 제조하였다.

[0094] **<실시예 6>**

[0095] 실시예 3에 따라 제조된 디스크 형상의 시편 12개를 준비하고, 10개의 시편은 양면에 실버페이스트를 코팅하였고, 나머지 2개는 위 또는 아래, 한 면에만 각각 코팅하였다. 실버페이스트가 코팅된 디스크 시편은 650 ℃에서 30분 동안 열처리하여 전극을 형성시켰다. 디스크 시편은 절연 에폭시를 사용하여 오븐에서 24시간동안 80 ℃로 건조하여 적층시켰고, 실버와이어 및 전도성 에폭시를 사용하여 압전 세라믹 층에 부착시켜 도 1(b)에 나타낸 바와 같은 적층형 다층 액추에이터를 제조하였다.

[0097] **<비교예>**

[0098] 출발물질로 Li_2CO_3, Nb_2O_5를 포함하지 않은 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 $0.96[\{Bi_{0.5}(Na_{0.84}K_{0.16})_{0.5}\}TiO_3]$-$0.04SrTiO_3$ (x,y = 0) 조성의 세라믹스를 제조하였다.

[0100] **<실험예 1> 결정 특성 분석**

[0101] 제조된 세라믹스의 결정상을 확인하기 위해 실시예 1 내지 실시예 4 및 비교예에 따른 세라믹스의 디스크 형상 시편을 XRD 회절 분석하여 결정상을 분석하였으며, 분석 결과를 도 2에 나타내었다. 도 2에 나타난 바와 같이, 실시예 1 내지 실시예 4에 따른 세라믹스의 경우 20 내지 70° 내의 산란각도의 구간에서 XRD 패턴이 나타났으며, 실시예 1 내지 실시예 4에 따른 세라믹의 경우, 순수한 페로브스카이트 상(perovskite phase)이 나타나는 것을 확인할 수 있었다.

[0102] 이를 통해, 리튬과 니오븀이 세라믹스의 격자내로 성공적으로 확산되었으며, 완전한 고용체상을 형성한 것으로 나타났다.

[0103] 비교예의 경우, 40° 와 46° 에서 능면체상(rhombohedral phase) 및 정방정상(tetragonal phase)과 일치하는 (111)/(1i1) 및 (002)/(200)의 분산된 피크가 나타났으며, 이를 통해 능면체상과 정방정상이 공존하고 있음을 나타낸다..

[0104] 반면에, 실시예 1 내지 실시예 4의 세라믹스에서는 비교예에서 나타나는 40° 의 (111)/(1i1) 분산 피크는 단일 (111)피크 쪽으로 합쳐졌고, 46° 에서의 (002)/(200) 피크는 단일(200)피크로 합쳐지는 것으로 나타나 능면체상과 정방정상이 공존하던 상에서 리튬과 니오븀 이온의 치환으로 인해 유사입방정상(pseudocubic phase)으로의 상변화를 일으키는 것을 나타내며, 순수한 페로브스카이트 상을 가진 것으로 확인할 수 있다.

[0106] **<실험예 2> 미세구조 및 입자 크기 분석**

[0107] 제조된 세라믹스의 미세구조 및 평균 입자 크기를 분석하기 위해서, 실시예 1, 실시예 3 및 비교예에 따라 제조된 압전 세라믹스의 디스크 형상 시편 표면을 주사전자 현미경(SEM)을 이용해 촬영하였고, 촬영결과를 도 3에 나타내었다.

[0108] 도 3에 나타난 바와 같이, 실시예 1, 실시예 3 및 비교예에 따른 세라믹 성형체는 소결이 잘 되어 밀도가 높은 것을 확인할 수 있으며, 규칙적인 결정립(grain) 형태와 경계를 가질 뿐만 아니라, 이론 밀도인 95%보다 상대적으로 높은 밀도를 가지는 모습을 나타낸다.

[0109] 제조된 압전 세라믹스의 입자 특성을 분석하기 위해서, 선형 측정 방법(linear intercept method)을 이용해 제조된 세라믹스의 평균 입자 크기를 분석하였다.

[0110] 비교예에 따른 세라믹스의 평균 입자 크기는 1.8㎛인 것으로 나타났고, 실시예 4에 따른 세라믹스의 평균 입자 크기는 1.1㎛인 것으로 나타났다.

[0111] 이를 통해, 리튬 및 니오븀의 치환 함량에 따라 평균 입자 크기가 약간 줄어드는 것을 제외하고 큰 변화가 없다는 사실을 확인할 수 있다.

[0113] **<실험예 3> 유전 특성 분석**

[0114] 제조된 세라믹스의 다양한 주파수에서의 온도에 따른(temperature-dependent) 유전 상수(dielectric constant) 및 유전 손실(dielectric loss, tan δ)을 분석하기 위해서, 25 ~ 470 ℃의 온도 범위에서 임피던스 측정기(1kHz, 10kHz 및 100kHz)를 사용한 자동 수집 장치를 이용하여 실시예 1, 실시예 3 및 비교예에 따른 세라믹스의 유전 상수및 유전 손실을 분석하였으며, 분석결과를 도 4(a)에 나타내었다.

[0115] 실시예 1, 실시예 3 및 비교예에 따른 세라믹스의 시편에서 탈분극온도(depolarization temperature, T_d) 및 최대 유전 상수(maximum dielectric constant, ε_m)에서의 온도(T_{max})에 상응하는 두 가지 다른 피크(anomaly)이 나타났으며, 비교예에 따른 세라믹스의 압전 곡선은 실시예 1 및 실시예 3에 따른 세라믹스에 비해 상대적으로 급격한 탈분극 온도(T_d) 곡선 피크를 보이는 반면에, 실시예 1 및 실시예 3에 따른 세라믹스의 경우 유전 상수의 감소로 인해 주파수에 따른 분산이 나타나고 완만한 피크를 나타내는 것을 확인하였다.

[0117] 탈분극 온도의 약간 아래의 온도에서는, 비교예에 따른 세라믹스의 유전 상수는 주파수에 따른 분산 없이 급격히 감소하는 것을 확인할 수 있으며, 고온에서 분극 재배향(polar reorientable)되면서 유연성을 가지는 극나노

영역 (polar nano regions, PNRs)인 에르고드 완화체(ergodic relaxor state, ER)에서 저온에서 동결(frozen)된 극나노 영역이 나타나는 비에르고드 완화체(non-ergodic relaxor state, NR)로 나노 규모의 비구조적 상전이가 유도되며, 외부 전기장 존재 하에서 도메인 구조를 가지는 안정된 강유전체상으로 전환되는 것으로 나타난다.

[0118] 실시예 1 및 실시예 3 에 따른 세라믹스에서는 탈분극 온도(T_d) 근처의 저온에서 주파수 분산이 나타나며, 리튬 및 니오븀으로 동시 치환된 압전 세라믹스는 극나노 영역의 변동(dynamical fluctuation)이 나타난다.

[0119] 이러한 극나노 영역의 변동은 냉각으로 인한 정렬(order)이 일어나지 않으며, 이러한 현상을 에르고드 완화체라 부른다.

[0120] 이와 같은 에르고드 완화체에서는 극나노 영역이 외부 전기장에 의해 정렬되어 강유전체 상태로 변환될 수 있고, 외부 전기장이 제거되면 변환되었던 강유전체의 거동은 사라진다는 것을 확인하였다.

[0121] 그러므로, 외부 전기장에 의해 유도되는 강유전체상으로의 상전이는 BNT 세라믹스 특유의 비에르고드 완화체의 분극 구조 형태와 비에르고드 완화체에서 치환된 리튬 및 니오븀 도펀트(dopant)의 치환량에 따라 에르고드 완화체로의 변화에 의해 나타난다.

[0122] 도 4(a)에 나타난 비교예의 그래프에서, 100 ℃ 근처에서의 급격한 증가는 낮은 온도에서 동결되었던 극나노 영역이 높은 온도에 의해 분극 재분산(polar reorientable)되고, 유연한 극나노 영역을 갖는 에르고드 완화체로 변환 되는 것으로 예측하였다.

[0123] 하지만 실시예 1 및 실시예 3과 같이 LN이 동시 치환되는 경우, 낮은 온도에서 극나노 영역의 변동으로 추측되는 주파수 분산이 확인되었다.

[0124] 이러한 에르고드 완화체의 유연한 극나노 영역은 외부 전기장에 의해 배열되어 강유전체 상태로 변환될 수 있고, 외부 전기장이 제거되면 변환되었던 강유전체의 거동이 사라진다는 사실을 확인하였다.

[0125] 제조된 세라믹스의 유전 상수 곡선의 기울기($\log(1/\varepsilon_r - 1/\varepsilon_m)$ 대 $\log(T-T_m)$)를 분석하여 세라믹스의 확산 상전이(diffuse phase transition)를 분석하였으며, 분석결과를 도 4(b)에 나타내었다.

[0126] 실시예 1, 실시예 3 및 비교예에 따른 세라믹스 확산 상전이를 측정하기 위해서는 하기 화학식 1에 나타낸 수정 큐리-바이스 법칙을 이용해 측정하였다.

[0127] [화학식 1]

[0128] $$\frac{1}{\varepsilon} - \frac{1}{\varepsilon_m} = \frac{(T-T_m)^\gamma}{c_2}, \quad 1 \le \gamma \le 2$$

[0129] (상기 T_m은 유전상수가 최대치에 도달할 때의 온도, ε_m 은 최대 유전 상수, γ는 유전 상수 곡선의 유전 완화도를 나타내는 상전이 확산도, C_2는 큐리 상수를 나타냄).

[0130] γ 및 C_2의 값은 둘 다 조성과 재료의 구조에 영향을 받는 재료 상수로서, γ는 1 내지 2의 사이 값을 갖는데, γ 값이 1인 경우 일반 강유전체로 불리며, γ 값이 2인 경우 완화형 강유전체라 불린다.

[0131] 1 kHz의 주파수에서 측정된 γ값은 비교예에 따른 세라믹스의 경우 1.42, 실시예 1은 1.51, 실시예 3은 1.68의 값을 가지는 것을 산출되었으며, 이를 통해 실시예 1 및 실시예 3의 확상 상전이를 확인하였다.

[0133] **<실험예 4> 분극-전기장 이력곡선 (P-E hysteresis loop)을 이용한 유전체 특성 분석**

[0134] 제조된 세라믹스의 유전체 특성을 분석하기 위해서, 상온에서 실시예 1 내지 실시예 3 및 비교예에 따른 세라믹스의 분극-전기장 이력곡선(P-E hysteresis loop)을 산출하였으며, 산출 결과를 도 5(a) 내지 도 5(d)에 나타내었다.

[0135] 도 5(a) 내지 도 5(d)에 나타난 바와 같이, 모든 조성의 세라믹스는 전기장 하에서 리튬 및 니오븀의 치환량에 따라 이력곡선의 차이가 있으나, 일반적인 강유전체의 이력곡선 거동을 나타내었다.

[0136] 비교예에 따른 세라믹스의 경우, 능면체상 및 정방정상의 공존과 비에르고드 완화체 특성을 나타내어 비교적 큰

잔류 분극(remnant polarization, P_r)과 항전계(coercive field, E_c)를 가지는 전형적인 강유전체의 거동을 나타내었다

[0137] 반면에, 실시예 1 내지 실시예 3에 따른 세라믹스에서는 리튬과 니오븀의 치환이 계속 될수록 이력곡선의 형태 및 분극 값이 크게 변화하였다.

[0138] 유사입방정상(pseudocubic symmetry)을 가진 실시예 3에 따른 세라믹스에서는 구조적 상전이는 상온에서 나타난다.

[0139] 이러한 구조적 상전이로 잔류 분극 및 항전계 값 둘 다 급속히 감소하는 것으로 나타났으며, 이와 같은 결과는 전기장이 적용되면 분극이 정렬된 상태(polar state)가 나타나지만 전기장이 0이면 분극이 정렬되어 있지 않은 상태(non-polar state)의 초기 강유전체 상태(incipient presence)가 나타난다. 이러한 결과에 따라 분극-전기장 이력곡선에서 조여진(pinching) 이력곡선이 나타나게 된다,

[0140] 결국, 외부 전기장은 에르고드 완화체에서 준안정상(metastable)인 강유전체 배열 상태로 상전이를 유도하고, 전기장이 제거되면 본래의 에르고드 완화체로 회귀하기 때문에 나타나는 현상으로 이것은 도메인 구조가 외부 전기장 하에서 일시적으로 재배향되는 짧은 범위의 나노 도메인 구조를 가지기 때문이다.

[0141] 게다가, 리튬 및 니오븀의 함량 증가에 따른 잔류 분극의 감소는 리튬과 니오븀의 치환으로 인한 조성의 불균일(compositional disorder)에 의해 거시적인 강유전체 도메인이 소실되어 에르고드 완화체에서 나타나는 극나노 영역의 성장에 기인한 것일 수 있다.

[0142] 또한, 유도된 강유전체 배열의 불안정성을 통해 나타나는 이력 고리 형태의 명확한 변형은 탈분극 온도가 실온에서 밀접한 연관을 가진다는 사실을 나타낸다.

[0144] 도 5(f)는 실시예 1 내지 실시예 4 및 비교예의 잔류 분극, 최대 분극 및 항전계의 변화를 나타낸 그래프이다.

[0145] 도 5(f)에 나타난 바와 같이 실시예 1 내지 실시예 4에 따른 세라믹스에서 리튬 및 니오븀의 치환된 함량이 높을수록 잔류 분극 및 항전계가 감소하는 것을 확인할 수 있으며, 이는 구조적으로 안정했던 거시적인 강유전체 도메인이 극나노 영역의 성장으로 인하여 분극 구조가 무질서하게 변하면서 잔류 분극이 감소하기 때문이고, 실시예 1 내지 실시예 4에 따른 세라믹스는 순수한 BNKT-ST 세라믹에 리튬 및 니오븀이 치환되어 능면체상과 정방정상의 공존상에서 유사입방정상으로 구조적 상변화가 일어나 이력곡선이 좁아지는 현상이 나타난다는 사실을 확인할 수 있다.

[0146] 또한, 저온에서 비교예에 따른 세라믹스와 리튬 및 니오븀의 치환량이 작은 실시예 1 및 실시예 2에 따른 세라믹스는 비에르고드 완화체의 특성을 나타내어 외부 전기장 제거 후에서는 잔류 분극 값이 매우 높은 것으로 나타나는 반면에 실시예 3에 따른 세라믹스의 경우, 에르고드 완화체 특성을 나타내어 0에 가까운 작은 잔류 분극 값을 가지는 것으로 나타났다.

[0148] **<실험예 5> 압전 특성 분석**

[0149] 제조된 세라믹스의 리튬 및 니오븀 함량에 따른 압전 특성을 분석하기 위해서, 실시예 1 내지 실시예 4 및 비교예에 따른 세라믹스의 정압전 상수(piezoelectric constant, d_{33})를 분석하였으며, 분석 결과를 도 6에 나타내었다.

[0150] 도 6에 나타난 바와 같이, 실시예 1 및 실시예 2에 따른 세라믹스는 높은 정압전 상수(d_{33}) 값을 나타내는 반면에, 상대적으로 리튬 및 니오븀 함량이 높은 실시예 3 및 실시예 4에서는 낮은 정압전 상수 값을 나타내었다.

[0151] 이와 같은, 정압전 정수 값의 감소는 하기 화학식 2에 따른 강유전체의 열역학적 이론으로 설명할 수 있다:

[0152] [화학식 2]

[0153] $$d_{33} = 2Q_{11}P_r\varepsilon^T_{33}$$

[0154] (단, Q_{11}은 페로브스카이브 소재를 나타내는 상수인 전자변형성 계수(electrostictive coefficient), P_r은 잔류

분극, ε^{T}_{33}은 소재의 유전 상수를 나타냄).

[0155] 또한, 제조된 세라믹스의 d_{33}는 P_r에 비례하여 실시예 3 및 실시예 4에 따른 세라믹스부터 급격히 감소가 나타나는 것을 확인할 수 있다.

[0156] 이는, 실시예 3 및 실시예 4에 따른 세라믹스가 리튬 및 니오븀의 치환으로 인해 능면체상과 정방정상이 공존하는 비교예에서 유사입방정상으로 구조적 상전이가 유도되어 전자변형성 계수의 급격한 증가를 일으켜(도 2), 역압전 상수($S_{max}/E_{max}=d_{33}^{*}$)이 증가하여 나타나는 현상으로, 도 5에 나타난 바와 같이, 실시예 3 및 실시예 4에 따른 세라믹스에서 정압전 정수의 급격한 감소가 나타났다.

[0158] **<실험예 6> 온도에 따른 분극-전기장 이력 곡선 분석**

[0159] 제조된 세라믹스의 온도에 따른 분극의 변화를 분석하기 위해서, 비교예 및 실시예 3에 따른 세라믹스의 전기장 하에서 온도에 따른 분극 변화를 측정하여 온도에 따른 분극-전기장 이력 곡선(P-E hysteresis loop) 으로 나타냈으며, 그 결과를 도 7에 나타내었다.

[0160] 도 7에 나타난 바와 같이, 비교예에 따른 세라믹스는 분극-전기장 이력곡선에서 25 ℃에서 75 ℃로 온도가 증가할수록 잔류 분극과 항전계가 감소되다가 100 ℃ 이상으로 올라가면 이력곡선이 좁아지는 현상을 확인할 수 있으며, 이를 통해 온도 증가에 의해 분극 현상이 영향을 받는다.

[0161] 이는 온도가 100 ℃에 근접하면 강유전체의 장범위(long-range)의 영역에서 나타나는 도메인 구조가 단범위(short-range)의 극나노 영역으로 변화되고, 이로 인해 강유전체상이 준안정상이 되어 잔류 분극과 항전계가 감소하게 되어 나타나는 것으로, 비교예에 따른 세라믹스와 같이, 리튬 및 니오븀이 치환되지 않은 BNKT-ST 세라믹스는 외부 전기장에 안정한 비가역적(irreversible) 강유전체 상에서 100 ℃에서 150 ℃의 온도 범위를 넘으면 준안정적인 가역적(reversible) 강유전체상으로 전환된다.

[0162] 반면에, 실시예 3에 따른 세라믹스는 분극-전기장 이력곡선에서 상온에서는 이미 잔류 분극 뿐만 아니라 최대 분극이 점진적으로 감소되는 것으로 나타났으며, 이러한 현상은 리튬 및 니오븀이 치환된 세라믹스가 상온에서 강유전체 영역이 파괴되고, 극나노 영역 구조로 변환되어, 이로 인해 격자(lattice)의 왜곡이 생기며 장 범위의 강유전체 정렬을 방해하여, 잔류 분극과 항전계의 감소가 나타나게 된다.

[0163] 이와 같이, 실시예 3에 따른 세라믹스에서는 리튬 및 니오븀이 치환되어 외부 전기장 하에서 에르고드 완화체에서 강유전체상으로의 반전이 일어나, 전기장 유도 상전이가 일어나 높은 변형률을 나타낸다.

[0165] **<실험예 7> 양극성 전계유기 변형률 분석**

[0166] 제조된 세라믹스의 100 mHz 주파수의 전기장 하에서의 양극성 전계 유기 변형률(bipolar electric field-induced strain) 및 음의 변형률(negative strain)을 분석하였으며, 분석 결과를 도 7에 나타내었다.

[0167] 도 8(a)에 나타난 바와 같이, 비교예에 따른 세라믹스는 순수한 BNKT-ST 세라믹스가 나타내는 전형적인 나비형(butterfly) 이력곡선이 나타나 일반적인 강유전체의 특성을 보인다.

[0168] 도 8(a) 및 도 8(b)에 나타난 바와 같이, 실시예 1 및 실시예 2에 따른 세라믹스에서는 리튬 및 니오븀의 치환량이 적어 음의 변형률이 증가하는 것으로 나타났다.

[0169] 반면에, 실시예 3 및 실시예 4에 따른 세라믹스에서는 리튬 및 니오븀의 치환량이 증가함에 따라 음의 변형률이 급격히 감소하고 최대 변형률은 급격히 증가하는 것을 확인할 수 있었고, 음의 변형률이 0에 근접한 실시예 3 및 실시예 4에서 가장 높은 변형률이 관측되었으며, 이를 통해 실시예 3 및 실시예 4에 따른 세라믹스는 액추에이터용 세라믹스로 이상적으로 사용할 수 있음을 확인할 수 있었다.

[0170] 또한, 실시예 3에 따른 세라믹스에서는 전형적인 강유전체 거동으로부터 급격히 변이되어, 음의 변형률이 대부분 소실되었으며, 이와 같은 현상이 나타나는 이유는 양극성(bipolar)의 전기장이 순환하는 동안 도메인 구조의 변화가 발생하는 것으로 예측할 수 있었다.

[0171] 그리고, 실시예 3에 따른 세라믹스의 경우, 비에르고드 완화체와 에르고드 완화체의 경계에서 에르고드 완화체

의 유사입방정상이 강유전체 준안정상의 장범위 배열 상태(long range order state)로 전계 유도 상전이(electric field-induced phase transition)가 나타나 상온에서 양극성 전계 유기 변형률이 급격히 증가하는 것을 확인할 수 있으며, 음의 변형률이 대부분 소실되었으며, 이와 같은 현상이 나타나는 이유는 전기장의 방향 변화(bipolar cycling)가 일어나는 동안 도메인 구조의 변화가 발생하는 것을 예측할 수 있었다.

[0173] **<실험예 8> 단극성 전계 유기 변형률 및 조성별 전계 유기 변형률 분석**

[0174] 리튬 및 니오븀 치환에 의한 세라믹스의 영향을 분석하기 위해서, 실시예 2 내지 4 및 비교예에 따른 세라믹스의 단극성 전계 유기 변형률(unipolar field-induced strain, 5 kV/mm 전기장)을 분석하였고, 실시예 1 내지 실험예 4 및 비교예에 따른 세라믹스의 전계 유기 변형률을 분석하였으며, 분석 결과를 도 9에 나타내었다.

[0175] 도 9(a)에 나타난 바와 같이, 비교예에 따른 세라믹스는 0.09 %의 전계 유기 변형이 나타났으며, 리튬 및 니오븀 치환량이 증가함에 따라 변형률도 증가하여 실시예 3에서 최대 변형률이 0.40 %로 나타났다.

[0176] 또한, 도 9(b)에 나타난 바와 같이, 비교예에 따른 세라믹스의 역압전 상수 ($S_{max}/E_{max} = d_{33}^*$, dynamic piezoelectric constant)는 180 pm/V인 것으로 나타난 반면에, 실시예 3에 따른 세라믹스에서 역압전 상수는 800 pm/V으로 나타나는 것을 확인할 수 있어, 리튬 및 니오븀 치환에 의해 제조된 세라믹스가 높은 역압전 상수 값을 가지는 것을 확인할 수 있다.

[0177] 이와 같은 결과를 통해, 전계 유기 변형률 및 역압전 상수 값의 급격한 증가는 순수한 BNKLiTN-ST 세라믹에 A-site 및 B-site가 각각 리튬 및 니오븀 이온으로 치환되어 화학적 비동질성 때문에 결정상의 일부가 뒤틀리고, 나노크기의 분극 형성을 유도하여, 강유전체 상과 유사한 비에르고드 완화체에서 에르고드 완화체로의 상전이를 유도하는 것으로 예측하였다.

[0179] **<실험예 9> 온도에 따른 전계 유기 변형률**

[0180] 제조된 세라믹스의 온도에 따른 전계 유기 변형률의 변화를 분석하기 위해 실시예 3 및 비교예에 따른 세라믹스의 온도에 따른 전계 유기 변형률을 측정하였으며, 측정 결과를 도 10(a)에 나타내었다.

[0181] 도 10(a)에 나타난 바와 같이, 비교예에 따른 세라믹스의 경우, 25 내지 100℃에서 전형적인 강유전체의 모습을 나타내고, 120 ℃ 이상에서 변형률이 0.40 %로 급격히 증가하지만 150 ℃로 승온시키면 최대 변형률은 0.32%로 감소한다.

[0182] 하지만, 실시예 3은 25 내지 120 ℃ 사이에서 전계 유기 변형률이 0.35 %이상을 유지하여 변형률이 25 내지 120 ℃ 범위에서 온도안정성(temperature stability)을 가지는 것으로 나타난다.

[0183] 제조된 세라믹스의 온도에 따른 역압전 상수 값의 변화를 분석하기 위해 실시예 3에 따른 세라믹스의 온도에 따른 역압전 상수 값을 측정하였으며, 측정 결과를 다양한 강유전체 특성을 나타내는 종래에 공지된 세라믹스(PZT5H, PZT4, BNT-BT-KNN, KNN-LF4, CZ5 및 BNT-BKT-ST)의 온도에 따른 역압전 상수 값과 함께 도 10(b)에 나타내었다.

[0184] 도 10(b)에 나타난 바와 같이, 실시예 3에 따른 세라믹스에서는 25 내지 125 ℃의 온도 범위에서도 변형률의 변화가 ±10 %를 넘지 않아, 종래에 공지된 다양한 강유전체 세라믹스와 달리 온도의존성이 낮아 상기 범위의 온도에 안정적인 액추에이터로서 활용하기에 적절한 물성을 가지고 있다는 것으로 예측하였다.

[0185] 또한, 제조된 세라믹스의 온도 안정성을 분석하기 위해 실시예 3에 따른 세라믹스의 상승한 온도에서의 역압전 상수 값 및 전기장을 측정하였으며, 측정 결과를 납을 포함하지 않는 종래에 공지된 압전 세라믹스(BMT-PMN-PT, CZ5, BNK-BA 및 BNT-BKT-KNN)의 역압전 상수 값 및 전기장을 함께 도 10(c)에 나타내었다.

[0186] 도 10(c)에 나타난 바와 같이, 실시예 3에 따른 세라믹스에서는 역압전 상수 값이 높아 온도 상승 시에도 안정적인 물성을 가진 세라믹인 것을 확인할 수 있었다.

[0188] **<실험예 10> 액추에이터의 특성 분석**

[0189] 제조된 세라믹스를 이용해 제조된 액추에이터의 물성을 분석하기 위해서, 실시예 5 및 실시예 6에 따른 액추에

이터의 단극성 전계 유기 변형률, 최대 변형률(S_{max}), 최대 전기장(E_{max}), 정규화 변형률(S_{max}/E_{max})을 측정하였으며, 측정 결과를 도 11에 나타내었다.

[0190] 도 11(a)에 나타난 바와 같이, 실시예 5에 따른 액추에이터에서는 0.34 %의 최대 변형률과 755pm/V의 역압전 상수로 확인되었으나, 실시예 6에 따른 액추에이터에서는 제조된 세라믹스가 다층으로 적층되어 0.27 %의 최대 변형률과 600pm/V의 역압전 상수 값을 나타내 최대 변형률과 역압전 상수는 종래에 알려진 납을 포함하지 않는 압전 세라믹으로 제조된 액추에이터에 비해 매우 높은 값을 가지는 것을 확인할 수 있었다.

[0191] 이를 통해, 제조된 세라믹스를 이용하여 제조된 액추에이터는 낮은 전기장에서도 상대적으로 높은 최대 변형률을 나타내며, 역압전 상수 값이 높고, 온도의존성이 낮아 다양한 분야의 액추에이터로 효과적으로 사용 가능하다는 사실을 확인할 수 있었다.

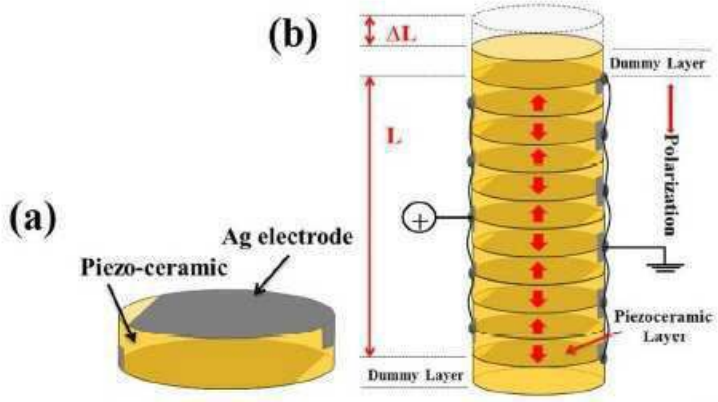
[0192] 또한, 제조된 세라믹스를 이용해 제조된 액추에이터의 물성을 분석하기 위해서, 실시예 5 및 실시예 6에 따른 액추에이터의 시간에 따른 단극성 전기장 하에서 변위량을 분석하였으며, 분석 결과를 도 11(b)에 나타내었다.

[0193] 도 11(b)에 나타난 바와 같이, 수직의 동적 변이가 4.5 kV/mm의 낮은 전기장하에서 16 ㎛로 높은 값을 나타내었으며, 실시예 6에 따른 액추에이터가 상대적으로 낮은 이력 손실을 나타내는 것을 확인할 수 있다.

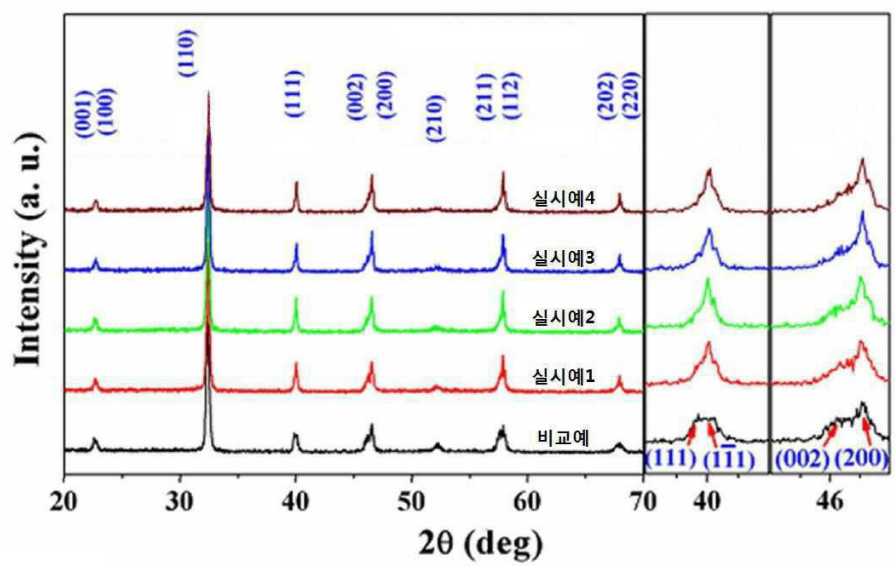
[0194] 이를 통해 상기한 바와 같은 세라믹스로 제조된 압전 액추에이터는 종래의 PZT 압전 세라믹을 사용해 제조된 압전 액추에이터를 대체할 수 있을 것으로 판단되었다.

도면

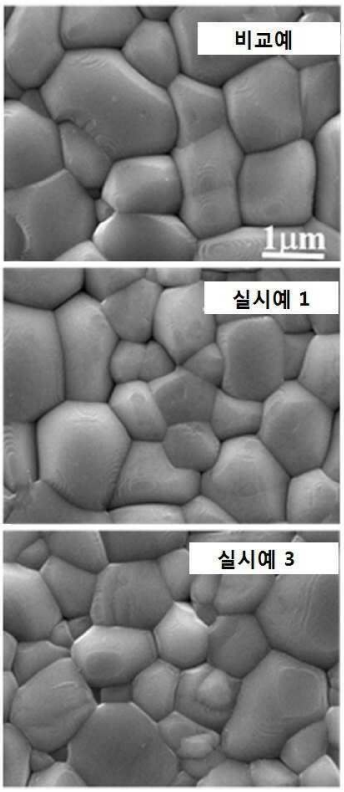
도면1



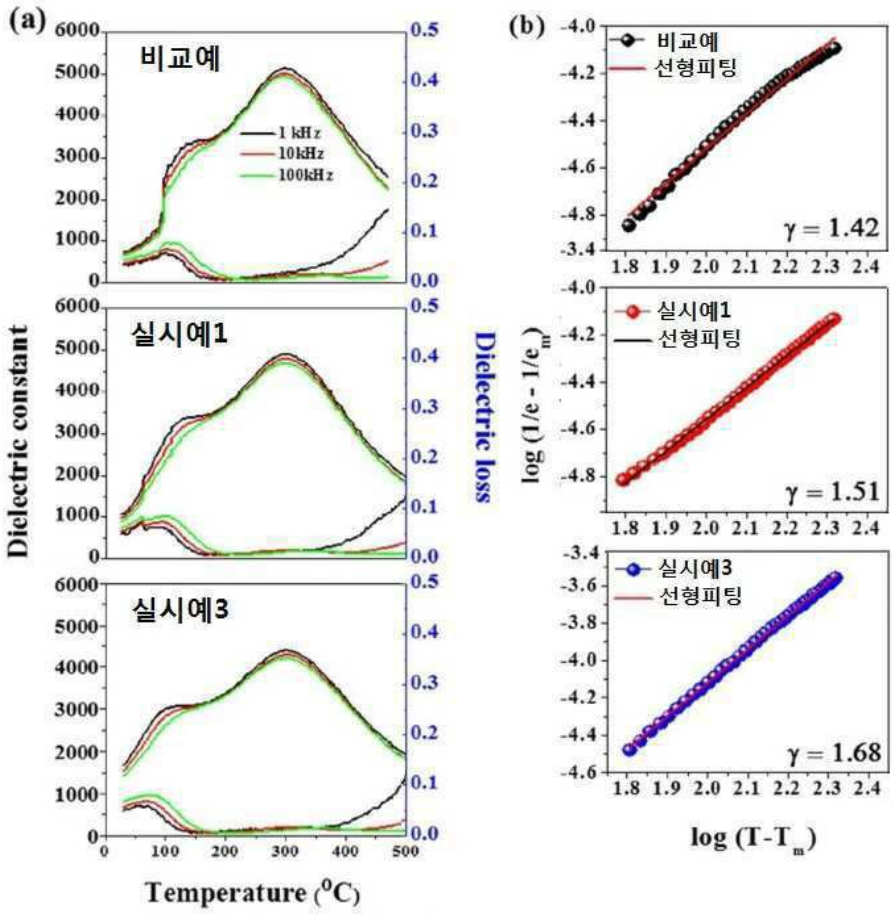
도면2


(001)
(100)
(110)
(111)
(002)
(200)
(210)
(211)
(112)
(202)
(220)
실시예4
실시예3
실시예2
실시예1
비교예
(111)
(1̄11)
(002)
(200)
Intensity (a. u.)
20
30
40
50
60
70
40
46
2θ (deg)

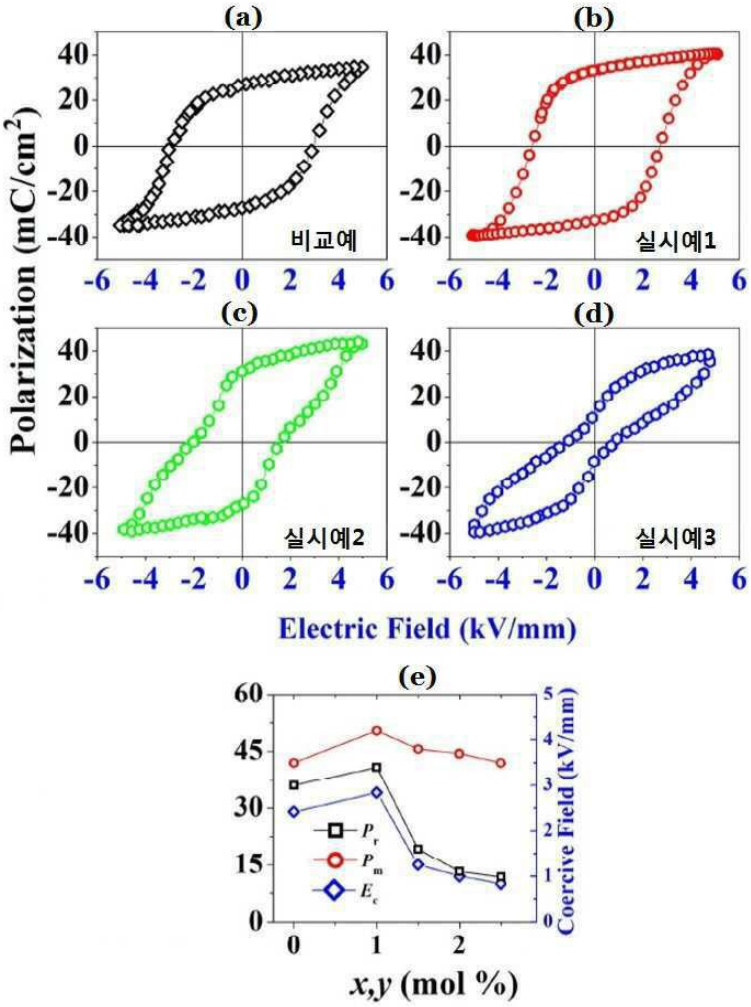
도면3


비교예
1μm
실시예 1
실시예 3

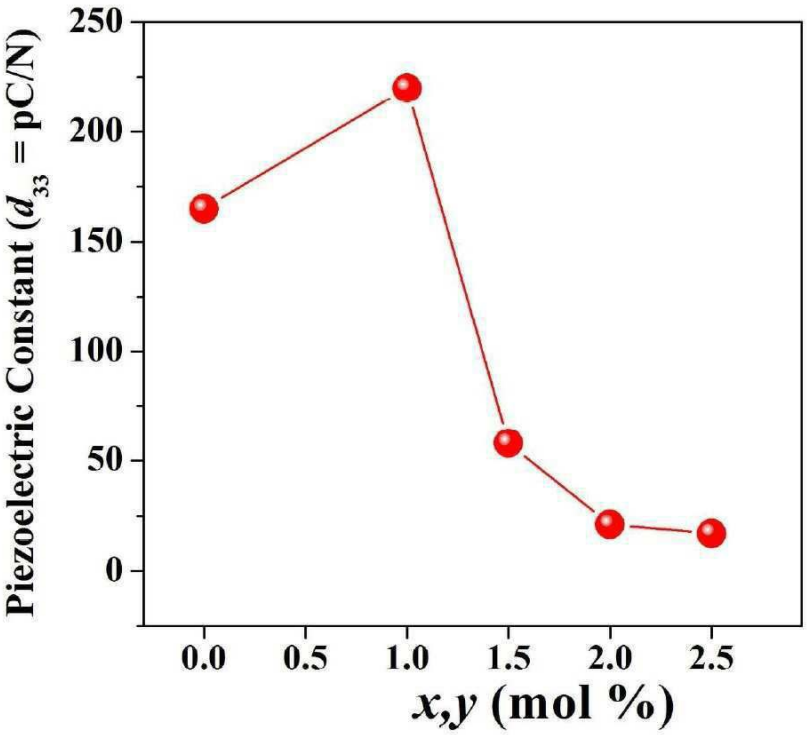
도면4


(a)
비교예
1 kHz
10kHz
100kHz
실시예1
실시예3
Dielectric constant
Dielectric loss
Temperature (°C)
(b)
비교예
선형피팅
γ = 1.42
실시예1
선형피팅
γ = 1.51
실시예3
선형피팅
γ = 1.68
log (1/e - 1/e_m)
log (T-T_m)

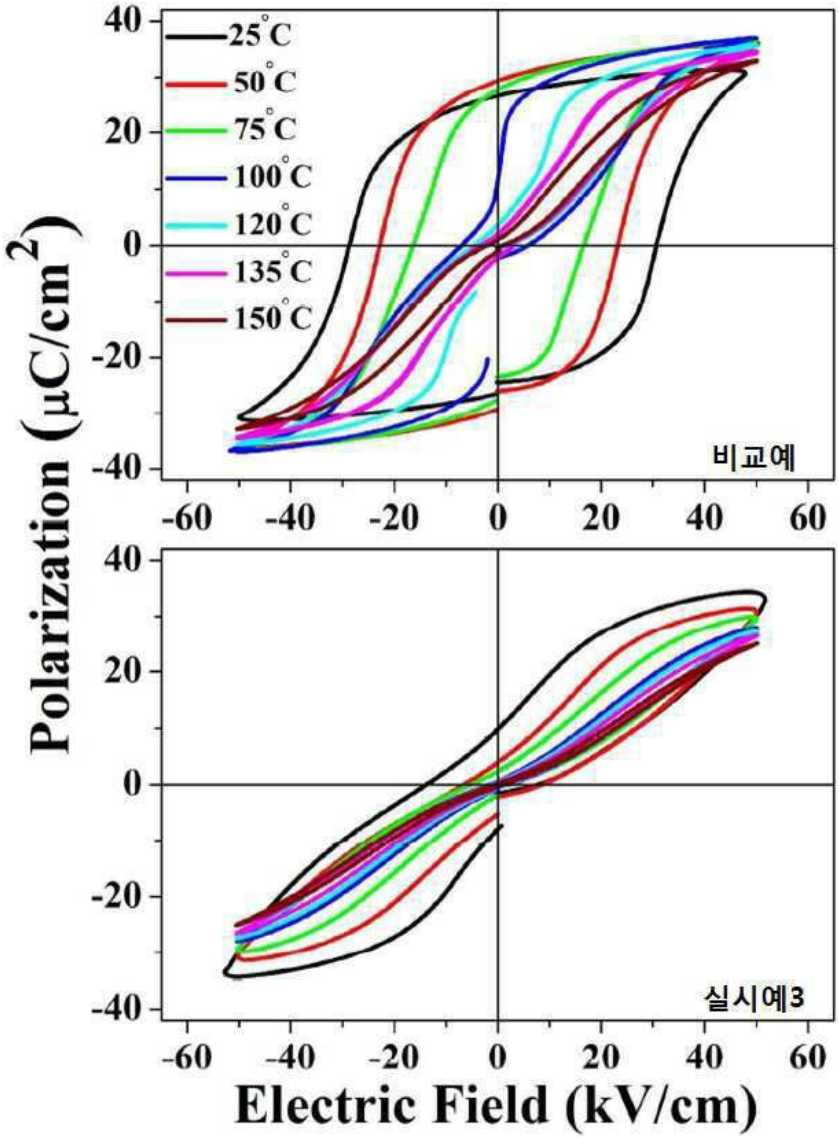
도면5


(a)
(b)
(c)
(d)
(e)
비교예
실시예1
실시예2
실시예3
Polarization (mC/cm^2)
Electric Field (kV/mm)
Coercive Field (kV/mm)
x,y (mol %)
P_r
P_m
E_c

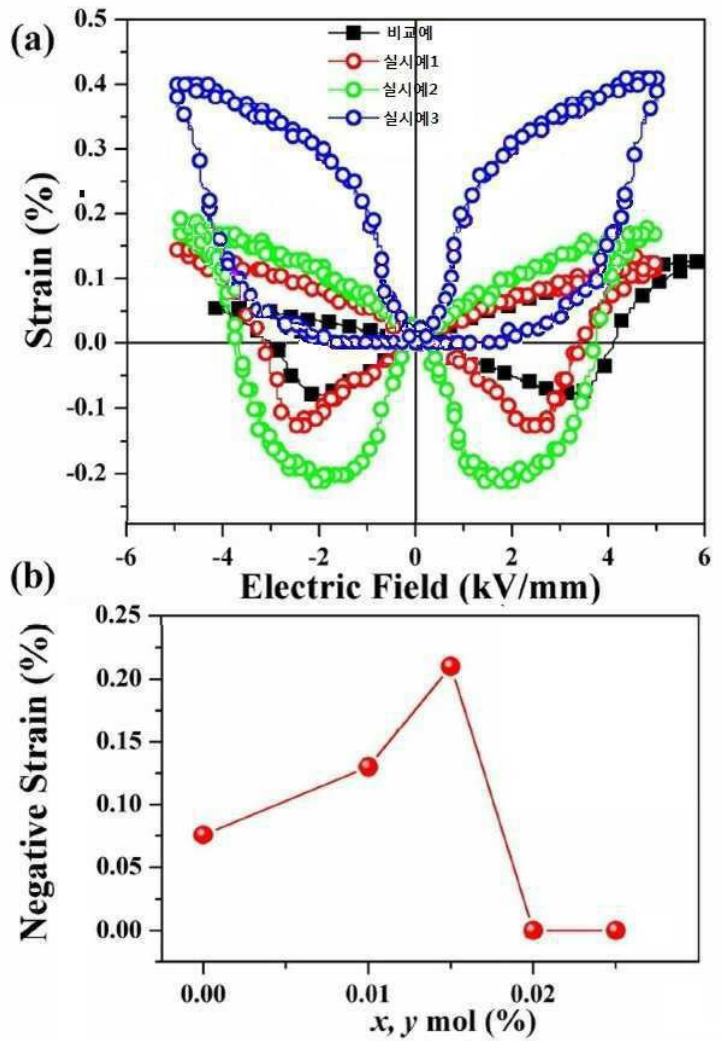
도면6


Piezoelectric Constant (d_{33} = pC/N)
250
200
150
100
50
0
0.0
0.5
1.0
1.5
2.0
2.5
x,y (mol %)

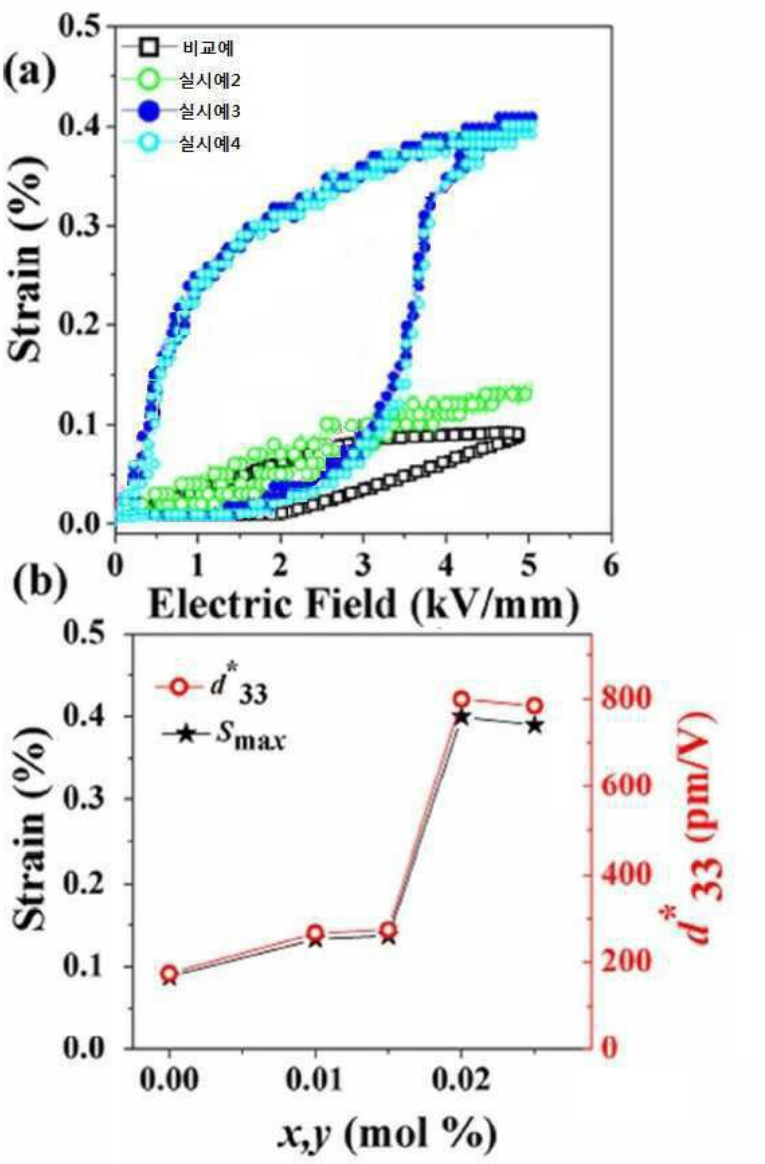
도면7


25°C
50°C
75°C
100°C
120°C
135°C
150°C
비교예
실시예3
Polarization (μC/cm²)
Electric Field (kV/cm)
40
20
0
-20
-40
-60
-40
-20
0
20
40
60

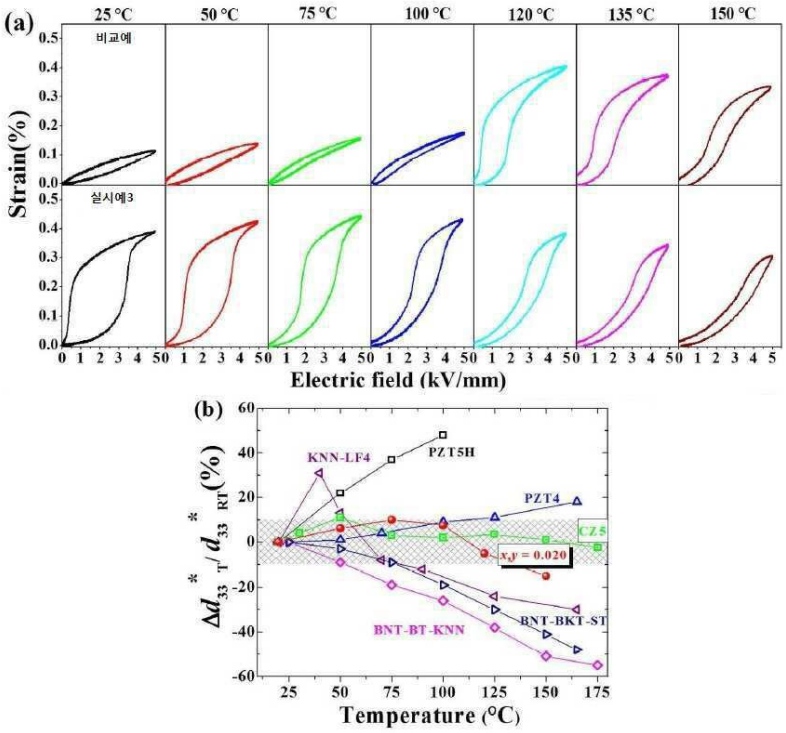
도면8


(a)
비교예
실시예1
실시예2
실시예3
Strain (%)
Electric Field (kV/mm)
(b)
Negative Strain (%)
x, y mol (%)

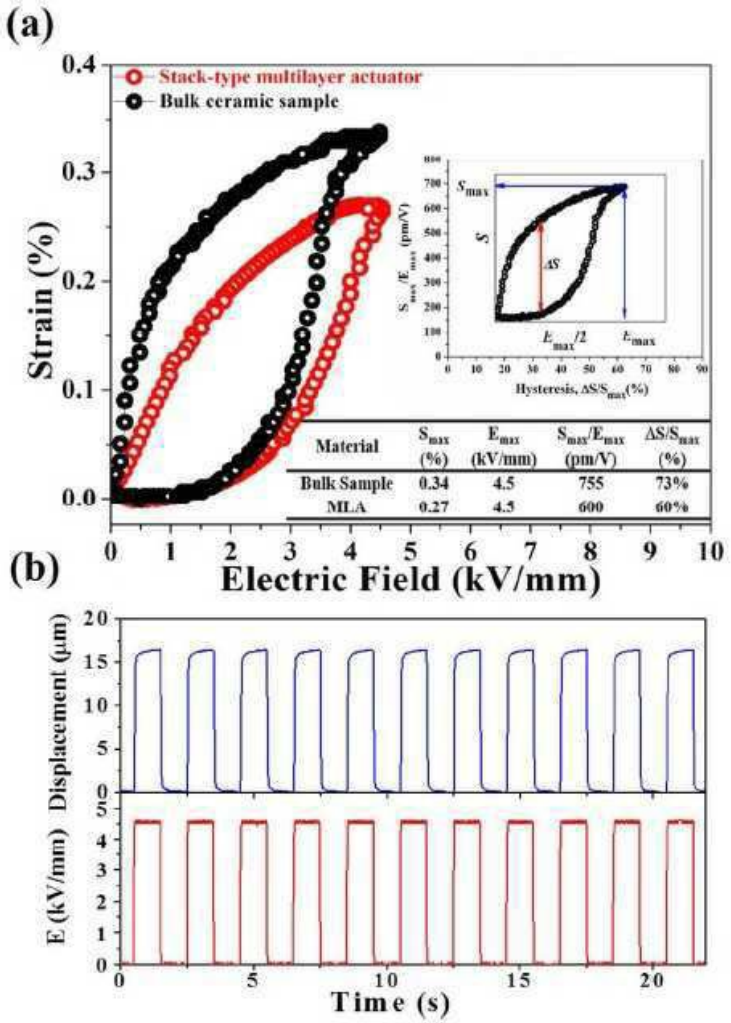
도면9


(a)
비교예
실시예2
실시예3
실시예4
Strain (%)
Electric Field (kV/mm)
(b)
d^*_{33}
S_{max}
Strain (%)
d^*_{33} (pm/V)
x,y (mol %)

도면10


(a)
25 °C
50 °C
75 °C
100 °C
120 °C
135 °C
150 °C
비교예
실시예3
Strain(%)
Electric field (kV/mm)
(b)
KNN-LF4
PZT5H
PZT4
CZ5
x,y = 0.020
BNT-BKT-ST
BNT-BT-KNN
Temperature (°C)

도면11



Material	S_{max} (%)	E_{max} (kV/mm)	S_{max}/E_{max} (pm/V)	$\Delta S/S_{max}$ (%)
Bulk Sample	0.34	4.5	755	73%
MLA	0.27	4.5	600	60%