(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0079987
(43) 공개일자 2025년06월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H10N 30/853 (2023.01) *C04B 35/475* (2006.01)
C04B 35/634 (2006.01) *C04B 35/64* (2006.01)
H10N 30/097 (2023.01)
(52) CPC특허분류
H10N 30/8536 (2023.02)
C04B 35/475 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-0166779
(22) 출원일자 2023년11월27일
심사청구일자 2023년11월27일

(71) 출원인
울산대학교 산학협력단
울산광역시 남구 대학로 93(무거동)
(72) 발명자
안창원
울산광역시 중구
시라즈 무함마드
울산광역시 남구 대학로 93 (무거동)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인태백

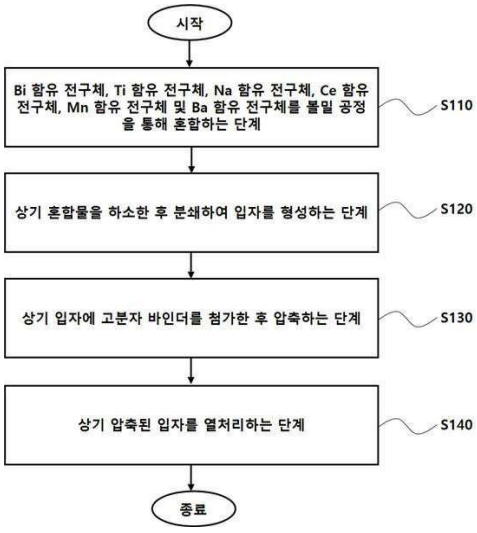
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 **전기-기계-변형 특성이 향상된 무연 압전 세라믹 재료, 이의 제조 방법 및 이를 포함하는 액추에이터**

(57) 요 약

본 발명은 무연 압전 세라믹 재료 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 구체적으로, (0.935-y) BNT-0.065 BT-y $Bi(Mn_xCe_{(1-x)})O_3$의 조성을 갖는 무연 압전 세라믹 재료 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명에 따르면, $Bi(Mn_xCe_{(1-x)})O_3$(BMnCe)를 고용하여 강유전체에서 완화체로의 상변이 온도(ferroelectric to relaxor phase transition temperature, T_{F-R})를 조절할 수 있다. 조절된 T_{F-R}을 통해 전계유기 변형률(S_{max}/E_{max}) 및 전기변형계수(Q_{33})가 향상되는 효과가 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C04B 35/63416 (2013.01)
C04B 35/64 (2013.01)
H10N 30/097 (2023.02)
H10N 30/8561 (2024.05)
C04B 2235/3229 (2013.01)
C04B 2235/3232 (2013.01)
C04B 2235/3262 (2013.01)
C04B 2235/3298 (2013.01)
C04B 2235/604 (2013.01)

(72) 발명자
네이마트 울라 칸
파키스탄 카이베르파크툰크와주 엔지너링 & 테크놀러지 반누 캠퍼스 대학 물리학과

아만 울라
파키스탄 카이베르파크툰크와주 엔지너링 & 테크놀러지 반누 캠퍼스 대학 물리학과

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1345369351
과제번호 RS-2023-00245221
부처명 교육부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 이공학학술연구기반구축
연구과제명 초박형 디스플레이용 무연 압전 스피커 기술 개발
기 여 율 50/100
과제수행기관명 울산대학교 산학협력단
연구기간 2023.06.01 ~ 2024.02.29
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1345364453
과제번호 2019R1A6A1A11053838
부처명 교육부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 이공학학술연구기반구축
연구과제명 기초과학연구소
기 여 율 30/100
과제수행기관명 울산대학교 산학협력단
연구기간 2023.03.01 ~ 2024.02.29
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1345369307
과제번호 RS-2023-00249613
부처명 교육부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 이공학학술연구기반구축
연구과제명 독립형 페로브스카이트 멤브레인 이종에피 박막 집적화
기 여 율 20/100
과제수행기관명 울산대학교 산학협력단
연구기간 2023.06.01 ~ 2024.02.29

명 세 서

청구범위

청구항 1

$Bi_{1/2}Na_{1/2}TiO_3$(BNT)에 $BaTiO_3$(BT)가 고용된 고용체를 포함하고, 페로브스카이트(perovskite) 결정 구조를 갖는 호스트 격자; 및

상기 호스트 격자에 고용되고, 페로브스카이트 결정 구조를 갖는 비스무스계 산화물을 포함하는, 무연 압전 세라믹 재료.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 비스무스계 산화물은 하기 화학식 1의 조성을 갖는 것인, 무연 압전 세라믹 재료:

[화학식 1]

$Bi(Mn_xCe_{(1-x)})O_3$

상기 화학식 1에서, x는 0.3 내지 0.7이다.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 호스트 격자는 상기 BNT 1몰(mol)에 대해 상기 BT를 0.06 이상 0.08 이하의 몰(mol)로 포함하고,

상기 무연 압전 세라믹 재료는 상기 호스트 격자 1몰(mol)에 대해 상기 비스무스계 산화물을 0 초과 0.025 이하의 몰(mol)로 포함하는, 무연 압전 세라믹 재료.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 무연 압전 세라믹 재료는 하기 화학식 2의 조성을 갖는, 무연 압전 세라믹 재료:

[화학식 2]

$(0.935-y)\ BNT\text{-}0.065\ BT\text{-}y\ Bi(Mn_xCe_{(1-x)})O_3$

상기 화학식 2에서, y는 0 초과 0.025 이하이다.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 y는 0.005 내지 0.020인, 무연 압전 세라믹 재료.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 무연 압전 세라믹 재료의 구조는 능면정계(rhombohedral) 위상 및 정방정계(tetragonal) 위상을 포함하는, 무연 압전 세라믹 재료.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 무연 압전 세라믹 재료의 강유전체에서 완화체로의 상변이 온도(ferroelectric to relaxor phase transition temperature, T_{F-R})는 0 내지 150 ℃인, 무연 압전 세라믹 재료.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 무연 압전 세라믹 재료의 4.5 kV/㎜의 구동 전계에서 전계유기 변형률(S_{max}/E_{max})은 180 내지 800 pm/V인, 무연 압전 세라믹 재료.

청구항 9

Bi 함유 전구체, Ti 함유 전구체, Na 함유 전구체, Ce 함유 전구체, Mn 함유 전구체 및 Ba 함유 전구체를 볼밀 공정을 통해 혼합하는 단계;

상기 혼합물을 하소한 후 분쇄하여 입자를 형성하는 단계;

상기 입자에 고분자 바인더를 첨가한 후 압축하는 단계; 및

상기 압축된 입자를 열처리하는 단계;를 포함하는, 무연 압전 세라믹 재료 제조방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 혼합물을 하소는 800 내지 1000 ℃에서 1 내지 3 시간 동안 수행되는 것인, 무연 압전 세라믹 재료 제조방법.

청구항 11

제9항에 있어서,

상기 고분자 바인더는 polyvinyl alcohol(PVA)인, 무연 압전 세라믹 재료 제조방법.

청구항 12

제9항에 있어서,

상기 압축은 50 내지 200 ㎫의 압력 조건에서 수행되는 것인, 무연 압전 세라믹 재료 제조방법.

청구항 13

제9항에 있어서,

상기 열처리는 400 내지 600 ℃에서 1 내지 3시간 동안 수행되는 제1 열처리 단계; 및 상기 제1 열처리 단계 이후 1000 내지 1200 ℃에서 1 내지 5 시간 동안 수행되는 제2 열처리 단계를 포함하는, 무연 압전 세라믹 재료 제조방법.

청구항 14

제1항 내지 제8항 중 선택된 어느 한 항에 따른 무연 압전 세라믹 재료를 포함하는 압전체; 및 상기 압전체를 지지하는 한 쌍의 전극;을 포함하는, 액추에이터.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 무연 압전 세라믹 재료 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 구체적으로, (0.935-y) BNT-0.065 BT-y $Bi(Mn_xCe_{(1-x)})O_3$의 조성을 갖는 무연 압전 세라믹 재료 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 전기 변형은 릴렉서(relaxor) 강유전체에서 관찰되는 중요한 현상으로 주목받고 있다. 전기 변형은 전기 변형률과 편광의 제곱 사이에 선형 관계를 나타낸다. 납 기반 릴렉서 강유전체는 높은 전기 변형률을 보이기 때문에 압전 소자에 많이 사용한다. 그러나 납 산화물 독성 및 환경 보호에 대한 우려가 있다.

[0003] 최근 비스무스(Bi)계 압전 세라믹 소재인 $Bi_{1/2}Na_{1/2}TiO_3$-$BaTiO_3$(BNT-BT)는 페로브스카이트(perovskite) 구조를 가지고 우수한 압전 특성을 가지고 있어 납 기반 압전 소재의 대체재로 주목받고 있다. 그러나, BNT-BT는 전기 변형률이 작아 산업 분야에 적용되기에는 제한이 있다.

[0004] 상온에서 BNT-BT가 높은 변형률 및 전기 변형 계수를 달성하기 위해서는, 강유전체에서 완화체로의 상변이 온도(ferroelectric to relaxor phase transition temperature, T_{F-R})가 상온 근처로 설정하여 안정적인 완화형 유전체 상이 형성되는 것이 유리하다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 제10-2023888호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명의 일 목적은 페로브스카이트 결정 구조를 갖고 있는 $Bi_{1/2}Na_{1/2}TiO_3$(BNT)에 $BaTiO_3$(BT)가 고용된 호스트 격자 및 상기 호스트 격자에 고용되고 페로브스카이트 결정 구조를 가진 비스무스계 산화물을 포함하는 무연 압전 세라믹 재료를 제공하는 것이다.

[0007] 본 발명의 다른 목적은 상기 무연 압전 세라믹 재료의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0008] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 무연 압전 세라믹 재료를 포함하는 액추에이터를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 $Bi_{1/2}Na_{1/2}TiO_3$(BNT)에 $BaTiO_3$(BT)가 고용된 고용체를 포함하고, 페로브스카이트(perovskite) 결정 구조를 갖는 호스트 격자; 및 상기 호스트 격자에 고용되고, 페로브스카이트 결정 구조를 갖는 비스무스계 산화물을 포함하는 무연 압전 세라믹 재료를 제공한다.

[0010] 또한, 본 발명은 Bi 함유 전구체, Ti 함유 전구체, Na 함유 전구체, Ce 함유 전구체, Mn 함유 전구체 및 Ba 함유 전구체를 볼밀 공정을 통해 혼합하는 단계; 상기 혼합물을 하소한 후 분쇄하여 입자를 형성하는 단계; 상기 입자에 고분자 바인더를 첨가한 후 압축하는 단계; 및 상기 압축된 입자를 열처리하여 상기 고분자 바인더를 제거하는 단계;를 포함하는, 무연 압전 세라믹 재료 제조방법을 제공한다.

[0011] 또한, 본 발명은 상기 무연 압전 세라믹 재료를 포함하는 압전체; 및 상기 압전체를 지지하는 한 쌍의 전극;을 포함하는 액추에이터를 제공한다.

발명의 효과

[0012] 본 발명에 따르면, $Bi(Mn_xCe_{(1-x)})O_3$(BMnCe)를 고용하여 강유전체에서 완화체로의 상변이 온도(ferroelectric to relaxor phase transition temperature, T_{F-R})를 조절할 수 있다. 조절된 T_{F-R}을 통해 전계유기 변형률(S_{max}/E_{max}) 및 전기변형계수(Q_{33})가 향상되는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0013] 도 1은 본 발명에 따른 실시예의 무연 압전 세라믹 조성물의 제조방법을 나타낸 순서도이다.

도 2는 본 발명에 따른 실시예 및 비교예의 X-선 회절 분석(XRD)결과 그래프이다.

도 3은 도 2의 XRD 그래프에서 2Θ가 22 내지 23.2° 및 39.2 내지 40. 5° 영역을 확대한 그래프이다.

도 4는 본 발명에 따른 실시예 및 비교예의 능면정계(rhombohedral, R3c), 정방정계(tetragonal, P4bm) 및 입방정계(cubic, $Pm\bar{3}m$) 상분율을 나타낸 그래프이다.

도 5는 본 발명에 따른 실시예 및 비교예의 유전율 및 탄젠트(tangent) 손실 그래프이다.

도 6는 본 발명의 실시예 및 비교예의 히스테리시스(hysteresis) 곡선, 바이폴라(bipolar) 및 유니폴라(unipolar) 전계 유기 변형률 그래프이다.

도 7은 본 발명에 따른 실시예 및 비교예의 전계유기 변형률(S_{max}/E_{max}) 및 압전계수(d_{33}) 그래프이다.

도 8은 본 발명에 따른 비교예 1, 실시예 2 및 실시예 5의 변형 대 분극의 제곱 곡선 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0014] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명의 실시예에 대해 상세히 설명한다. 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 본문에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 본 발명을 특정한 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 각 도면을 설명하면서 유사한 참조부호를 유사한 구성요소에 대해 사용하였다. 첨부된 도면에 있어서, 구조물들의 치수는 본 발명의 명확성을 기하기 위하여 실제보다 확대하여 도시한 것이다.

[0015] 제1, 제2 등의 용어는 다양한 구성요소들을 설명하는데 사용될 수 있지만, 상기 구성요소들은 상기 용어들에 의해 한정되어서는 안 된다. 상기 용어들은 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다. 예를 들어, 본 발명의 권리 범위를 벗어나지 않으면서 제1 구성요소는 제2 구성요소로 명명될 수 있고, 유사하게 제2 구성요소도 제1 구성요소로 명명될 수 있다.

[0016] 본 출원에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 출원에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0017] 한편, 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥 상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.

[0019] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 무연 압전 세라믹 재료의 제조방법을 설명하기 위한 순서도이다.

[0020] 도 1을 참조하면, 본 발명의 실시예에 따른 무연 압전 세라믹 재료는 Bi 함유 전구체, Ti 함유 전구체, Na 함유 전구체, Ce 함유 전구체, Mn 함유 전구체 및 Ba 함유 전구체를 볼밀 공정을 통해 혼합하는 단계(S110); 상기 혼합물을 하소한 후 분쇄하여 입자를 형성하는 단계(S120); 상기 입자에 고분자 바인더를 첨가한 후 압축하는 단계(S130); 및 상기 압축된 입자를 열처리하는 단계(S140);를 포함할 수 있다.

[0021] 상기 제1 단계(S110)에 있어서, 상기 볼밀은 Bi 함유 전구체, Ti 함유 전구체, Na 함유 전구체, Ce 함유 전구체, Mn 함유 전구체 및 Ba 함유 전구체를 균일하게 혼합되기 위해 수행될 수 있다. 일 실시예로, 상기 볼밀은 에탄올을 용매로 사용하여, 약 24 시간 동안 수행할 수 있다.

[0022] 상기 제1 단계 이후에, 상기 혼합물을 약 100 ℃에서 건조시킬 수 있다.

[0023] 상기 제2 단계(S120)에 있어서, 상기 하소는 800 내지 1000 ℃에서 1 내지 3 시간 동안 수행할 수 있다. 일 실시예로, 상기 하소는 약 900 ℃에서 약 2 시간 동안 수행할 수 있다. 상기 하소 온도가 800 ℃ 미만이면, 무연 압전 세라믹 재료가 제조되지 않을 수 있다. 상기 하소 온도가 1000℃를 초과하면, 불안정한 무연 압전 세라믹

재료가 제조될 수 있다.

[0024] 상기 제3 단계(S130)에 있어서, 상기 고분자 바인더는 polyvinyl alcohol(PVA)일 수 있으나, 이에 한정하는 것은 아니다.

[0025] 상기 압축은 상기 입자를 펠릿(pellets)형태로 만들기 위해 수행하는 것으로, 50 내지 200 ㎫의 압력으로 압축할 수 있다. 일 실시예로, 상기 압축을 90 ㎫로 수행할 수 있다.

[0026] 상기 제4 단계(S140)에 있어서, 400 내지 600 ℃에서 1 내지 3시간 동안 수행되는 제1 열처리 단계; 및 상기 제1 열처리 단계 이후 1000 내지 1200 ℃에서 1 내지 5 시간 동안 수행되는 제2 열처리 단계를 포함할 수 있다. 일 실시예로, 상기 제1 열처리 단계는 약 500 ℃에서 약 2 시간 동안 수행할 수 있다. 상기 제2 단계는 약 1170 ℃에서 약 2 시간 동안 5 ℃/분의 속도로 소결을 수행할 수 있다. 상기 제1 단계에서 상기 고분자 바인더가 제거될 수 있다. 상기 제2 단계에서 압축된 입자들이 결합될 수 있다.

[0027] 상기 소결체는 압전 물성을 측정하기 위해 상기 소결체 윗면과 아랫면에 은 전극을 형성할 수 있다. 일 실시예로, 상기 은 전극은 스퍼터링(sputtering) 또는 스크린 프린트를 통해 형성될 수 있다.

[0029] 본 발명의 실시예에 따른 무연 압전 세라믹 소재는, 앞에서 설명된 방법으로 제조될 수 있고, $Bi_{1/2}Na_{1/2}TiO_3$(BNT)에 $BaTiO_3$(BT)가 고용된 고용체를 포함하는 호스트 격자 및 상기 호스트 격자에 고용된 비스무스계 산화물을 포함할 수 있다.

[0030] 일 실시예에 있어서, $Bi_{1/2}Na_{1/2}TiO_3$(BNT)에 $BaTiO_3$(BT)가 고용된 고용체를 포함하고, 페로브스카이트(perovskite) 결정 구조를 갖는 호스트 격자; 및 상기 호스트 격자에 고용되고, 페로브스카이트 결정 구조를 갖는 비스무스계 산화물을 포함할 수 있다.

[0031] 일 실시예에 있어서, 상기 비스무스계 산화물은 하기 화학식 1의 조성을 가질 수 있다:

[0032] [화학식 1]

[0033] $Bi(Mn_xCe_{(1-x)})O_3$

[0034] 상기 화학식 1에서, x는 0.3 내지 0.7이다. 일 실시예로, 상기 x는 0.5일 수 있다.

[0035] 일 실시예에 있어서, 상기 호스트 격자는 상기 BNT 1몰(mol)에 대해 상기 BT를 0.06 이상 0.08 이하의 몰(mol)로 포함하고, 상기 무연 압전 세라믹 재료는 상기 호스트 격자 1몰(mol)에 대해 상기 비스무스계 산화물을 0 초과 0.025 이하의 몰(mol)로 포함할 수 있다.

[0036] 일 실시예에 있어서, 상기 무연 압전 세라믹 재료는 하기 화학식 2의 조성을 가질 수 있다:

[0037] [화학식 2]

[0038] $(0.935-y)\ BNT-0.065\ BT-y\ Bi(Mn_xCe_{(1-x)})O_3$

[0039] 상기 화학식 2에서, y는 0 초과 0.025 이하이다.

[0040] 일 실시예에 있어서, 상기 y는 0.005 내지 0.020일 수 있다.

[0041] 일 실시예에 있어서, 상기 무연 압전 세라믹 재료의 구조는 능면정계(rhombohedral) 위상 및 정방정계(tetragonal) 위상을 포함할 수 있다.

[0042] 일 실시예에 있어서, 상기 무연 압전 세라믹 재료의 강유전체에서 완화체로의 상변이 온도(ferroelectric to relaxor phase transition temperature, T_{F-R})는 0 내지 150 ℃일 수 있다.

[0043] 일 실시예에 있어서, 상기 무연 압전 세라믹 재료의 4.5 kV/㎜의 구동 전계에서 전계유기 변형률(S_{max}/E_{max})은 180 내지 800 pm/V일 수 있다.

[0045] 상기 무연 압전 세라믹 소재를 포함하는 압전체 및 상기 압전체를 지지하는 한 쌍의 전극을 포함하는 액추에이

터를 제공한다.

[0047] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 한다. 다만 하기의 실시예는 본 발명의 내용을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다. 본 발명의 실시예는 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해 제공되는 것이다.

[0049] **<실시예 1>**

[0050] (0.935-y)BNT - 0.065 BT - y Bi($Mn_{0.5}Ce_{0.5}$)O_3(BMnCe) 무연 압전 세라믹 조성물을 합성하기 위해 Na_2CO_3, CeO_2, $MnCO_3$ 및 $BaCO_3$을 y가 0.05가 될 수 있도록 준비하였다. 상기 Na_2CO_3, CeO_2, $MnCO_3$ 및 $BaCO_3$을 에탄올에 첨가한 후, 볼밀(ball-mill)을 약 24 시간 동안 수행하였다. 상기 볼밀 후 제조된 혼합물을 약 100 ℃에서 건조시켜 분말을 얻었다. 상기 분말을 분쇄하고, 약 900 ℃에서 약 2 시간 동안 소결하였다. 상기 소결된 분말을 다시 분쇄하고 몇 방울의 폴리비닐알코올(polyvinyl alcohol, PVA)을 첨가하고 체에 걸러 과립형 분말을 얻었다. 상기 과립형 분말을 몰드(mold)를 사용하여 약 100 ㎫의 압력에서 압축하여 펠릿(pellet)형태로 제작하였다. 상기 펠릿을 약 500 ℃에서 2 시간 동안 열처리를 진행한 뒤, 1170 ℃에서 2 시간 동안 총 두 단계에 걸쳐 열처리를 수행하여 무연 압전 세라믹 조성물을 수득하였다.

[0052] **<실시예 2> 무연 압전 세라믹 조성물 합성**

[0053] 상기 실시예 1에서 y가 0.10이 되도록 한 것 이외에는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 무연 압전 세라믹 조성물을 제조하였다.

[0055] **<실시예 3> 무연 압전 세라믹 조성물 합성**

[0056] 상기 실시예 1에서 y가 0.15이 되도록 한 것 이외에는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 무연 압전 세라믹 조성물을 제조하였다.

[0058] **<실시예 4> 무연 압전 세라믹 조성물 합성**

[0059] 상기 실시예 1에서 y가 0.20이 되도록 한 것 이외에는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 무연 압전 세라믹 조성물을 제조하였다.

[0061] **<실시예 5> 무연 압전 세라믹 조성물 합성**

[0062] 상기 실시예 1에서 y가 0.25이 되도록 한 것 이외에는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 무연 압전 세라믹 조성물을 제조하였다.

[0064] <비교예 1> 무연 압전 세라믹 조성물 합성

[0065] 상기 실시예 1에서 y가 0.00이 되도록 한 것 이외에는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 무연 압전 세라믹 조성물을 제조하였다.

[0066]

[0067] **<실험예 1>**

[0068] 도 2는 본 발명에 따른 실시예 및 비교예의 X-선 회절 분석(XRD, X'pert PRO MRD, Philips/Panalytical)결과 그래프이다. 모든 실시예 및 비교예는 페로브스카이트 구조를 가진 것을 확인하였다.

[0069] 도 3은 도 2의 XRD 그래프에서 2Θ가 22 내지 23.2° 및 39.2 내지 40. 5° 영역을 확대한 그래프이고, 도 4는

본 발명에 따른 실시예 및 비교예의 능면정계(rhombohedral, R3c), 정방정계(tetragonal, P4bm) 및 입방정계(cubic, $Pm\bar{3}m$) 상분율을 나타낸 그래프이다. 도 3 내지 4에서, 비교예 1 및 실시예 1은 2Θ 약 22도에서 $(001)_T/(100)_T$ 피크(peak)가 분리되었고, 2Θ 약 40도에서 $(111)_R/(1\bar{1}1)_R$ 피크로 삼방정계(rhombohedral) 및 정방정계(tetragonal) 구조가 혼합된 것을 확인하였다. 그러나, 실시예 2에서 $(111)_R/(1\bar{1}1)_R$ 피크는 단일 (111) 피크로 병합 및 $(001)_T/(100)_T$ 분리 피크를 통해 정방정계 구조로 변환되었음을 확인하였다. 실시예 3 내지 4에서도 (001)T/(100)T 피크 분리가 나타났으며, 실시예 5에서 단일 (100) 피크로 결합되었다. 이를 통해, 정방정계에서 유사 입방체(pseudocubic) 상으로 변환된 것을 확인하였다.

[0071] **<실험예 2> 무연 압전 세라믹 조성물의 압전 성능 평가**

[0072] 도 5는 본 발명에 따른 실시예 및 비교예의 유전율 및 탄젠트(tnagent) 손실을 1, 10 및 100 ㎑의 주파수에서 임피던스 분석기(impedance analyzer, 4192A, HP)를 사용하여 측정한 그래프이다. 강유전체-완화형 유전체 상변이 온도(ferroelectric to relaxor phase transition temperature, T_{F-R}) 및 유전체 최대 온도(Tm)는 주파수의 분산 없이 유전율 및 탄젠트 손실의 급격한 변화를 통해 파악하였고, 상기 유전율 및 탄젠트 손실의 급격한 변화는 비에르고딕 릴렉서(nonergodic relaxor, NR) 상이 에르고딕 릴렉서(ergodic relaxor ,ER) 상으로 변화로 인해 발생한다. 비교예 1의 T_{F-R}은 약 112 ℃, 실시예 1의 T_{F-R}은 약 80 ℃으로 확인하였다. 실시예 2 내지 5의 T_{F-R}은 상온 이상에서는 나타나지 않았다. 급격한 T_{F-R}의 감소는 BMnCe에 의해 유도된 조성적 무질서가 극성 나노영역(polar nanoregions, PNRs)을 활성시키거나 ER 상을 안정화 시켰기 때문이다.

[0073] 도 6은 본 발명의 실시예 및 비교예의 히스테리시스(hysteresis) 곡선, 바이폴라(bipolar) 및 유니폴라(unipolar) 전계 유기 변형률 그래프이다. 상기 히스테리시스 곡선 및 바이폴라와 유니폴라 전계 유기 변형률 그래프는 60 kV/㎝의 전기장에서 강유전성 시스템(ferroelectric system, TF Analyzer 2000, aixACCT)으로 측정하였다. 비교예 1의 포화분극(Pm), 잔류분극 (Pr) 및 항전기장(Ec)은 각각 36 μC/㎠, 32 μC/㎠ 및 31 kV/㎝인 일반적인 히스테리시스 곡선과 양극성 변형(S, 0.11 %) 및 음극성 변형(S_{neg}, 0.165 %)을 가진 것을 확인하였다. 비교예 1의 변형 특성은 외부의 강력한 전기장에서 비가역적인 NR-강유전상 상변환에 따라 나타내었다. 실시예 1에서는 비교예 1과 비교하여 P_m 및 P_r은 각각 47 μC/㎠ 및 37 μC/㎠으로 크게 증가하였으나, E_c는 13 kV/㎝로 급격히 감소하여 핀치 히스테리시스 곡선(pinched hysteresis loop)을 가지게 되었다. 상기 핀치 히스테리시스는 비극성 또는 약한 극성을 가진 상이 극성을 가진 상으로 변환될 때 발생할 수 있다. 그러나, 양극성 및 음극성 변형 곡선을 통해 실시예 1은 NR 상을 유지하는 것을 확인하였다. 이는, T_{F-R}이 상온보다 높은 온도에 위치하기 때문이다. 실시예 2는 높은 P_m(40 μC/㎠)을 가졌으나, P_r 및 E_c는 각각 13 μC/㎠ 및 12 kV/㎝으로 급격히 감소하였다. P_r의 급격한 감소에 따라, 양극성 변형은 증가하였고 음극성 변형은 감소하였다. 이는, ER 상이 안정된 상태로 존재하였고, 외부 전기장에 강유전체로 전환되었기 때문이다. 실시예 2의 유니폴라 전계 유기 변형률 그래프를 살펴보면, 세가지 형태로 구분 지을 수 있다. 전기장이 35 kV/㎝까지 점진적으로 증가하면서, 변위도 점진적으로 증가하였다. 전기장이 약 40 kV/㎝ 근처에서 변형률이 0.34 %로 급격히 증가하였다. 40 kV/㎝ 이상에서는 변형률이 선형적으로 증가하였고, 60 kV/㎝에서 가장 높은 변형률을 달성하였다. ER 상이 강유전체 상으로 완전히 상변이 되고 높은 변형률을 얻기 위해서는 중간 정도의 전기장이 필요하다는 것을 확인하였다. 실시예 3 내지 5에서는 최대 편극 및 양극 변형률이 점차 감소하였다. S_{neg}는 거의 0에 가까워지고 ER 특성이 증가하였다. 따라서, 국소적인 PNRs 활동이 강유전상으로 변환하는 것 보다 중요하다는 것을 확인하였다.

[0074] 도 7은 본 발명에 따른 실시예 및 비교예의 전계유기 변형률(S_{max}/E_{max}) 및 압전계수(d_{33}) 그래프이다. 상기 압전계수는 피에조 d_{33}/d_{31} 미터(quasi-static piezo d_{33}/d_{31} meter, ZJ-6B, Institute of Acoustics, Chinese Academy of Sciences)를 통해 확인하였고, 상기 전계유기 변형률은 도 6의 그래프와 상기 압전계수를 통해 계산하였다. 비교예 1, 실시예 1 내지 실시예 5의 전계유기 변형률은 각각 약 183, 183, 716, 433, 316, 283 pm/V로 확인하였다. 실시예 2에서 가장 높은 전계유기 변형률을 가졌다. 그러나, BMeCe 함량이 증가하면서 전계유기 변형률이 감소하였다.이를 통해, NR 상 및 ER 상이 최적화된 비율로 존재할 때, 외부 전기장에서 쉽게 상변환이 일어날 수 있다. 비교예 1의 압전계수는 145 pC/N, 실시예 1은 167 pC/N으로 증가하였다. 그러나, 실시예 2 및

3에서 압전계수는 40 pC/N 및 16 pC/N로 급격히 하락하였다. 실시예 4 내지 5에서는 압전계수를 측정할 수 없었다.

[0075] 도 8은 본 발명에 따른 비교예 1, 실시예 2 및 실시예 5의 변형 대 분극의 제곱 곡선 그래프이다. 전기 변형 계수는 압전 세라믹을 액추에이터에 적용할 때 중요한 변수 중 하나이다. 변형(S_{33})은 분극(P_3)과 연관되어 있으며, 식 1에 따라 표현될 수 있다.

[0076] [식 1]

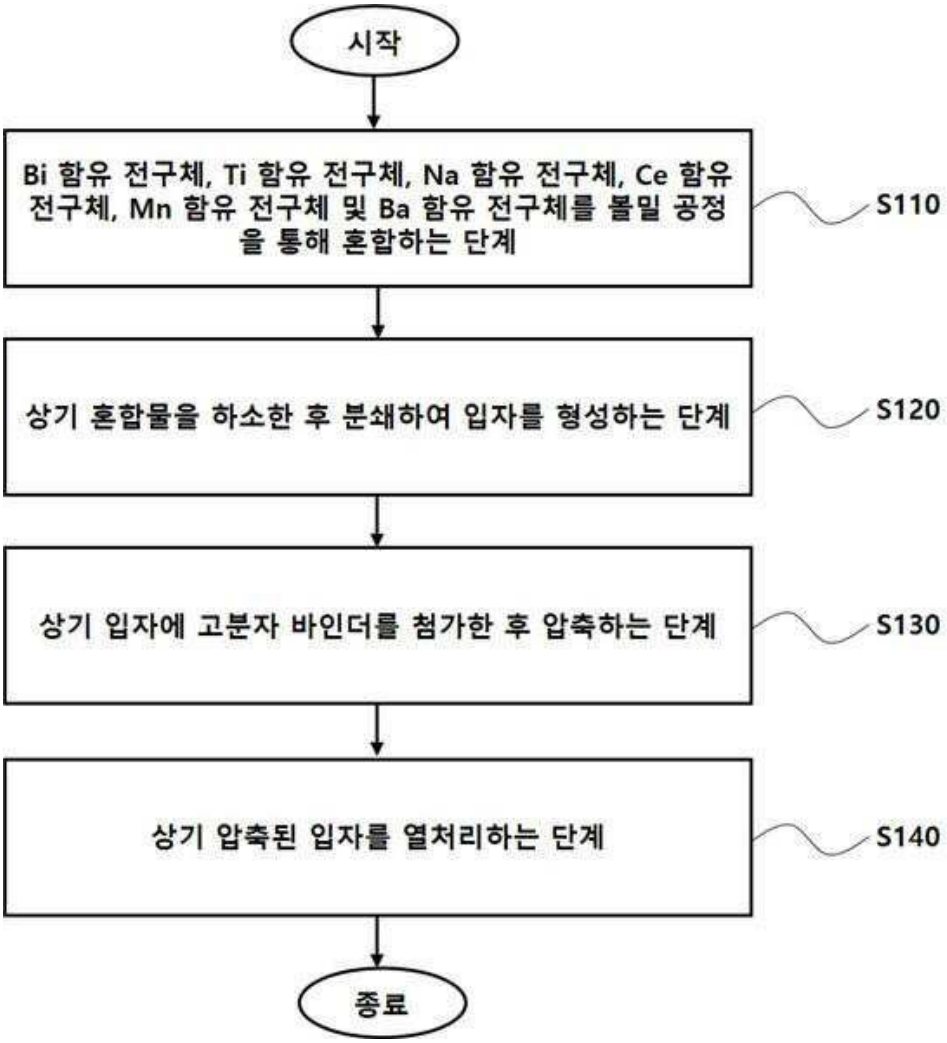
[0077] $$S_{33} = Q_{33}P_3^2$$

[0078] 식 1을 통해, S_{33}과 전기변형계수(Q_{33})는 선형적인 관계인 것을 알 수 있으나, 비교예 1은 선형 관계를 따르지 않았다. 이는 도 5의 비가역적인 도메인의 전환으로 발생된 히스테리시스 곡선과 강한 강유전체 특성으로 인한 것이다. 실시예 2 및 실시예 5은 폭이 좁은 히스테리시스 곡선으로 인해 S_{33}과 Q_{33}이 선형관계를 나타내었다. 실시예 2 및 실시예 5의 Q_{33}은 0.032 및 0.011 m^4/C^2으로 확인하였다.

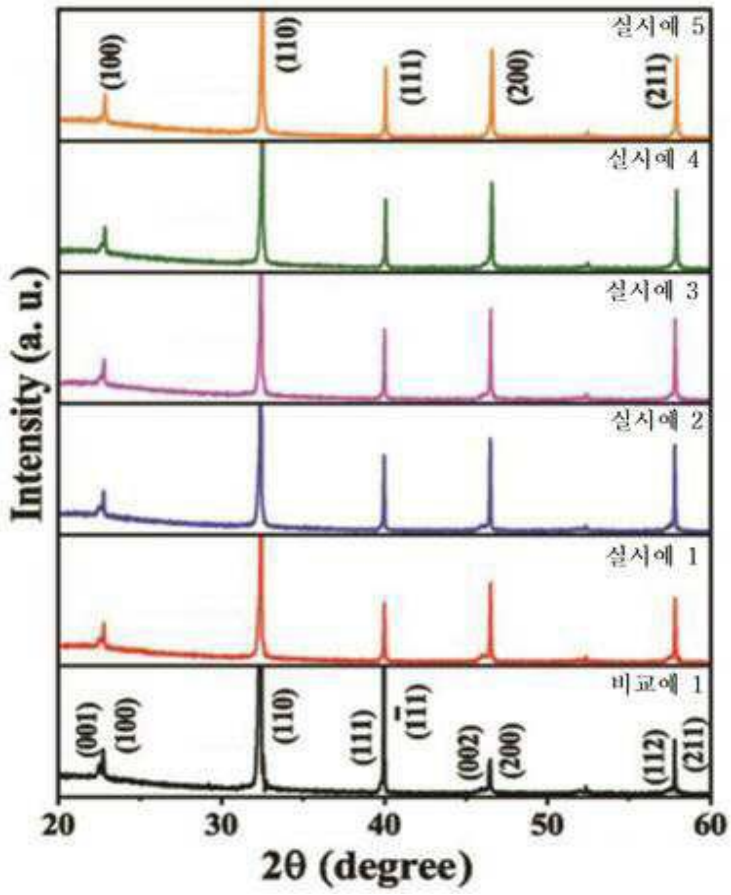
[0080] 상기에서는 본 발명의 바람직한 실시예를 참조하여 설명하였지만, 해당 기술 분야의 숙련된 당업자는 하기의 특허 청구 범위에 기재된 본 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.

도면

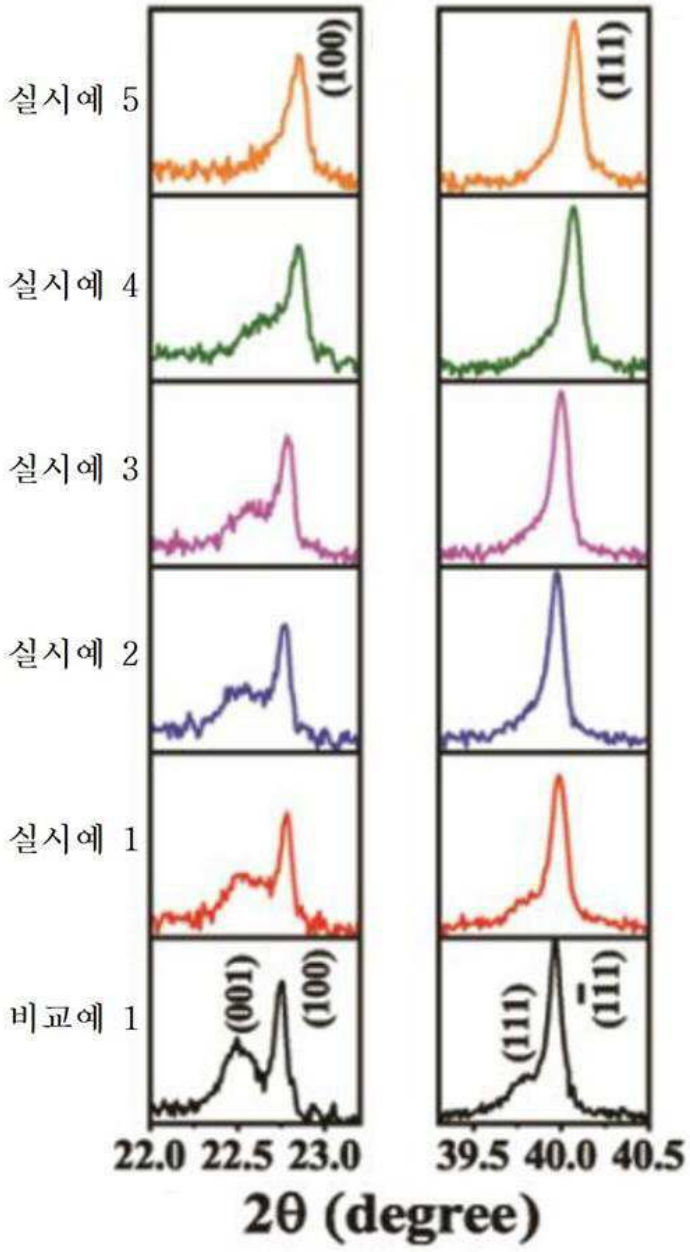
도면1


시작
Bi 함유 전구체, Ti 함유 전구체, Na 함유 전구체, Ce 함유 전구체, Mn 함유 전구체 및 Ba 함유 전구체를 볼밀 공정을 통해 혼합하는 단계
S110
상기 혼합물을 하소한 후 분쇄하여 입자를 형성하는 단계
S120
상기 입자에 고분자 바인더를 첨가한 후 압축하는 단계
S130
상기 압축된 입자를 열처리하는 단계
S140
종료

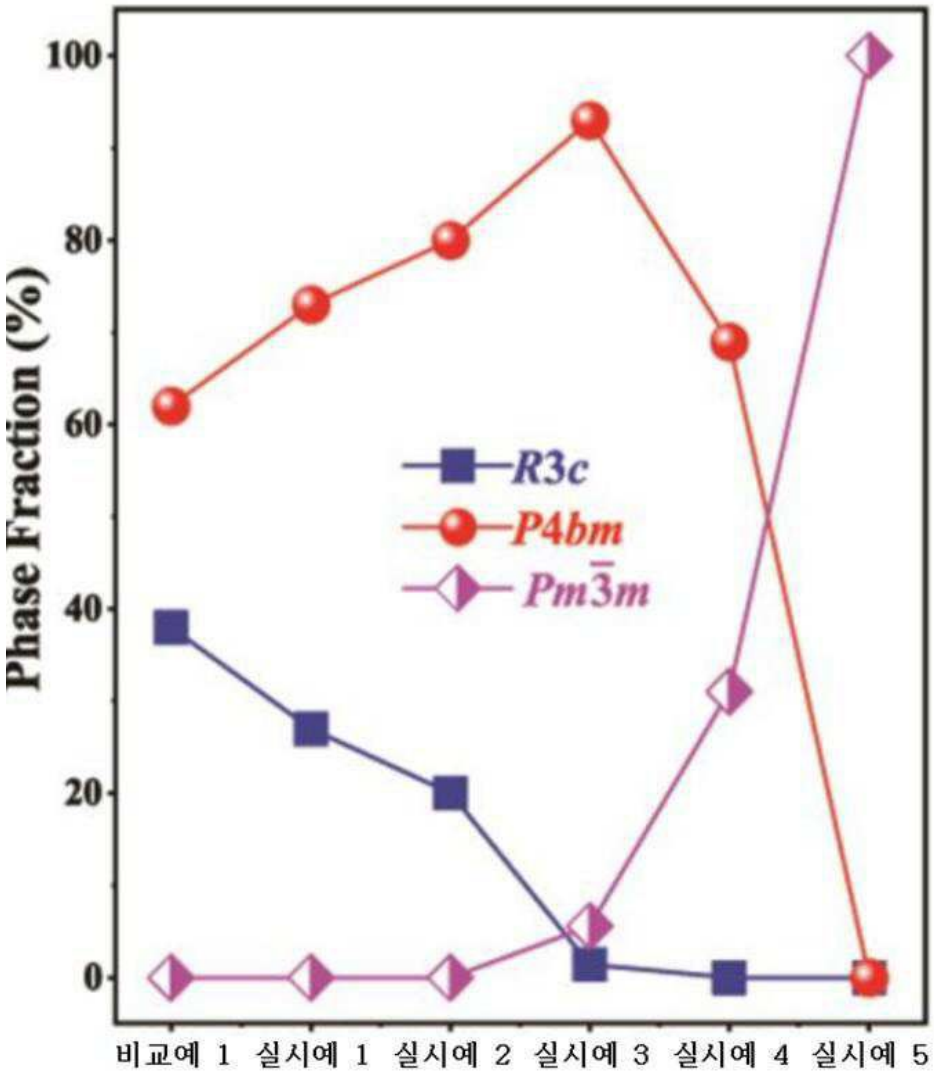
도면2


실시예 5
실시예 4
실시예 3
실시예 2
실시예 1
비교예 1
(100)
(110)
(111)
(200)
(211)
(001)
(100)
(110)
(111)
(1̄11)
(002)
(200)
(112)
(211)
Intensity (a. u.)
20
30
40
50
60
2θ (degree)

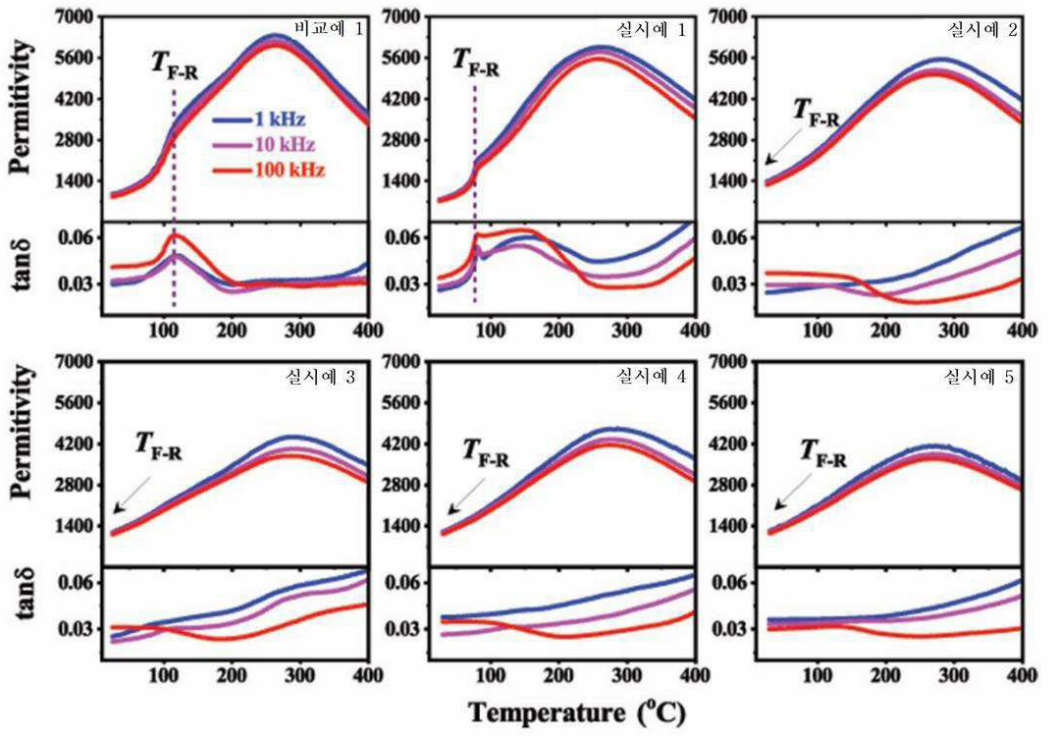
도면3


실시예 5
실시예 4
실시예 3
실시예 2
실시예 1
비교예 1
(100)
(111)
(001)
(100)
(111)
(111)
22.0 22.5 23.0
39.5 40.0 40.5
2θ (degree)

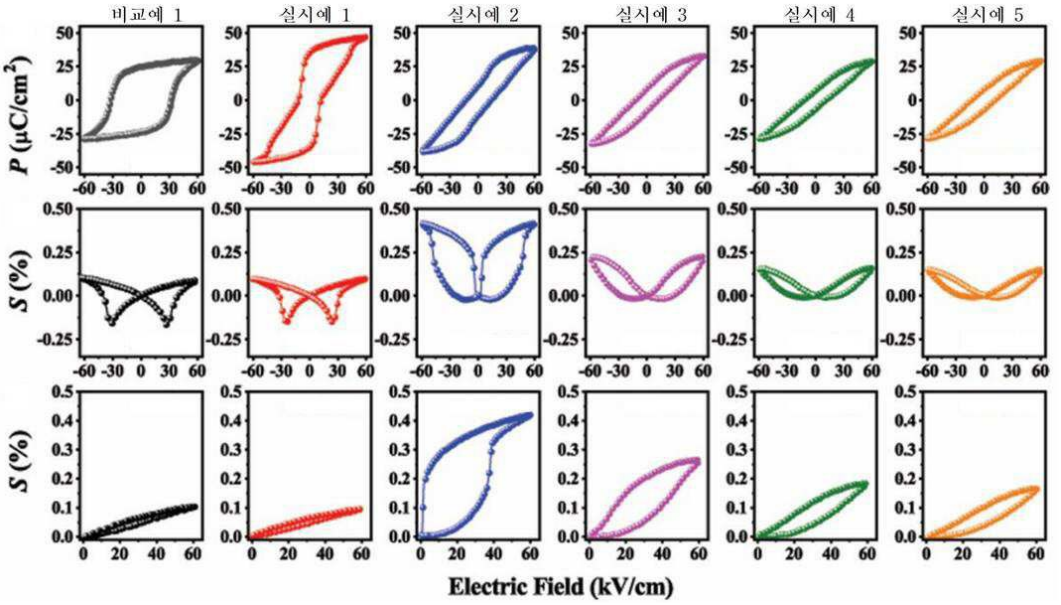
도면4


Phase Fraction (%)
100
80
60
40
20
0
R3c
P4bm
Pm3̄m
비교예 1
실시예 1
실시예 2
실시예 3
실시예 4
실시예 5

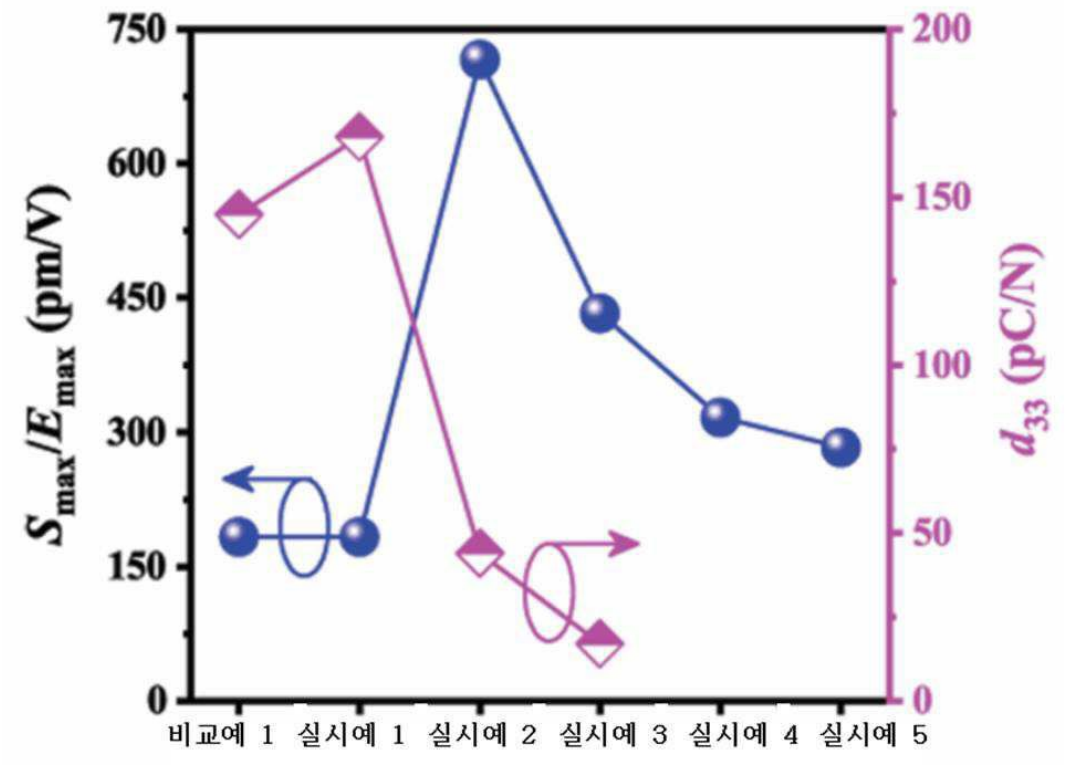
도면5


비교예 1
실시예 1
실시예 2
실시예 3
실시예 4
실시예 5
Permitivity
tanδ
T_{F-R}
1 kHz
10 kHz
100 kHz
Temperature (°C)

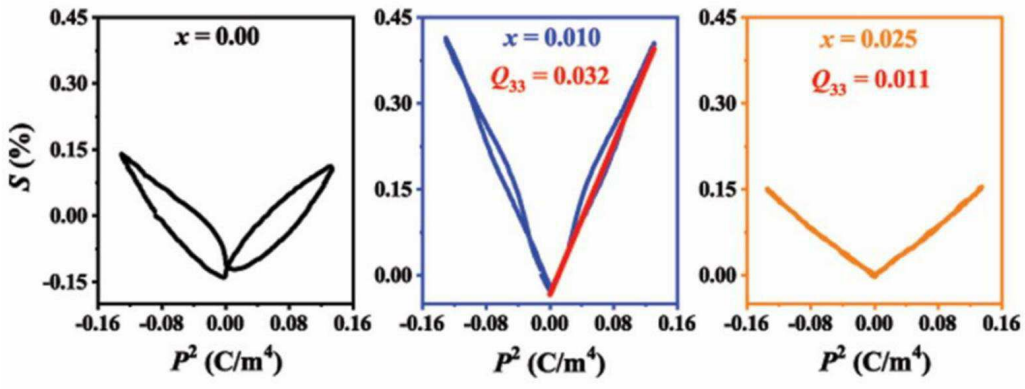
도면6


비교예 1
실시예 1
실시예 2
실시예 3
실시예 4
실시예 5
P (μC/cm²)
S (%)
S (%)
Electric Field (kV/cm)

도면7


750
600
450
300
150
0
200
150
100
50
0
S_{max}/E_{max} (pm/V)
d_{33} (pC/N)
비교예 1
실시예 1
실시예 2
실시예 3
실시예 4
실시예 5

도면8


x = 0.00
x = 0.010
Q_{33} = 0.032
x = 0.025
Q_{33} = 0.011
S (%)
P^2 (C/m^4)
0.45
0.30
0.15
0.00
-0.15
-0.16
-0.08
0.08
0.16