



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0028695
(43) 공개일자 2025년03월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H10N 30/853 (2023.01) H10N 30/097 (2023.01)
H10N 30/20 (2023.01)
(52) CPC특허분류
H10N 30/8536 (2023.02)
H10N 30/097 (2023.02)
(21) 출원번호 10-2023-0109682
(22) 출원일자 2023년08월22일
심사청구일자 2023년08월22일

(71) 출원인
울산대학교 산학협력단
울산광역시 남구 대학로 93(무거동)
(72) 발명자
한형수
울산광역시 남구 옥현로 92-12, 204동 201호 (무거동, 옥현주공2단지아파트)
이재신
울산광역시 울주군 범서읍 장검길 123, 102동 1202호 (문수마을동문굿모닝힐)
(74) 대리인
특허법인태백

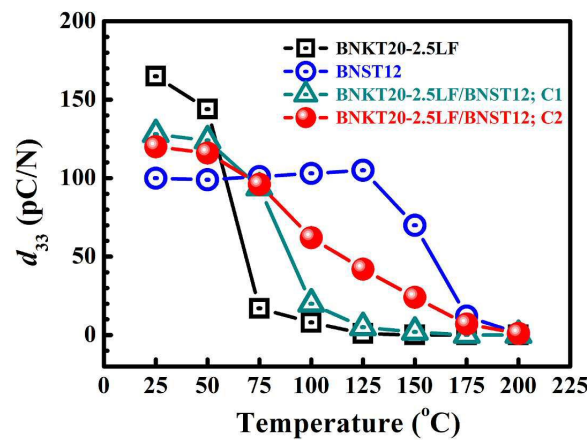
전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 압전 특성의 온도안정성을 향상시키기 위한 무연 압전 세라믹 복합소재 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 압전 특성의 온도안정성을 향상시키기 위한 무연 압전 세라믹 복합소재 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 본 발명에 따른 무연 압전 세라믹/세라믹 복합소재는 기존 PZT계 압전 세라믹을 대체할 수 있는 무연 압전 세라믹 개발에 대한 기대할 수 있다. 두 가지 또는 그 이상의 T_{F-R} 을 가지는 물질을 동시에 안정화 시킬 수 있고 이를 통하여 압전 특성과 온도안정성이 뛰어나다는 장점이 있다.

대표도 - 도5



(52) CPC특허분류

H10N 30/20 (2023.02)

H10N 30/8561 (2024.05)

(72) 발명자

안창원

울산광역시 중구

즈엉 쩡 안

울산광역시 남구 대학로76번길 16-1, 106호 (무거동)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호

1711158616

과제번호

2020R1C1C1007375

부처명

과학기술정보통신부

과제관리(전문)기관명

한국연구재단

연구사업명

개인기초연구(과기정통부)

연구과제명

완화형 강유전체의 내부 응력에 의한 전기적 특성 변화와 상전이 거동 상관관계 규

명

기 여 율

1/1

과제수행기관명

울산대학교

연구기간

2022.03.01 ~ 2023.02.28

명세서

청구범위

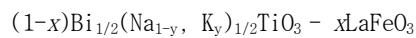
청구항 1

Bi, Na, K, Ti, O를 포함하는 (Bi,Na,K)TiO₃를 모체로 하여, 상기 (Bi,Na,K)TiO₃의 일부가 LaFeO₃로 치환된 것을 특징으로 하는 무연 압전 세라믹 소재.

청구항 2

청구항 1에 있어서, 상기 세라믹 소재는 하기 화학식 1의 조성을 갖는 것을 특징으로 하는 무연 압전 세라믹 소재:

[화학식 1]



상기 화학식 1에 있어서, x 는 0.025이고, y 는 0.18 내지 0.22임.

청구항 3

청구항 1에 있어서, 상기 세라믹 소재는 비에르고딕릴렉서(nonergodic relaxor: NER)이면서 강유전체(Ferroelectrics: FE)이고, FE-완화형강유전체(Relaxor: RE) 상전이 온도(FE to RE phase transition temperature: T_{F-R})는 40 내지 60 °C인 것을 특징으로 하는 무연 압전 세라믹 소재.

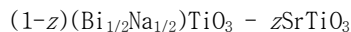
청구항 4

Bi, Na, Ti, O를 포함하는 (Bi,Na)TiO₃를 모체로 하여, 상기 (Bi,Na)TiO₃의 일부가 SrTiO₃로 치환된 것을 특징으로 하는 무연 압전 세라믹 소재.

청구항 5

청구항 4에 있어서, 상기 세라믹 소재는 하기 화학식 2의 조성을 갖는 것을 특징으로 하는 무연 압전 세라믹 소재:

[화학식 2]



상기 화학식 2에 있어서, z 는 0.10 내지 0.15 임.

청구항 6

청구항 4에 있어서, 상기 세라믹 소재는 NER이면서 FE며, T_{F-R} 이 100 내지 150 °C 인 것을 특징으로 하는 무연 압전 세라믹 소재.

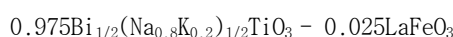
청구항 7

청구항 1의 세라믹 소재 및 청구항 4의 세라믹 소재를 포함하는 무연 압전 세라믹 복합소재.

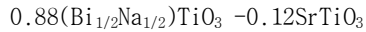
청구항 8

청구항 7에 있어서, 상기 복합소재는 하기 화학식 3 및 화학식 4의 조성을 갖는 것을 특징으로 하는 무연 압전 세라믹 복합소재.

[화학식 3]



[화학식 4]



청구항 9

청구항 8에 있어서, 상기 복합소재는 $T_{\text{F-R}}$ 이 40 내지 150 °C에서 최소 두 개 또는 그 이상의 다른 NER을 광범위하게 형성될 수 있는 무연 압전 세라믹 복합 소재.

청구항 10

청구항 7의 세라믹 복합소재를 포함하는 액추에이터.

청구항 11

Bi, Na, K, La, Fe 및 Ti의 산화물 세라믹 분말을 이용하여 고상반응법으로 합성한 후, 화학식 1의 세라믹 소재를 제조하는 단계(제1단계):

Bi, Na, Sr 및 Ti의 산화물 세라믹 분말을 이용하여 고상반응법으로 합성한 후, 화학식 2의 세라믹 소재를 제조하는 단계(제2단계):

화학식 1의 세라믹 소재와 화학식 2의 세라믹 소재를 혼합하는 단계(제3단계):

상기 혼합된 세라믹 복합소재를 성형하는 단계(제4단계): 및

상기 성형체를 소결하는 단계(제5단계)를 포함하며,

상기 화학식 2의 세라믹 소재는 평균 입자경이 40 내지 90 μm 인 것을 특징으로 하는 무연 압전 세라믹 복합소재의 제조방법.

청구항 12

청구항 11에 있어서, 상기 화학식 1의 세라믹 소재는 상기 화학식 3의 조성을 갖는 것을 특징으로 하는 무연 압전 세라믹 복합소재의 제조방법.

청구항 13

청구항 11에 있어서, 상기 화학식 2의 세라믹 소재는 상기 화학식 4의 조성을 갖는 것을 특징으로 하는 무연 압전 세라믹 복합소재의 제조방법.

청구항 14

청구항 11에 있어서, 상기 제1단계 또는 제2단계는, 상기 산화물 세라믹분말을 습식 혼합하는 단계:

상기 습식 혼합된 혼합물을 건조시킨 후 700 내지 1000 °C에서 1 내지 4시간 동안 하소시켜 고상화확반응을 일으키는 단계: 및

상기 하소된 세라믹 분말을 습식 분쇄하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 무연 압전 세라믹 복합소재의 제조방법.

청구항 15

청구항 11에 있어서, 상기 제4단계는, 상기 세라믹 복합소재를 80 내지 120 MPa 압력으로 성형하는 것을 특징으로 하는 무연 압전 세라믹 복합소재의 제조방법.

청구항 16

청구항 11에 있어서, 상기 제5단계는, 상기 성형된 세라믹 복합소재를 전기로에서 1150 내지 1200 °C에서 1 내지 4시간 동안 소결하는 것을 특징으로 하는 무연 압전 세라믹 복합소재의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 무연 압전 세라믹/세라믹 복합소재 조성물 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 $(1-x)\text{Bi}_{1/2}(\text{Na}_{1-y}, \text{K}_y)_{1/2}\text{TiO}_3 - x\text{LaFeO}_3$ 또는 $(1-z)(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3 - z\text{SrTiO}_3$ 의 조성을 갖는 무연 압전 세라믹/세라믹 복합소재 조성물 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 압전 세라믹은 전자산업 분야에 다양하게 활용되고 있다. $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ (PZT)계 유연 압전 세라믹 소재는 압전특성이 매우 우수하고 제조 공정기술이 잘 알려져 있어서 여러 가지 센서 및 액추에이터로 많이 사용되고 있다. 그러나 PZT 계와 같은 유연 압전 세라믹은 납이 중량비로 50% 이상을 함유하고 있어서 인체 및 환경에 문제가 될 수 있는 우려가 있다. 이러한 이유로 무연 압전 세라믹에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

[0003] 무연 압전 세라믹은 Bi계, 알칼리계, BaTiO_3 (BT)계 세라믹이 대표적이다. 특히, Bi계 무연 압전세라믹스인 $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ (BNT)는 1960년 Smolenskii 등이 발견한 이후, 320 °C의 높은 큐리 온도(T_c), 38 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 와 같이 상대적으로 높은 잔류 분극(P_r)과 외부 전기장 인가 시 나타나는 높은 유기 변형 특성으로 인해 PZT계 압전 세라믹 소재를 대체할 수 있는 무연 압전 세라믹으로 주목받고 있다.

[0004] 그러나, BNT기반의 압전 세라믹은 높은 유전 손실과 7 kV/mm 이상의 큰 항전계(E_c)로 인해 효과적인 분극이 어렵다. 이와 같은 문제를 해결하기 위해 화학적인 변형에 의한 조성상경계(morphotropic phase boundary: MPB) 형성을 이용하여 전기 기계적 특성을 향상시키는 방법이 있다. 이러한 일환으로 BNT에 BT를 고용한 BNT-BT계 또는 $\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2}\text{TiO}_3$ (BKT)를 고용한 BNKT계 무연 압전 세라믹이 개발되었다. 특히, 이들 BNT계 고용체들은 불순물 도핑 또는 제 3의 ABO_3 를 고용 시 강유전체(FE) 또는 비에르고딕틸렉서(NER)에서 완화형 강유전체(RE)로 상전이가 유도되며, 이때 상전이 경계에서 높은 압전 특성을 기대할 수 있다. 하지만 이렇게 향상된 압전 특성에도 강유전체-완화형강유전체 상전이 온도(T_{F-R}) 또는 탈분극 온도 (Depolarization temperature: T_d)가 상온보다 약간 높은 온도에 형성되어 있어서 응용소자를 기반에 두고 온도안정성 측면에서 기존 PZT계 압전 세라믹과 비교시 경쟁력이 뒤처지고 있다.

[0005] 따라서, 본 발명에서는 앞서 설명한 방법들의 문제점을 해결할 수 있는 새로운 방법으로 비교적 넓은 온도 범위에서 안정적인 압전 특성을 기대할 수 있는 무연 압전 세라믹/세라믹 복합소재 조성물 및 이의 제조방법을 제공하고자 한다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 제10-2022-0119224호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 압전 특성이 우수하고 최고 두 개 이상의 다른 비에르고딕틸렉서(NER)를 40 내지 150 °C에서 광범위하게 형성할 수 있는 특징을 가진 무연 압전 세라믹/세라믹 복합소재와 이의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0008] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 Bi, Na, K, Ti, O를 포함하는 $(\text{Bi}, \text{Na}, \text{K})\text{TiO}_3$ 를 모체로 하여, 상기 $(\text{Bi}, \text{Na}, \text{K})\text{TiO}_3$ 의 일부가 LaFeO_3 로 치환된 것을 특징으로 하는 무연 압전 세라믹 소재를 제공한다.

[0009] 또한, 본 발명은 Bi, Na, Ti, O를 포함하는 $(\text{Bi}, \text{Na})\text{TiO}_3$ 를 모체로 하여, 상기 $(\text{Bi}, \text{Na})\text{TiO}_3$ 의 일부가 SrTiO_3 로

치환된 것을 특징으로 하는 무연 압전 세라믹 소재를 제공한다.

[0010] 또한, 본 발명은 상기 세라믹 복합소재를 포함하는 액추에이터를 제공한다.

[0011] 또한, 본 발명은 Bi, Na, K, La, Fe 및 Ti의 산화물 세라믹 분말을 이용하여 고상반응법으로 합성한 후, 화학식 1의 세라믹 소재를 제조하는 단계(제1단계): Bi, Na, Sr 및 Ti의 산화물 세라믹 분말을 이용하여 고상반응법으로 합성한 후, 화학식 2의 세라믹 소재를 제조하는 단계(제2단계): 화학식 1의 세라믹 소재와 화학식 2의 세라믹 소재를 혼합하는 단계(제3단계): 상기 혼합된 세라믹 복합소재를 성형하는 단계(제4단계): 및 상기 성형체를 소결하는 단계(제5단계)를 포함하며, 상기 화학식 2의 세라믹 소재는 평균 입자경이 40 내지 90 μm 인 것을 특징으로 하는 무연 압전 세라믹 복합소재의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0012] 본 발명에 따른 무연 압전 세라믹/세라믹 복합소재는, 기존 $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ (PZT)계 압전 세라믹을 대체할 수 있는 무연 압전 세라믹 개발에 대한 기대할 수 있다. 두 가지 또는 그 이상의 $T_{\text{F-R}}$ 을 가지는 물질을 동시에 안정화시킬 수 있고 이를 통하여 압전 특성과 온도안정성이 뛰어나다는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

[0013] 도 1은 본 발명에 따른 실시예의 성분분석 결과 이미지이다.

도 2는 본 발명에 따른 실시예의 양극 전계유기 변형률 그래프이다.

도 3은 본 발명에 따른 실시예의 분극 전, 후의 온도 및 주파수 변화에 따른 유전율 특성을 나타낸 그래프이다.

도 4는 본 발명에 따른 실시예의 분극 전, 후의 온도변화에 따른 1 kHz 주파수에서의 유전율 변화 비교한 그래프이다.

도 5는 본 발명에 따른 실시예의 압전 특성의 온도의존성 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0014] 이하에서는 본 발명은 구체적으로 설명한다.

[0015] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 Bi, Na, K, Ti, O를 포함하는 $(\text{Bi},\text{Na},\text{K})\text{TiO}_3$ 를 모체로 하여, 상기 $(\text{Bi},\text{Na},\text{K})\text{TiO}_3$ 의 일부가 LaFeO_3 로 치환될 수 있는 무연 압전 세라믹 소재를 제공한다.

[0016] 상기 세라믹 소재는 하기 화학식 1의 조성을 갖는 것일 수 있다:

[화학식 1]

[0018] $(1-x)\text{Bi}_{1/2}(\text{Na}_{1-y}, \text{K}_y)_{1/2}\text{TiO}_3 - x\text{LaFeO}_3$

[0019] 상기 화학식 1에 있어서, x 는 0.025이고, y 는 0.18 내지 0.22임.

[0020] 상기 세라믹 소재는 비에르고딕릴랙서(nonergodic relaxor: NER)이면서 강유전체(Ferroelectrics: FE)이고, FE-완화형강유전체(Relaxor: RE) 상전이 온도(FE to RE phase transition temperature: $T_{\text{F-R}}$)는 약 40 내지 60 $^{\circ}\text{C}$ 일 수 있다. 이때, 상기 $T_{\text{F-R}}$ 가 40 $^{\circ}\text{C}$ 미만일 경우, NER 또는 FE 상이 유지가 되지 않고, $T_{\text{F-R}}$ 가 60 $^{\circ}\text{C}$ 초과할 경우, 압전특성이 낮은 문제가 야기될 수 있다.

[0021] 또한, 본 발명은 Bi, Na, Ti, O를 포함하는 $(\text{Bi},\text{Na})\text{TiO}_3$ 를 모체로 하여, 상기 $(\text{Bi},\text{Na})\text{TiO}_3$ 의 일부가 SrTiO_3 로 치환될 수 있는 무연 압전 세라믹 소재를 제공한다.

[0022] 상기 세라믹 소재는 하기 화학식 2의 조성을 갖는 것일 수 있다:

[화학식 2]

[0024] $(1-z)(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3 - z\text{SrTiO}_3$

[0025] 상기 화학식 2에 있어서, z 는 0.10 내지 0.15 임.

- [0026] 상기 세라믹 소재는 NER이면서 FE며, T_{F-R} 이 약 100 내지 150 °C일 수 있다. 상기 T_{F-R} 가 100 °C 미만일 경우, NER 또는 FE 상이 유지되지 못할 수 있다. 상기 T_{F-R} 가 150 °C 초과할 경우, 화학식 1의 조성의 T_{F-R} 과 온도 범위와 너무 큰 차이 발생으로 인한 낮은 온도안정성을 야기할 수 있다.
- [0027] 또한, 상기 세라믹 소재는 바람직하게는 하기 화학식 3 및 화학식 4의 조성을 갖는 것일 수 있다:
- [0028] [화학식 3]
- [0029] $0.975\text{Bi}_{1/2}(\text{Na}_{0.8}\text{K}_{0.2})_{1/2}\text{TiO}_3 - 0.025\text{LaFeO}_3$
- [0030] [화학식 4]
- [0031] $0.88(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3 - 0.12\text{SrTiO}_3$
- [0032] 또한, 본 발명은 화학식 1의 조성을 갖는 세라믹 소재 및 화학식 2의 조성을 갖는 세라믹 소재를 포함하는 무연 압전 세라믹 복합소재를 제공한다.
- [0033] 상기 복합소재는 화학식 3 및 화학식 4의 조성을 갖는 것일 수 있다.
- [0034] 상기 복합소재는 T_{F-R} 이 약 40 내지 150 °C에서 최소 두 개 또는 그 이상의 다른 NER을 광범위하게 형성될 수 있다.
- [0035] 또한, 본 발명은 상기 세라믹 복합소재를 포함하는 액추에이터를 제공한다.
- [0036] 또한, 본 발명은 Bi, Na, K, La, Fe 및 Ti의 산화물 세라믹 분말을 이용하여 고상반응법으로 합성한 후, 화학식 1의 세라믹 소재를 제조하는 단계(제1단계); Bi, Na, Sr 및 Ti의 산화물 세라믹 분말을 이용하여 고상반응법으로 합성한 후, 화학식 2의 세라믹 소재를 제조하는 단계(제2단계); 화학식 1의 세라믹 소재와 화학식 2의 세라믹 소재를 혼합하는 단계(제3단계); 상기 혼합된 세라믹 복합소재를 성형하는 단계(제4단계); 및 상기 성형체를 소결하는 단계(제5단계);를 포함하며, 상기 화학식 2의 세라믹 소재는 평균 입자경이 약 40 내지 90 μm 인 것을 특징으로 하는 무연 압전 세라믹 복합소재의 제조방법을 제공한다.
- [0037] 상기 화학식 1의 세라믹 소재는 상기 화학식 3의 조성을 갖는 것일 수 있다.
- [0038] 상기 화학식 2의 세라믹 소재는 상기 화학식 4의 조성을 갖는 것일 수 있다.
- [0039] 상기 제1단계 또는 제2단계는, 상기 산화물 세라믹 분말을 습식 혼합하는 단계; 상기 습식 혼합된 혼합물을 건조시킨 후 약 700 내지 1000 °C에서 1 내지 4시간 동안 하소시켜 고상화학반응을 일으키는 단계; 및 상기 하소된 세라믹 분말을 습식 분쇄하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0040] 상기 제4단계는, 상기 세라믹 복합소재를 약 80 내지 120 MPa 압력으로 성형할 수 있다.
- [0041] 상기 제5단계는, 상기 성형된 세라믹 복합소재를 전기로에서 약 1150 내지 1200 °C에서 1 내지 4시간 동안 소결할 수 있다.
- [0043] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 본 발명에 따른 무연 압전 세라믹 복합소재의 압전특성은 약 120 pC/N이고, T_{F-R} 은 약 133 °C인 특성을 나타낼 수 있다.
- [0045] 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.
- [0047] <실시예 1> 무연 압전 세라믹 소재 제조
- [0048] K_2CO_3 , Na_2CO_3 , SrCO_3 , TiO_2 , La_2CO_3 , Fe_2O_3 의 세라믹 분말을 사용하여 상기 화학식 1의 x는 0.025, y는 0.20이 될 수 있도록 평량하고 볼밀링방법으로 24시간 습식 혼합하였다. 반죽상태의 혼합물을 건조시킨 다음 고상 화학반

응을 일으키기 위하여 분말을 약 850 °C에서 2 시간 동안 하소하였다. 하소된 세라믹 조성물을 습식 분쇄하고 조립한 다음, 프레스를 이용하여 압축 성형법으로 성형하였다. 상기 성형체를 전기로에서 약 1150 내지 1200 °C에서 2 시간동안 소결하여 무연 압전 세라믹 소재(이하 'BNKT20-2.5LF')를 제조하였다.

[0050] <실시예 2> 무연 압전 세라믹 소재 제조

[0051] 상기 실시예 1에서 K_2CO_3 , Na_2CO_3 , $SrCO_3$, TiO_2 , La_2CO_3 , Fe_2O_3 의 세라믹 분말을 사용하여 상기 화학식 2의 z 는 0.12가 될 수 있도록 평량하는 것 이외에 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 무연 압전 세라믹 소재(이하 'BNST12')를 제조하였다.

[0053] <실시예 3> 무연 압전 세라믹/세라믹 복합소재 제조

[0054] 상기 실시예 1 및 실시예 2 에서 제조한 세라믹 소재를 하소 분말 상태로 혼합하였다. 상기 혼합된 분말을 직경이 약 12 mm인 금형을 사용하여 약 100 MPa의 압력으로 성형하였다. 상기 성형체를 전기로에서 약 1150 내지 1200 °C에서 2 시간동안 소결하여 무연 압전 세라믹/세라믹 복합소재(이하 'C1')를 제조하였다.

[0056] <실시예 4> 무연 압전 세라믹/세라믹 복합소재 제조

[0057] 상기 실시예 2에서 제조한 분말 중 입도 약 40 내지 90 μm 크기를 가진 분말을 선별하여 혼합한 것 이외에는 실시예 3과 동일한 방법으로 무연 압전 세라믹/세라믹 복합소재(이하 'C2')를 제조하였다.

[0059] <실험예 1> 세라믹/세라믹 복합소재의 물성 평가

[0060] 도 1에서는 본 발명에 따른 실시예의 Sr 또는 K 원소 분포를 확인하기 위하여 전자현미경을 활용하여 성분분석을 수행하였다. 분극하기 위해 두께를 약 1.0 mm가 되도록 가공한 다음 양면에 인쇄 도포법으로 은전극을 바르고 소분하여 전극을 형성시켰다. 도 1(a)는 BNKT20-2.5LF, 도 1(b)는 C1, 도 1(c)는 C2, 도 1(d)는 BNST12이다. C1은 Sr 과 K 원소가 균질하게 분포하고 있는 것을 확인하였다. 0-0 형태로 제작한 C1의 경우, BNKT20-2.5LF와 BNST12로 구성된 단일 고용체를 형성함을 확인하였다. C2는 K 원소는 광범위하게 분포하고 있으나, Sr 원소는 아일랜드 형태로 국부적으로 분포하였다. 이는, 약 40 내지 90 μm 의 입도를 가진 BNST12의 세라믹을 사용했기 때문이다. 두 가지 다른 상전이 온도를 가지는 물질이 동시에 하나의 복합소재에서 안정화 되는 것을 확인하였다.

[0061] 도 2는 본 발명에 따른 실시예의 양극 전계유기 변형률 그래프이다. 양극성 변형 특성은 신호 발생기, 고전압 증폭기, 선형 가변 변위 변환기와 오실리스코프를 이용하여 측정하였다. 도 2(a)는 BNKT20-2.5LF, 도 2(b)는 C1, 도 2(c)는 C2, 도 2(d)는 BNST12이다.

[0062] 도 3은 본 발명에 따른 실시예의 분극 전, 후의 온도 및 주파수 변화에 따른 유전율 특정 그래프이다. 유전율과 유전손실은 HP impedance Analyzer HP4194A를 이용하여 측정하였다. 도 3(a)는 BNKT20-2.5LF, 도 3(b)는 C1, 도 3(c)는 C2, 도 3(d)는 BNST12이다.

[0063] 도 4는 본 발명에 따른 실시예의 분극 전, 후의 온도변화에 따른 1kHz 주파수에서의 유전율 그래프이다. 온도 및 주파수 변화에 따른 유전율 및 유전손실은 LCR meter와 High temperature electronic prober system을 이용하여 분극 전, 후로 약 25 내지 350 °C까지 온도영역에서 측정하였다. 도 4(a)는 BNKT20-2.5LF, 도 4(b)는 C1, 도 4(c)는 C2, 도 4(d)는 BNST12이다.

[0064] 도 3 내지 4를 통하여 분극 전, 후 유전율 특성을 비교하여, 본 발명에 따른 실시예의 T_{F-R} 에 해당하는 온도에서 분극 전, 후의 유전율 특성의 차이를 확인하였다. C2의 T_{F-R} 은 BNST12의 T_{F-R} 과 같은 약 133 °C에서 관찰되었다. 이러한 결과로부터 C2는 소결공정 진행 시, BNKT20-2.5LF와 BNST12가 성공적으로 동시에 안정화 되는 것을 확인하였다. 이러한 원인은 조대한 입자로 복합소재로 활용한 BNST12 조성이 본 발명에서 제공하는 제조방법 조건에서 불균일성을 유지하고 있기 때문이다. 이러한 이유로 T_{F-R} 이 약 133 °C로 BNST12와 동일한 온도에서 관찰되었고, 도 1에서 제공하는 성분분석 결과도 이러한 결과를 잘 뒷받침한다.

[0065] 도 5에서는 본 발명에 따른 실시예의 온도안정성을 나타내었다. 압전 상수는 시편의 양면에 4 kV/mm의 전계를 30 분 동안 인가하여 분극 후 piezo d_{33}/d_{31} meter를 이용하여 측정하였다. BNKT20-2.5LF의 경우 가장 높은 압전 특성을 나타내고 있으나 낮은 T_{F-R} 로 40 °C 이상의 온도에서 급격하게 저하되는 것을 확인하였다. BNST12는 높은 T_{F-R} 로 150 °C 이상의 온도까지 높은 온도안정성을 나타내었다. 하지만 압전 특성이 낮은 문제가 있다. C1은 BNKT20-2.5LF 및 BNST12 조성의 중간 특성으로서 70 °C의 온도에서 압전 특성이 급격하게 저하되었다. 반면에 C2 복합소재의 경우 BNKT20-2.5LF와 BNST12 조성이 동시에 안정화 되었으므로 70 °C의 온도 약간의 압전 특성 저하가 나타났으나 170 °C 온도까지도 압전 특성이 유지되었다. 따라서, 두 가지 또는 그 이상의 T_{F-R} 을 가지는 물질은 0-3 형태의 세라믹/세라믹 복합소재로 안정시킬 수 있다. 상기 0-3 형태의 세라믹/세라믹 복합소재는 비교적 높은 압전특성과 온도향상성을 기대할 수 있다. 또한, 기존의 PZT와 달리 인체에 해로운 납을 함유하지 않았다.

[0066] 도 2 내지 5의 결과를 표 1에 정리해서 나타내었다. 상기 화학식 1에서는 x는 0.025, y는 0.18 내지 0.22 일 때 강유전체(ferroelectrics: FE) 또는 비에르고딕릴렉서(nonergodic relaxor: NER)상을 형성한다. 이때, 압전 특성을 향상하기 위해서 상전이 온도(FE to RE phase transition temperature: T_{F-R})는 약 40 내지 60 °C에서 형성되는 것이 바람직하며 BNKT20-2.5LF는 약 40 °C에서 T_{F-R} 이 측정되었다. 상기 화학식 2에서는 z는 0.10 내지 0.15에서 FE 또는 NER상을 형성한다. 상기 화학식 2 조성의 세라믹의 경우 T_{F-R} 이 약 100 내지 150 °C에서 형성되는 것이 바람직하며 BNKT20-2.5LF는 약 133 °C에서 측정되었다. BNKT20-2.5LF는 T_{F-R} 가 40 °C에 형성되어 있고, 165 pC/N의 비교적 높은 압전 상수를 가지고 있지만 온도에 민감한 특성을 가지고 있다. BNST12는 T_{F-R} 가 133 °C에 100 pC/N의 비교적 낮은 압전 특성을 가지지만 온도에 둔감하다는 장점이 있다. BNKT20-2.5LF와 BNST12의 장점을 활용하여 압전 상수와 온도안정성이 향상된 무연 압전 세라믹/세라믹 복합소재를 개발하기 위해 BNKT20-2.5LF와 BNST12의 무연 압전 세라믹을 동일 조성으로 혼합 한 C1 및 C2를 제작하였다.

표 1

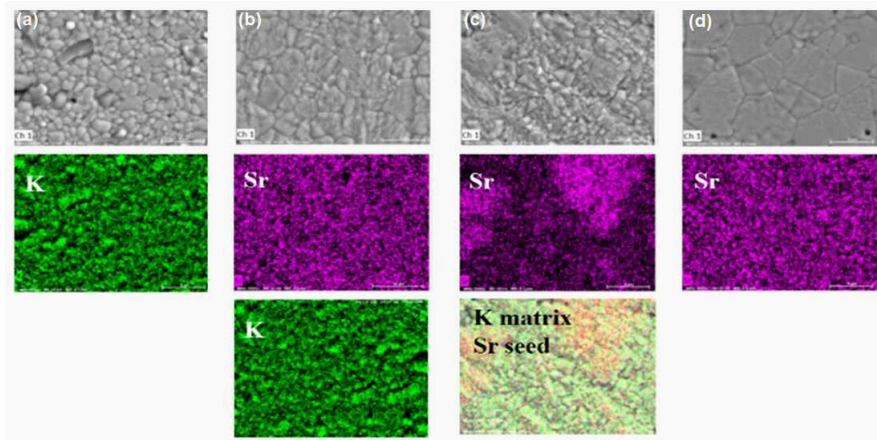
[0068]

	형태	T_{F-R} (°C)	유전율, ϵ_r	유전손실, $\tan \delta$	압전상수, d_{33} (pC/N)
BNKT20-2.5LF	단일	40	1798	0.04	165
BNST12	단일	133	1025	0.03	100
C1	0-0 형태	67	1415	0.04	128
C2	0-3 형태	133	1115	0.04	120

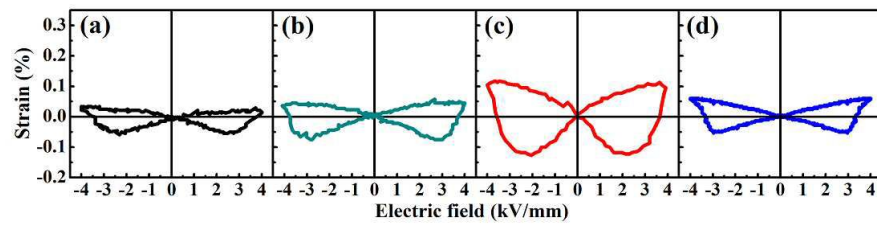
[0070] 이상으로 본 발명 내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서, 이러한 구체적 기술은 단지 바람직한 실시양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백하다. 즉, 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다.

도면

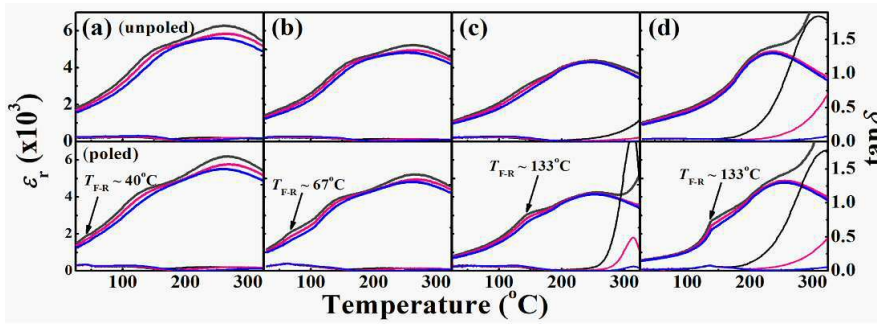
도면1



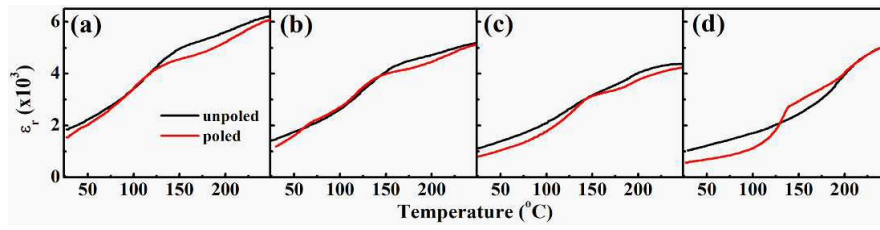
도면2



도면3



도면4



도면5

