



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0106070
(43) 공개일자 2021년08월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01L 41/187 (2006.01) C04B 35/468 (2006.01)
C04B 35/47 (2006.01) C04B 35/475 (2006.01)
C04B 35/64 (2006.01) H01L 41/43 (2013.01)
H01L 41/47 (2013.01)

(52) CPC특허분류

H01L 41/1871 (2013.01)
C04B 35/468 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2020-0020689

(22) 출원일자 2020년02월19일

심사청구일자 2020년02월19일

(71) 출원인

창원대학교 산학협력단

경상남도 창원시 의창구 창원대학로 20(퇴촌동)

(72) 발명자

김명호

경상남도 창원시 성산구 대암로77번길 41 (대방동)

이순일

경상남도 창원시 의창구 사림로158번길 26-17

파즈리 아카람

경상남도 창원시 의창구 사림로100번길 2 1층 102호 (사림동)

(74) 대리인

이두희

전체 청구항 수 : 총 14 항

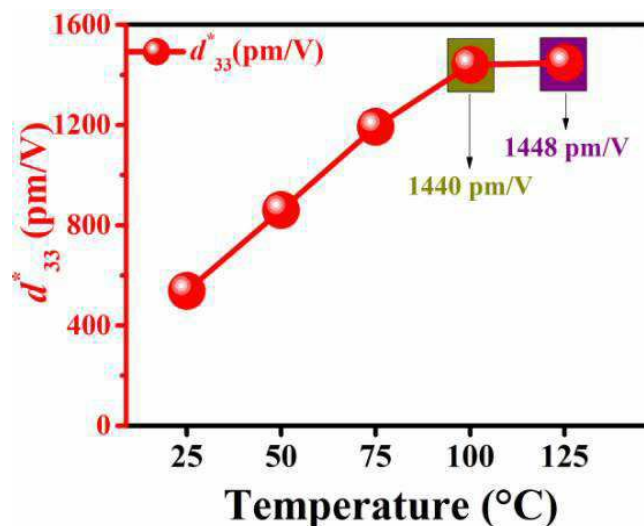
(54) 발명의 명칭 무연 세라믹스 조성물 및 그의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 조성식 $\text{BiFeO}_3\text{-BaTiO}_3\text{-(Bi,Na,K,Sr)TiO}_3$ 로 표현되는 무연 세라믹스 조성물을 개시한다. 상기 무연 세라믹스 조성물은 높은 잔류분극값(P_r)을 유지하면서도 낮은 항전계(E_c) 값을 갖고, 높은 전계인가 유도 변형율과 높은 역압전상수(d_{33}^*) 값을 가지면서도 이들 높은 변형율과 역압전상수값들은 최대 250℃의 고온에서도 우수한 수준으로 유지된다.

따라서, 본 발명에 의한 BF-BT-BNKS 세라믹스 조성은 우수한 압전특성을 가지면서도, 낮은 전계에서 오히려 더 높은 압전특성을 가져 낮은 전압으로도 높은 압전효과를 발휘할 뿐만 아니라 고온에서도 여전히 우수한 압전특성을 유지하므로, 고온 영역에서 사용되는 액추에이터, 센서, 트랜스듀서 및 에너지 하베스팅을 포함한 소자로서의 응용에 유리하며, 특히 액추에이터로서의 응용에 매우 유리하다.

대표도 - 도8b



(52) CPC특허분류

C04B 35/47 (2013.01)

C04B 35/475 (2013.01)

C04B 35/64 (2013.01)

H01L 41/43 (2013.01)

H01L 41/47 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

BiFeO₃와 BaTiO₃ 및 (Bi,Na,K,Sr)TiO₃가 함께 고용체를 이루고 조성식 BiFeO₃-BaTiO₃-(Bi,Na,K,Sr)TiO₃로 표현되는 무연 세라믹스 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서,

조성식 $(1-y)[(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{BaTiO}_3]-y[(\text{BiNa}_{0.84}\text{K}_{0.16})_{0.48}\text{Sr}_{0.04}\text{TiO}_3]$ (이때, $0.3 \leq x \leq 0.4$ 이고, $0 < y < 0.06$ 이다)로 표현되는 무연 세라믹스 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서,

조성식 $(1-y)[(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{BaTiO}_3]-y\text{Bi}_m\text{Na}_n\text{K}_p\text{Sr}_q\text{TiO}_3$ (이때, $0.3 \leq x \leq 0.4$ 및 $0 < y < 0.06$ 이고, $0.44 < m < 0.5$, $0.37 < n < 0.42$, $0.07 < p < 0.08$, $0.01 < q < 0.1$ 이다)로 표현되는 무연 세라믹스 조성물.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중의 어느 한 항에 있어서,

상은 내지 175℃의 온도범위에서 온도가 상승할수록 점차 증가하는 전계인가 유도 변형율을 갖는 무연 세라믹스 조성물.

청구항 5

제1항 내지 제3항 중의 어느 한 항에 있어서,

상은 내지 175℃의 온도범위에서 온도가 상승할수록 점차 증가하는 역압전상수(d_{33}^*) 값을 갖는 무연 세라믹스 조성물.

청구항 6

제1항 내지 제3항 중의 어느 한 항에 있어서,

2.5kV/mm의 인가 전계하에서 5kV/mm의 인가 전계하에서보다 더 높은 역압전상수(d_{33}^*) 값을 갖는 무연 세라믹스 조성물.

청구항 7

제1항 내지 제3항 중의 어느 한 항에 있어서,

100~175℃의 온도범위에서 상온 내지 100℃ 미만의 온도범위에서보다 더 높은 역압전상수(d_{33}^*) 값을 갖는 무연 세라믹스 조성물.

청구항 8

Bi₂O₃, TiO₂, Fe₂O₃, BaCO₃, Na₂CO₃, SrCO₃ 및 K₂CO₃ 원료를 제1분말로서 혼합하고 상기 제1분말을 하소하여 BiFeO₃-BaTiO₃-(Bi,Na,K,Sr)TiO₃ 조성의 제2분말을 합성하는 단계와;

상기 제2분말을 사전 결정된 형상의 벌크로 성형하고 상기 벌크를 열처리하여 소결하는 단계를 포함하는 것을

특징으로 하는 무연 세라믹스 조성물의 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 제1분말은 상기 열처리시 Bi의 증발에 대비하여 과잉의 Bi_2O_3 원료를 함유하는 것을 특징으로 하는 무연 세라믹스 조성물의 제조방법.

청구항 10

제8항에 있어서,

상기 소결하는 단계가 종료된 후 소결체를 켄칭하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 무연 세라믹스 조성물의 제조방법.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 켄칭하는 단계는 상기 소결체를 노냉, 공냉 및 수냉 중의 하나 또는 둘 이상의 조합으로 수행하는 것을 특징으로 하는 무연 세라믹스 조성물의 제조방법.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 노냉은 아르곤 및 질소 가스 분위기 또는 환원 분위기 내에서 수행되는 무연 세라믹스 조성물의 제조방법.

청구항 13

제8항에 있어서,

상기 소결은 1000~1030℃의 온도범위에서 수행되는 무연 세라믹스 조성물의 제조방법.

청구항 14

제8항에 있어서,

상기 소결은 아르곤 및 질소 가스 분위기 또는 환원 분위기 내에서 수행되는 무연 세라믹스 조성물의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 무연(lead-free) 세라믹스 조성물에 관한 것으로, 특히 낮은 인가 전압으로도 높은 압전효과를 발휘할 뿐만 아니라 고온에서도 우수한 압전특성을 갖는 $\text{BiFeO}_3\text{-BaTiO}_3\text{-(Bi,Na,K,Sr)TiO}_3$ 무연 세라믹스 조성물에 관한 것이다.

[0002] 또한, 본 발명은 상기 무연 세라믹스 조성물의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 일반적으로 납(Pb)을 주성분으로 함유하는 $\text{Pb(Zr,Ti)O}_3\text{(PZT)}$ 계 세라믹스는 우수한 압전 및 유전 특성으로 센서, 트랜스듀서, 액추에이터 등의 분야에 널리 사용된다.

[0004] 그러나, 상기 PZT 세라믹스는 원료 제조과정과 소결과정에서의 독성을 띤 PbO의 휘발로 인하여 환경오염은 물론이고 제조된 최종 조성물의 불안전성 및 전기적 특성의 열화가 쉽게 야기된다. 따라서, 최근 전세계적인 친환경 규제에 발맞추어 대신에 납을 함유하지않으면서도 마찬가지로 우수한 압전 및 유전 특성을 갖는 무연(lead-free)계 세라믹스가 활발히 개발되고있다.

[0005] 이러한 무연 세라믹스 후보들 중에서, 특히 $\text{BiFeO}_3\text{(BF)}$ 세라믹스는 높은 큐리온도(Curie temperature(T_c)): 830

℃)와 매우 큰 잔류분극(remanent polarization(P_r): $102 \mu\text{C}/\text{cm}^2$), 그리고 비교적 큰 압전상수(piezoelectric coefficient(d_{33}): $44\text{pC}/\text{N}$) 및 전계인가 유도 변형율(electric field-induced strain: 0.36%)을 가져 크게 주목 받는다.

[0006] 다만, 이러한 BF 세라믹스는 제조과정중에 쉽게 이차상을 형성하여 의도된 특성을 갖는 순수 물질로서 제조하기가 어렵고, 특히 소결과정에서 Bi 이온의 휘발로 인한 산소공공과 Fe^{3+} 이온의 천이가 증가함에 따라 잔류분극 특성이 크게 변동하고 누설전류가 높아져 실용화가 어렵다는 문제가 있다.

[0007] 최근에는 이러한 문제를 해결하기 위하여 PbTiO_3 (PT)나 BaTiO_3 (BT) 조성을 BF 조성에 고용시키거나 BF에서 A자리를 La, Sm, Nd 등의 란탄족으로 치환하는 등의 여러 시도가 이루어지고있다.

[0008] 특히, BaTiO_3 (BT)를 BF에 고용하고 Mn을 도핑한 상기 BiFeO_3 - BaTiO_3 (BF-BT) 세라믹스는 지금껏 알려진 무연계 강유전체 중에서 가장 높은 압전상수(d_{33} : 약 $400\text{pC}/\text{N}$ 이상)를 갖는 BT를 함유함으로써 소위 완화형 강유전체(relaxor ferroelectrics)로서 최대 약 $116\text{pC}/\text{N}$ 의 높은 압전상수(d_{33})를 갖는다고 보고된다. 또한, 상기 BF-BT 세라믹스는 다른 무연 압전 세라믹스보다 비교적 낮은 소성온도로도 상이 골잘 형성되기 때문에 세라믹 공정상의 장점도 갖는다.

[0009] 그러나, 이러한 BF-BT 세라믹스는 BF 자체가 갖는 높은 누설전류로 인하여 상전이 온도보다 약간 낮은 온도에서 전기 비저항이 급격히 줄어드는 등 열악한 전기 비저항 특성을 여전히 가질뿐만 아니라, 높은 항전계(coercive field: E_c) 특성을 가져 낮은 전계에서 분극이 일어나기가 어려워 낮은 인가 전압에서는 압전특성이 열악하므로, 실용화를 위해서는 개선이 요망된다.

선행기술문헌

- [0010] 1. J. Appl. Phys., 108, 074107, 8pp (2010)
- [0011] 2. J. Am. Ceram. Soc., 96 [10] 3163-3168 (2013)
- [0012] 3. Phys. Rev. B, 78, 014401, 10pp (2008)
- [0013] 4. Phys. Rev. B, 77 [1] 014110 (2008).

발명의 내용

해결하려는 과제

[0014] 이에, 본 발명은 낮은 전압의 인가 및/또는 고온의 영역에서도 우수한 압전특성을 구현하는 무연 세라믹스 조성 및 그의 제조방법을 제공하기 위한 것이다.

과제의 해결 수단

[0015] 위 과제를 해결하기 위한 일 측면에 의한 본 발명은 무연 세라믹스 조성물에 관한 것으로, 상기 조성물은 BiFeO_3 와 BaTiO_3 및 $(\text{Bi}, \text{Na}, \text{K}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ 가 함께 고용체를 이루고 조성식 BiFeO_3 - BaTiO_3 -($\text{Bi}, \text{Na}, \text{K}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ 로 표현되는 조성물이다.

[0016] 또한, 선택적으로, 상기 무연 세라믹스 조성물은 조성식 $(1-y)[(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{BaTiO}_3]-y[(\text{BiNa}_{0.84}\text{K}_{0.16})_{0.48}\text{Sr}_{0.04}\text{TiO}_3]$ (이때, $0.3 \leq x \leq 0.4$ 이고, $0 < y < 0.06$ 이다)로 표현되는 조성물로 될 수 있다.

[0017] 또한, 선택적으로, 상기 무연 세라믹스 조성물은 조성식 $(1-y)[(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{BaTiO}_3]-y\text{Bi}_m\text{Na}_n\text{K}_p\text{Sr}_q\text{TiO}_3$ (이때, $0.3 \leq x \leq 0.4$ 및 $0 < y < 0.06$ 이고, $0.44 < m < 0.5$, $0.37 < n < 0.42$, $0.07 < p < 0.08$, $0.01 < q < 0.1$ 이다)로 표현되는 조성물로 될 수 있다.

[0018] 또한, 선택적으로, 상기 무연 세라믹스 조성물은 상온 내지 175°C 의 온도범위에서 온도가 상승할수록 점차 증가하는 전계인가 유도 변형율을 가질 수 있다. 또한, 상기 무연 세라믹스 조성물은 상온 내지 175°C 의 온도범위에서 온도가 상승할수록 점차 증가하는 역압전상수(d_{33}^*) 값을 가질 수 있다. 또한, 상기 무연 세라믹스 조성물은

2.5kV/mm의 인가 전계하에서 5kV/mm의 인가 전계하에서보다 더 높은 역압전상수(d_{33}^*) 값을 가질 수 있다. 또한, 상기 무연 세라믹스 조성물은 100~175℃의 온도범위에서 상온 내지 100℃ 미만의 온도범위에서보다 더 높은 역압전상수(d_{33}^*) 값을 가질 수 있다.

[0019] 또한, 다른 일 측면에 의한 본 발명은 무연 세라믹스 조성물의 제조방법에 관한 것으로, Bi_2O_3 , TiO_2 , Fe_2O_3 , BaCO_3 , Na_2CO_3 , SrCO_3 및 K_2CO_3 원료를 제1분말로서 혼합하고 상기 제1분말을 하소하여 $\text{BiFeO}_3\text{-BaTiO}_3\text{-(Bi,Na,K,Sr)TiO}_3$ 조성의 제2분말을 합성하는 단계와; 상기 제2분말을 사전 결정된 형상의 벌크(bulk)로 성형하고 상기 벌크를 열처리하여 소결하는 단계를 포함한다.

[0020] 또한, 선택적으로, 상기 제1분말은 상기 열처리시 Bi의 증발에 대비하여 과잉의 Bi_2O_3 원료를 함유할 수 있다.

[0021] 또한, 선택적으로, 상기 소결하는 단계가 종료된 후 소결체를 켄칭(quenching)하는 단계를 더 포함할 수 있고, 상기 켄칭하는 단계는 상기 소결체를 노냉, 공냉 및 수냉 중의 하나 또는 둘 이상의 조합으로 수행할 수 있다. 또한, 상기 노냉은 아르곤(Ar) 및 질소(N_2) 가스 분위기 또는 환원 분위기 내에서 수행될 수 있다.

[0022] 또한, 선택적으로, 상기 소결은 1000~1030℃의 온도범위에서 수행될 수 있다. 또한, 상기 소결은 아르곤 및 질소 가스 분위기 또는 환원 분위기 내에서 수행될 수 있다.

발명의 효과

[0023] 본 발명에 의한 BF-BT-BNKS 세라믹스 조성은 높은 잔류분극값(P_r)을 유지하면서도 낮은 항전계(E_c) 값을 갖고, 높은 전계인가 유도 변형율과 높은 역압전상수(d_{33}^*) 값을 가지면서도 이들 높은 변형율과 역압전상수값들은 최대 250℃의 고온에서도 우수한 수준으로 유지된다.

[0024] 따라서, 본 발명에 의한 BF-BT-BNKS 세라믹스 조성은 우수한 압전특성을 가지면서도, 낮은 전계에서 오히려 더 높은 압전특성을 가져 낮은 인가 전압으로도 높은 압전효과를 발휘할 뿐만 아니라 고온에서도 여전히 우수한 압전특성을 유지하므로, 고온 영역에서 사용되는 액츄에이터, 센서, 트랜스듀서 및 에너지 하베스팅을 포함한 소자의 응용에 유리하며, 특히 액츄에이터로서의 응용에 매우 유리하다.

도면의 간단한 설명

[0025] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따라 식 2의 BF-BT-BNKS 세라믹스 조성(이때, $x=0.35$)에서 y의 값("BNKS"로 표기됨)을 0.00, 0.02, 0.04 및 0.06으로 변화시켜가면서 각 조성의 결정구조를 측정한 X선 회절 패턴이다.

도 2a~2d는 도 1의 BF-BT-BNKS 세라믹스 각각의 BNKS 함량의 변화에 따른 미세구조 변화를 보이는 전자현미경 사진으로서, BNKS 함량(y)이 각각 도 2a는 0.00, 도 2b는 0.02, 도 2c는 0.04, 그리고 도 2d는 0.06일 때이다.

도 3의 (a)~(d)는 도 1의 BF-BT-BNKS 세라믹스 각각의 BNKS 함량의 변화에 따라 여러 온도 및 주파수에서의 비유전율(ϵ_r) 및 유전손실($\tan \delta$)의 변화를 나타내는 그래프로서, BNKS 함량(y)이 각각 (a)는 0.00, (b)는 0.02, (c)는 0.04, 그리고 (d)는 0.06일 때이다.

도 4는 도 1의 BF-BT-BNKS 세라믹스 각각의 BNKS 함량의 변화에 따라 상온(RT) 및 여러 인가전계에서의 분극-전기장 이력곡선(P-E hysteresis loop) 변화를 나타내는 그래프이다.

도 5는 도 4에서 특히 BNKS 함량(y)이 0.04인 조성의 본 발명 BF-BT-BNKS 세라믹스의 온도변화에 따른 여러 인가전계에서의 분극-전기장 이력곡선(P-E hysteresis loop) 변화를 나타내는 그래프이다.

도 6a~6b는 도 1의 BF-BT-BNKS 세라믹스 각각의 BNKS 함량의 변화에 따른 그래프로서, 도 6a는 상온(RT) 및 여러 인가전계에서의 전계인가 유도 변형율(electric field-induced strain)의 변화를, 도 6b는 역압전상수(d_{33}^*) 값의 변화를 각각 나타낸다.

도 7a~7b는 도 6a~6b에서 특히 BNKS 함량(y)이 0.04인 본 발명 BF-BT-BNKS 세라믹스의 온도변화에 따른 그래프로서, 도 7a는 최대 5kV/mm의 고전계 범위에서의 전계인가 유도 변형율의 변화를, 도 7b는 역압전상수(d_{33}^*) 값

의 변화를 각각 나타낸다.

도 8a~8b는 도 6a~6b에서 특히 BNKS 함량(y)이 0.04인 본 발명 BF-BT-BNKS 세라믹스의 온도변화에 따른 그래프로서, 도 8a는 최대 2.5kV/mm의 저전계 범위에서의 전계인가 유도 변형율의 변화를, 도 8b는 역압전상수(d_{33}^*) 값의 변화를 각각 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0026] 전술한 $\text{BiFeO}_3\text{-BaTiO}_3(\text{BF-BT})$ 세라믹스는 정방정(tetragonal)의 상을 갖는 $\text{BaTiO}_3(\text{BT})$ 의 함량이 증가함에 따라 그의 결정구조가 점차 능면체정(rhombohedral)에서 의사입방정(pseudo-cubic)으로 변하면서 상경계 영역(morphotropic phase boundary: MPB)에서 우수한 압전특성을 보인다. 그런데, 결정구조가 $\text{BiFeO}_3(\text{BF})$ 는 능면체정 상이고 $\text{BaTiO}_3(\text{BT})$ 는 정방정(tetragonal) 상이므로, 이러한 BF-BT 세라믹스는 완전한 고용체를 형성하기가 어려워 전술했듯이 실용화를 위해 의도된대로의 압전특성을 달성하기가 어렵다.
- [0027] 이에, 본 발명자는 상기 BF-BT 세라믹스 조성에 $(\text{Bi,Na,K,Sr})\text{TiO}_3(\text{BNKS})$ 조성을 함께 고용시키면, 상기 세라믹스 내부 도메인(domain)의 크기 및 배열을 최적화하는 그레인(grain) 입자 크기가 제어되고, 나아가 도메인들의 스위칭에 최적의 정방정 상 및 의사입방정 상 간의 상 분율(phase fraction)을 갖는 상경계 영역(MPB)이 만들어짐을 알아냈다.
- [0028] 이러한 메커니즘에 따라, 본 발명에 의한 위와 같은 BF-BT-BNKS 세라믹스 조성은 후술하듯이 높은 잔류분극값(remanent polarization: P_r)을 유지하면서도 낮아진 항전계(coercive field: E_c) 값을 갖고, 높은 전계인가 유도 변형율(electric field-induced strain)과 높은 역압전상수(d_{33}^*) 값을 가지면서도 이들 높은 변형율과 역압전상수값들은 최대 250℃의 고온에서도 유지된다.
- [0029] 특히, 본 발명에 의한 BF-BT-BNKS 세라믹스 조성은 상온 내지 175℃의 온도범위에서 온도가 상승할수록 점차 증가하는 전계인가 유도 변형율과 역압전상수(d_{33}^*) 값을 보인다.
- [0030] 따라서, 본 발명에 따른 이러한 BF-BT-BNKS 세라믹스 조성은 우수한 압전특성을 가지면서도, 낮은 전압으로도 높은 압전효과를 구현할 뿐만 아니라 고온에서도 여전히 우수한 압전특성을 유지하므로, 실용화에 매우 유리하다.
- [0031] 이러한 본 발명에 따른 BF-BT-BNKS 세라믹스 조성은 완화형 강유전 상전이(ferroelectric-relaxor phase transition)를 보이며 이에 따라 분산성 전이에 따라 피크값이 완만하게 변하고 주파수에 따라 변하는 유전특성을 갖는다.
- [0032] 위와 같은 본 발명에 따른 BF-BT-BNKS 세라믹스 조성은 전술했듯이 하기 조성식 1과 같이 나타내어진다:
- [0033] $\text{BiFeO}_3\text{-BaTiO}_3\text{-(Bi,Na,K,Sr)TiO}_3$ (조성식 1)
- [0034] 또한, 본 발명에 있어서, 바람직한 일 실시양태의 BF-BT-BNKS 세라믹스 조성은 하기 조성식 2로 나타낼 수 있다:
- [0035] $(1-y)[(1-x)\text{BiFeO}_3\text{-xBaTiO}_3]\text{-y}[(\text{BiNa}_{0.84}\text{K}_{0.16})_{0.48}\text{Sr}_{0.04}\text{TiO}_3]$ (조성식 2)
- [0036] (이때, $0.3 \leq x \leq 0.4$ 이고, $0 < y < 0.06$ 이다)
- [0037] 또한, 본 발명에 있어서, 다른 일 실시양태의 BF-BT-BNKS 세라믹스 조성은 하기 조성식 3으로 나타낼 수 있다:
- [0038] $(1-y)[(1-x)\text{BiFeO}_3\text{-xBaTiO}_3]\text{-yBi}_m\text{Na}_n\text{K}_p\text{Sr}_q\text{TiO}_3$ (조성식 3)
- [0039] (이때, $0.3 \leq x \leq 0.4$ 및 $0 < y < 0.06$ 이며, $0.44 < m < 0.5$, $0.37 < n < 0.42$, $0.07 < p < 0.08$, $0.01 < q < 0.1$ 이다)
- [0041] 또한, 본 발명에 있어서, 상기 BF-BT-BNKS 조성은 산화물혼합법으로 제조될 수 있고 이 제조방법은 하기 단계들을 포함한다:-

- [0042] - Bi_2O_3 , TiO_2 , Fe_2O_3 , BaCO_3 , Na_2CO_3 , SrCO_3 및 K_2CO_3 원료를 제1분말로서 혼합하고 상기 제1분말을 하소하여 $\text{BiFeO}_3\text{-BaTiO}_3\text{-(Bi,Na,K,Sr)TiO}_3$ 조성의 제2분말을 합성하는 단계와;
- [0043] - 상기 제2분말을 사전 결정된 형상의 벌크로 성형하고 상기 벌크를 열처리하여 소결하는 단계.
- [0044] 본 발명의 일 실시예에서 상기 하소는 대략 800℃의 온도에서 5시간 동안 수행될 수 있으나 본 발명은 이러한 시간 범위에 한정되지 아니하고 의도하는 바에 따라 임의로 단축 또는 연장될 수 있다.
- [0045] 또한, 본 발명의 일 실시예에서 상기 소결은 대략 1000~1030℃의 온도범위에서 대략 3시간 동안 수행될 수 있으나 본 발명은 이러한 시간 범위에 한정되지 아니하고 의도하는 바에 따라 임의로 단축 또는 연장될 수 있다.
- [0046] 특히, 본 발명의 제조공정은 상기 조성에서 2차상의 형성을 피하고 비스무트(Bi)의 증발을 억제하기 위해 소결 공정 후에 여러 켄칭(quenching) 방법을 제공한다. 즉, 본 발명에 의한 이들 켄칭방법은 노냉(furnace cooling), 공냉(air quenching) 및 수냉(water quenching) 중의 하나 또는 둘 이상의 조합으로 수행될 수 있고, 특히 상기 노냉은 환원 분위기에서 수행됨이 바람직하다. 이러한 켄칭공정을 수행함으로써, BF-BT-BNKS 세라믹스 내에서 Bi-O의 휘발에 따른 격자결함이 낮은 에너지 배열로 이동하는 것을 막고 격자결함을 최소화함으로써 이차상의 생성을 막을 수 있고 최종 제조된 세라믹스의 유전특성을 효과적으로 보전할 수 있다.
- [0047] 이에 따라, 본 발명의 일 실시예에서, 상기 노냉공정은 위와 같이 소결단계가 종료된 세라믹 시편을 그대로 로 내에서 방치하여 상온(또는 실온)까지 자연냉각하는 것을 포함할 수 있다. 특히, 이러한 노냉공정은 아르곤 및 질소 가스 분위기 또는 환원 분위기 내에서 수행하여 유전손실의 증가를 최대한 방지할 수도 있다. 또한, 다른 일 실시예로서 상기 소결 또한 아르곤 및 질소 가스 분위기 또는 환원 분위기 내에서 수행될 수도 있다.
- [0048] 또한, 본 발명의 다른 일 실시예에서, 상기 공냉공정은 위와 같이 소결단계가 종료된 세라믹 시편을 로에서 신속하게 꺼내어 대기 중에서 상온(또는 실온)까지 급냉하는 것을 포함할 수 있다.
- [0049] 또한, 본 발명의 또 다른 일 실시예에서, 상기 수냉공정은 위와 같이 소결단계가 종료된 세라믹 시편을 로에서 신속하게 꺼내어 수중에 침지하거나 및/또는 꺼낸 세라믹 시편에 물을 분사하여 상온(또는 실온)까지 급냉하는 것을 포함할 수 있다.
- [0050] 이하, 본 발명의 실시예와 여러 특성 데이터를 통하여 본 발명을 더 상세히 설명한다. 다만, 본 발명이 하술하는 실시예는 본 발명의 전반적인 이해를 돕기 위하여 제공되는 것이며, 본 발명은 하기 실시예로만 한정되는 것은 아니다.
- [0052] 실시예
- [0053] $y[(\text{BiNa}_{0.84}\text{K}_{0.16})_{0.48}\text{Sr}_{0.04}\text{TiO}_3](\text{BNKST})$ (이때, y 는 0.00, 0.02, 0.04 및 0.06으로 각각 조절됨)로 수정된 $(1-y)[0.65\text{Bi}_{1.05}\text{FeO}_3\text{-}0.35\text{BaTiO}_3](\text{BF-BT})$ 계 조성물을 대기 중에서 급속 냉각을 통해 고상 반응 루트로 제조하였다. 시중의 Bi_2O_3 , TiO_2 , Fe_2O_3 , BaCO_3 , Na_2CO_3 , SrCO_3 및 K_2CO_3 (미국, Sigma-Aldrich사) 화학량론적 원료들을 출발 배치로 사용하였다. 이들 출발 물질을 화학량론 조성식에 따라 칭량하고, 분말 혼합물을 지르코니아 볼을 사용하여 에탄올에서 20시간 동안 볼밀링한 다음, 오븐에서 120℃ 6시간 동안 건조시켰다. 그리고, 건조된 슬러리를 800℃에서 5시간 동안 소성한 후, 6시간 동안 다시 볼밀링하였다. 또한, 열처리 동안의 비스무트의 증발을 대비하여 5mol% 과잉 Bi_2O_3 가 첨가되었다. 그리고, 생성된 분말을 직경 10mm의 디스크로 단축 압축시킨 후, 이 디스크 펠렛을 1000~1030℃에서 3시간 동안 소결하였다. 이어서, 펠렛을 2차상의 형성을 피하고 비스무트의 증발을 억제하기 위해 대기 중에서 실온으로 켄칭시켰다.
- [0054] 이후, 상기 소결된 세라믹 시편은 아르키메데스 원리로서 밀도를 평가하였다. 또한, 소결된 세라믹 시편의 결정 구조는 $\text{CuK}\alpha 1$ X선 회절(X'pert PRO MRD, Philips사)에 의해 결정하였고, 주사전자현미경(6510, JSM사)을 사용하여 열 에칭된 펠렛의 연마 표면의 벌크 미세 구조 및 입자 크기를 조사하였다. 그리고, 소결된 세라믹 시편의 강유전성 및 압전 특성을 조사하기 위해 Ag 페이스트를 펠렛의 양면에 코팅한 후, 실리콘 오일 중에서 세라믹 시편의 강유전체 이력곡선(P-E)을 측정하고(Precision Premier II, Radiant Technology사), 30~500℃ 온도에서 1~100kHz 범위 내의 여러 주파수로 임피던스 측정 시스템(HP4194A, Agilent Technologies사)으로 세라믹 시편의 비유전율(ϵ_r)과 유전손실($\tan \delta$)을 측정하였다. 그리고, 실온~175℃ 범위의 여러 온도에서 각각 1.0Hz 주파

수로 전계인가 유도 변형을 곡선을 측정하였다(aixPSE 시스템, aixACCT system사).

- [0056] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따라 식 2의 BF-BT-BNKS 세라믹스 조성(이때, $x=0.35$)에서 y 의 값("BNKS"로 표기됨)을 0.00, 0.02, 0.04 및 0.06으로 변화시켜가면서 각 조성의 결정구조를 측정한 X선 회절 패턴이다.
- [0057] 도 1을 보면, 본 발명의 실시예에 따른 BF-BT-BNKS 세라믹스는 의사입방정(pseudo-cubic) 상의 결정구조를 가지며, BNKS 함량(즉, 식 2의 y)의 변화에 따른 결정구조의 별다른 변화는 나타나지않는다.
- [0058] 또한, 도 2a~2d는 도 1의 BF-BT-BNKS 세라믹스 각각의 BNKS 함량의 변화에 따른 미세구조 변화를 보이는 전자현미경 사진이다.
- [0059] 도 2a~2d를 보면, 소결체 내의 그레인(grain) 입자 크기는 BNKS 함량이 증가할수록 감소하는 것으로 관찰된다. 이러한 그레인 입자 크기의 감소는 내부 도메인(domain)의 크기 및 배열에 직접적으로 영향을 미친다. 이러한 도메인들의 스위칭 배열에 유리한 크기 감소로 인하여, 도 3의 (a)~(d)에서 볼 수 있듯이 상기 세라믹스는 비유전율(ϵ_r) 값이 감소되지만 유전손실($\tan \delta$)이 감소하고, 아울러 도 4~5에서 볼 수 있듯이 항전계(E_c) 값이 크게 저하됨으로써 상기 세라믹스는 낮은 전압으로도 높은 압전효과가 효과적으로 구현될 수 있다.
- [0060] 도 3의 (a)~(d)는 도 1의 BF-BT-BNKS 세라믹스 각각의 BNKS 함량의 변화에 따라 여러 온도 및 주파수에서의 비유전율(ϵ_r) 및 유전손실($\tan \delta$)의 변화를 나타내는 그래프이다.
- [0061] 도 3의 (a)~(d)를 참조하면, 본 발명 조성에서 BNKS 함량이 증가할수록 비유전율(ϵ_r)이 감소하지만, 유리하게도 유전손실($\tan \delta$)이 저하된다. 또한, 유전상수(ϵ_r)의 피크값이 완만하게 변화하고 주파수의 변화에 따라 피크의 위치가 변화하므로, 본 발명 세라믹스는 강유전체(ferroelectric)에서 릴렉서 강유전체(relaxor ferroelectric)로 변해감이 확인된다. 다만, 본 발명 조성에서 BNKS 함량(y)이 0.06을 초과하는 경우(그래프로 도시되지않음), 이중의 피크가 형성됨이 관찰되는데, 이는 세라믹 내부에 단일 형태의 그레인 입자들이 아닌 코어-셸(core-shell) 형태로 된 이중 구조의 그레인 입자들이 형성되었음을 나타내며, 이렇게 도메인 스위칭이 어려운 입자구조로 인해 압전특성은 저하된다.
- [0062] 도 4는 도 1의 BF-BT-BNKS 세라믹스 각각의 BNKS 함량의 변화에 따라 상온(RT) 및 여러 인가전계에서의 분극-전기장 이력곡선(P-E hysteresis loop) 변화를 나타내는 그래프이다.
- [0063] 도 4를 보면, 본 발명 세라믹스 조성에서 BNKS 함량이 증가할수록 잔류분극(P_r) 값이 점차 증가하다가 BNKS 함량(y)이 0.06인 조성에서 다시 감소한다. 이는 전술했듯이 상기 세라믹스가 강유전성(ferroelectric)에서 완화형 강유전성(relaxor ferroelectric)으로 완전 전이하기때문이다. 특히, BNKS 함량(y)이 0.04인 본 발명 조성은 항전계(E_c) 값이 감소하였음을 보이며, 이는 낮은 전계에서도 쉽게 분극이 많이 일어날 수 있음을 나타내고 이로써 도 6a 및 도 8a에서 볼 수 있듯이 낮은 전계에서 높은 전계인가 유도 변형율을 얻을 수 있다.
- [0064] 도 5는 도 4에서 특히 BNKS 함량(y)이 0.04인 조성의 본 발명 BF-BT-BNKS 세라믹스의 온도변화에 따른 여러 인가전계에서의 분극-전기장 이력곡선(P-E hysteresis loop) 변화를 나타내는 그래프이다.
- [0065] 도 5를 보면, 도 4와 같이 상온에서 최상의 특성을 보인 BNKS 함량(y)이 0.04인 본 발명 BF-BT-BNKS 세라믹스 조성의 경우, 온도가 상승할수록 잔류분극(P_r) 값은 유지하면서도 항전계(E_c) 값이 감소하는 것이 확인된다. 이는 앞서 도 4에 대하여 기술하였듯이 동일한 전계에서 높은 분극에 의한 높은 변형률을 가질 수 있음을 의미하는 것이며, 이는 도 6a 및 도 8a에서도 확인된다. 다만, 125℃를 초과하는 온도에서, 본 발명 BF-BT-BNKS 세라믹스는 결정구조가 입방정(cubic) 상으로 바뀔 수 있는 열 에너지가 가해지기때문에 전계인가 유도 변형율의 증가율은 약간 감소하지만 상기 유도 변형율은 상대적적인 저온에 비해서는 여전히 높은 수준이다.
- [0066] 도 6a~6b는 도 1의 BF-BT-BNKS 세라믹스 각각의 BNKS 함량의 변화에 따른 그래프로써, 도 6a는 상온(RT) 및 여러 인가전계에서의 전계인가 유도 변형율(electric field-induced strain)의 변화를, 도 6b는 상온에서의 역압전상수(d_{33}^*) 값의 변화를 각각 나타낸다.
- [0067] 도 6a를 보면, 동일한 크기의 전계를 인가할 경우, BNKS 함량이 증가할수록 상기 변형률이 증가하다가 BNKS 함량(y)이 0.04에서 최고값을 보인 후 BNKS 함량(y)이 0.06 이상인 조성에서 감소한다. 역시 마찬가지로

경향으로서, 도 6b를 보면, 역압전상수(d_{33}^*) 값 역시 BNKS 함량이 증가할수록 증가하다가 BNKS 함량(y)이 0.04인 조성에서 순수한 BF-BT 조성보다 월등하게 높은 최고값(655pm/V)을 보인 후 BNKS 함량(y)이 0.06 이상에서 감소한다. 이러한 압전특성의 감소는 전술했듯이 세라믹 내부에서 단일형 그레인 입자가 아닌 이중형의 코어-셸 형태의 그레인 입자가 형성됨에 따른 것이다.

[0068] 도 7a~7b는 도 6a~6b에서 특히 BNKS 함량(y)이 0.04인 본 발명 BF-BT-BNKS 세라믹스의 온도변화에 따른 그래프로서, 도 7a는 최대 5kV/mm의 고전계 범위에서의 전계인가 유도 변형율의 변화를, 도 7b는 역압전상수(d_{33}^*) 값의 변화를 각각 나타낸다. 또한, 도 8a~8b는 도 6a~6b에서 특히 BNKS 함량(y)이 0.04인 본 발명 BF-BT-BNKS 세라믹스의 온도변화에 따른 그래프로서, 도 8a는 최대 2.5kV/mm의 저전계 범위에서의 전계인가 유도 변형율의 변화를, 도 8b는 역압전상수(d_{33}^*) 값의 변화를 각각 나타낸다. 즉, 도 7a~7b는 최대 5kV/mm의 고전계 범위에서의 압전특성을, 도 8a~8b는 최대 2.5kV/mm의 저전계 범위에서의 압전특성을 보인다.

[0069] 도 7a~7b를 보면, 앞서 도 5에서 설명했듯이 온도가 상승할수록 변형률과 역압전상수(d_{33}^*) 값이 증가함이 확인되며, 5kV/mm의 고전계에서 역압전상수(d_{33}^*) 값은 100℃에서 최대값 993pm/V을 보였다.

[0070] 또한, 도 8a~8b를 참조하면, 오히려 저전계에서 고전계(도 7a~7b)의 역압전상수(d_{33}^*) 값(993pm/V)보다 더 큰 역압전상수(d_{33}^*) 값(1448pm/V)을 보여 저전계에서 더 나은 압전특성을 가짐이 확인된다. 이는 본 발명의 BF-BT-BNKS 세라믹스가 낮은 전압으로 높은 압전효과를 효과적으로 구현함을 의미하며, 또한 최대 175℃ 범위의 고온에서도 우수한 역압전상수(d_{33}^*) 값을 계속 유지하므로 고온에서의 응용이 가능하다. 또한, 본 발명의 일 실시예에서 상기 BF-BT-BNKS 세라믹스는 더 나아가 최대 250℃ 범위의 고온에서도 양호한 수준의 변형율 및 역압전상수값을 보임이 관찰된다.

[0072] 위와 같이, 본 발명에 의한 BF-BT-BNKS 세라믹스 조성은 세라믹스 내부 그레인 입자의 크기를 도메인의 스위칭 배열을 최적화하도록 감소시키고 나아가 도메인의 스위칭에 유리한 정방정 상 및 의사입방정 간의 상 분율을 갖는 최적의 상경계 영역(MPB)을 형성한다.

[0073] 이에 따라, 본 발명에 의한 BF-BT-BNKS 세라믹스 조성은 높은 잔류분극값(P_r)을 유지하면서도 낮은 항전계(E_c) 값을 갖고, 높은 전계인가 유도 변형율과 높은 역압전상수(d_{33}^*) 값을 가지면서도 이들 높은 변형율과 역압전상수값들은 최대 250℃의 고온에서도 우수한 수준으로 유지된다. 특히, 본 발명에 의한 BF-BT-BNKS 세라믹스 조성은 상온 내지 175℃의 온도범위에서 온도가 상승할수록 점차 증가하는 전계인가 유도 변형율과 역압전상수(d_{33}^*) 값을 보인다.

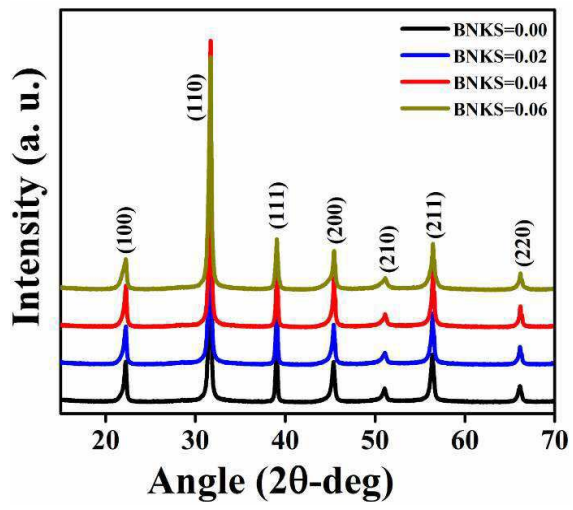
[0074] 따라서, 본 발명에 의한 BF-BT-BNKS 세라믹스 조성은 우수한 압전특성을 가지면서도, 낮은 전계에서 오히려 더 높은 압전특성을 가져 낮은 인가 전압으로도 높은 압전효과를 발휘할 뿐만 아니라 고온에서도 여전히 우수한 압전특성을 유지하므로, 예컨대 고온 영역에서 사용되는 액추에이터, 센서, 트랜스듀서 및 에너지 하베스팅을 포함한 소자로의 응용에 유리하며, 특히 액추에이터로서의 응용에 매우 유리하다.

[0076] 이상, 상술된 본 발명의 구현에 및 실시예에 있어서, 조성분말의 평균입도, 분포 및 비표면적과 같은 분말특성과, 원료의 순도, 불순물 첨가량 및 소결 조건에 따라 통상적인 오차범위 내에서 다소 변동이 있을 수 있음은 해당 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게는 지극히 당연하다.

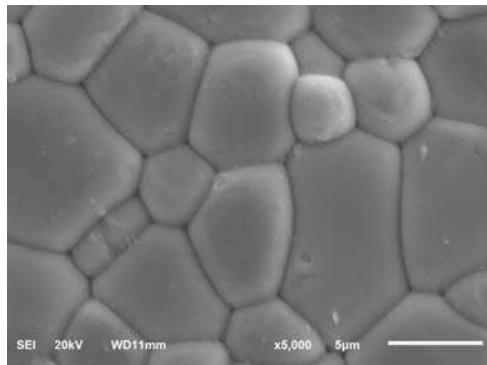
[0077] 아울러 본 발명의 바람직한 구현에 및 실시예는 예시의 목적을 위해 개시된 것이며, 해당 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 누구나 본 발명의 사상과 범위 안에서 다양한 수정, 변경, 부가 등이 가능할 것이고, 이러한 수정, 변경, 부가 등은 특허청구범위에 속하는 것으로 보아야 한다.

도면

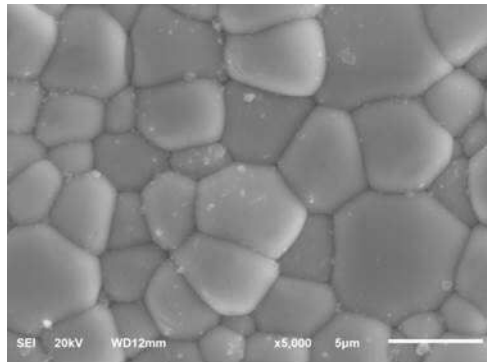
도면1



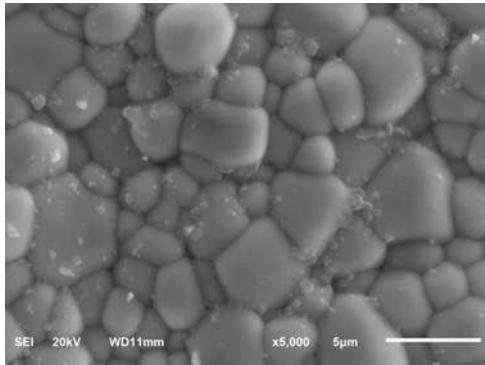
도면2a



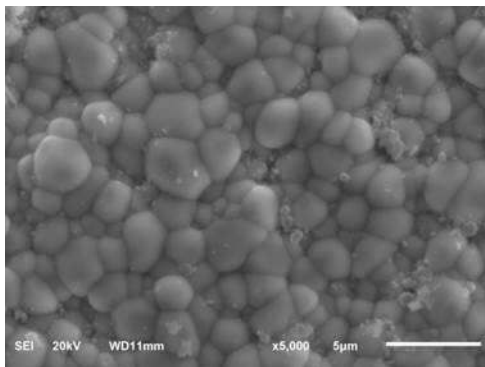
도면2b



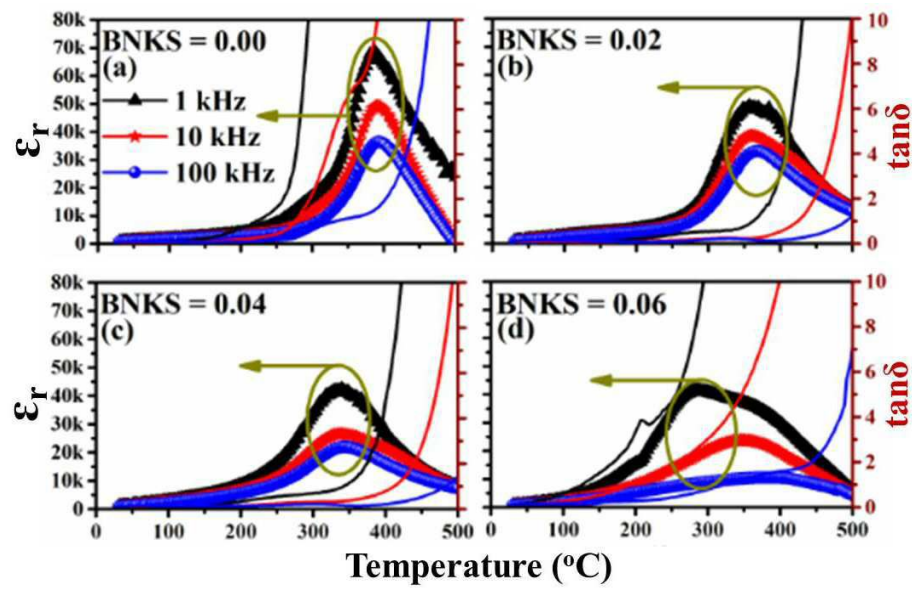
도면2c



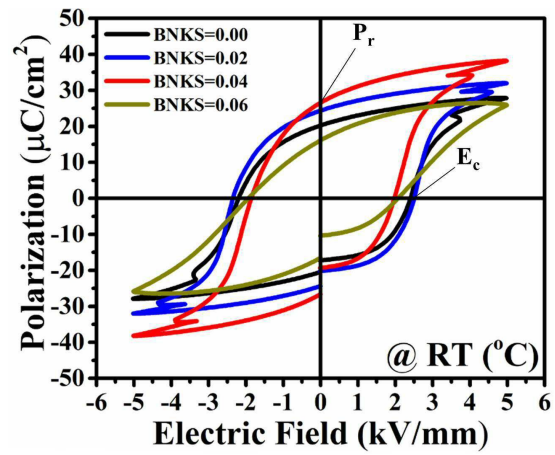
도면2d



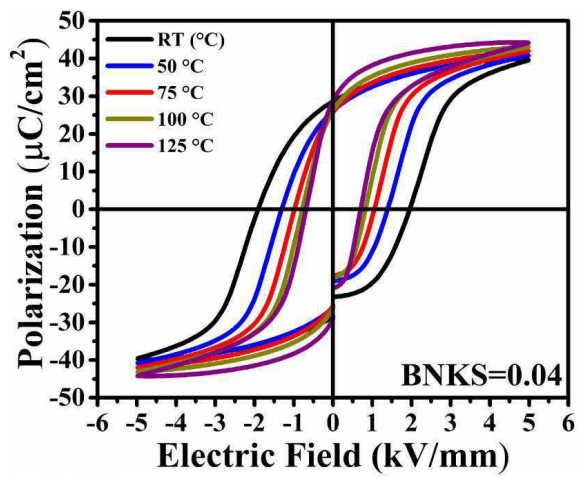
도면3



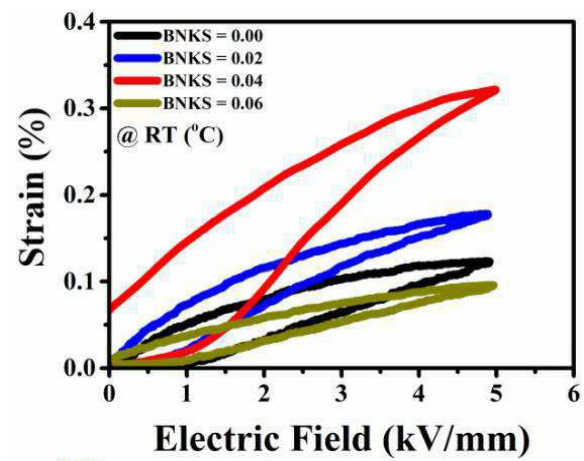
도면4



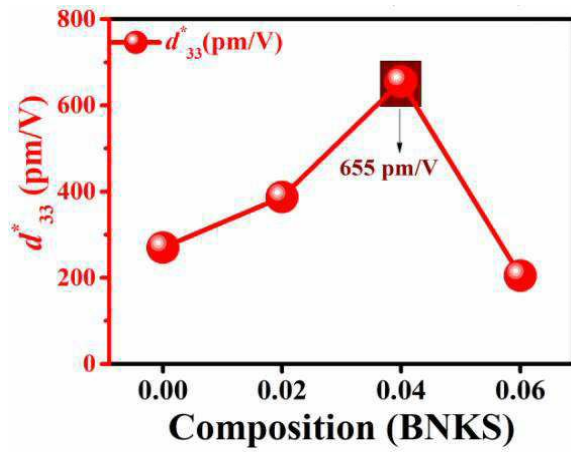
도면5



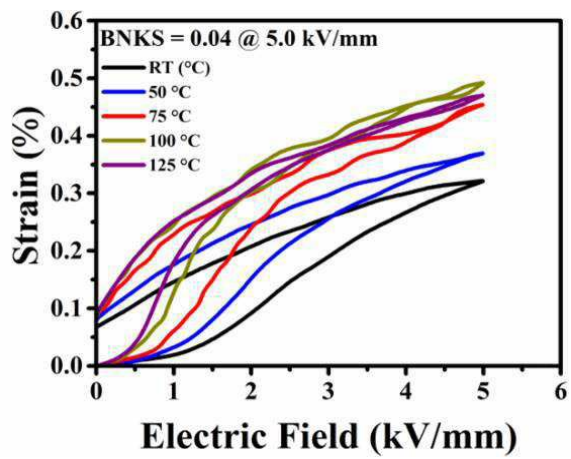
도면6a



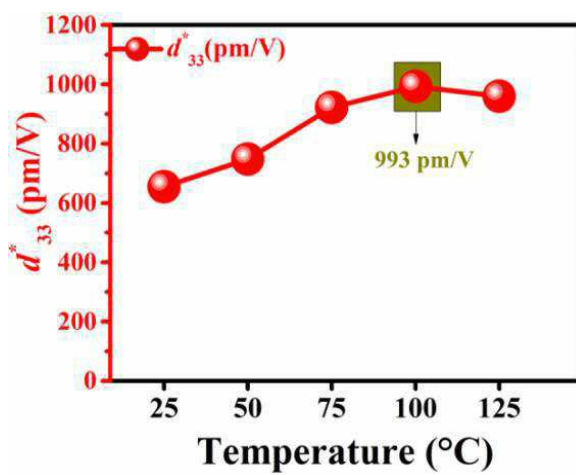
도면6b



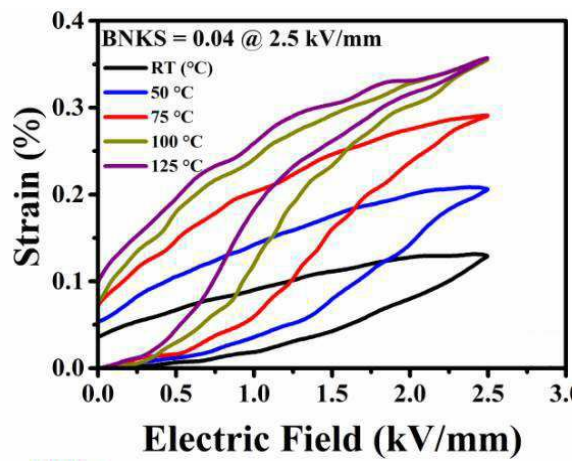
도면7a



도면7b



도면8a



도면8b

