



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년11월11일

(11) 등록번호 10-2729366

(24) 등록일자 2024년11월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H10N 30/09 (2023.01) H10N 30/85 (2023.01)

(52) CPC특허분류

H10N 30/097 (2023.02)

H10N 30/8536 (2023.02)

(21) 출원번호 10-2022-0126311

(22) 출원일자 2022년10월04일

심사청구일자 2022년10월04일

(65) 공개번호 10-2024-0047095

(43) 공개일자 2024년04월12일

(56) 선행기술조사문헌

Chunlong Fei et al., '0.36BiScO₃-0.64PbTiO₃ piezoelectric ceramics for high temperature ultrasonic transducer applications', Journal of Alloys and Compounds, 743, 365-371 (2018.02.02.)*

Yan Chen et al., 'Review of Research on the Rare-Earth Doped Piezoelectric Materials', Front. Mater. 8:679167(2021.07.08.)*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

한국세라믹기술원

경상남도 진주시 소호로 101 (충무공동, 부속건물 세라믹소재종합지원센터)

(72) 발명자

정영훈

경상남도 진주시 초북로 95, 107동 1004호(초전동, 힐스테이트 초전)

이민선

경상남도 진주시 진양호로145번길 25-1, 202호(평거동)

(74) 대리인

남건필, 박종수, 정지향, 차상윤

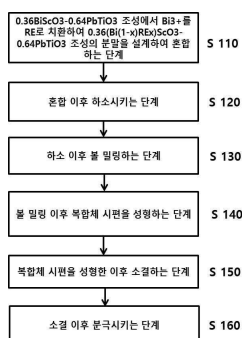
전체 청구항 수 : 총 22 항

심사관 : 안경민

(54) 발명의 명칭 고온용 압전세라믹 조성물 및 이의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 높은 큐리 온도(T_c)를 가짐과 동시에 매우 우수한 압전 특성을 가지는 고온용 압전세라믹 조성물 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명에 따르면, BiScO₃-PbTiO₃ 압전 세라믹에서 Bi³⁺를 희토류 원소(RE)로 치환하여 0.36(Bi_(1-x)RE_x)ScO₃-0.64PbTiO₃ 조성의 분말을 설계하고 x를 0.01 내지 0.05로 제어함으로써 Bi³⁺를 희토류 원소(RE)로 치환하여 압전 특성이 향상됨과 동시에 큐리 온도(T_c)는 크게 떨어지지 않고 유지됨을 확인하였다. 이러한 본 발명에 따른 압전 세라믹은 고온용 액추에이터 또는 트랜스듀서 등에 이용이 가능할 것으로 기대된다.

대표도

(52) CPC특허분류

H10N 30/8548 (2024.05)

H10N 30/8561 (2024.05)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415179053
과제번호	20011014
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국산업기술평가관리원
연구사업명	소재부품기술개발
연구과제명	자동차 디스플레이용 고품질계수 압전 소재 Cu계 전극 활용 대기 분위기 소성 및 적
총 액추에이터 부품 개발	
기 여 율	1/1
과제수행기관명	한국세라믹기술원
연구기간	2020.04.01 ~ 2023.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

삭제

청구항 2

$0.36\text{BiScO}_3-0.64\text{PbTiO}_3$ 조성에서 Bi^{3+} 를 희토류 원소(RE, Rare Earth)로 치환하여 $0.36(\text{Bi}_{(1-x)}\text{RE}_x)\text{ScO}_3-0.64\text{PbTiO}_3$

조성의 분말을 설계하여 혼합하는 단계;

혼합 이후 하소시키는 단계;

하소 이후 불 밀링하는 단계;

불 밀링 이후 세라믹 시편을 성형하는 단계;

세라믹 시편을 성형한 이후 소결하는 단계; 및

소결 이후 분극시키는 단계를 포함하고,

상기 Bi^{3+} 를 Nd^{3+} 로 치환하여 $0.36(\text{Bi}_{(1-x)}\text{Nd}_x)\text{ScO}_3-0.64\text{PbTiO}_3$ 조성의 분말을 설계한 경우,

상기 x는 0.03 내지 0.05이고,

상기 소결 온도는 1200 내지 1250℃이며,

큐리 온도(T_c)가 405℃ 이상인,

압전 특성이 향상된 압전 세라믹의 제조 방법.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 x는 0.04인,

압전 특성이 향상된 압전 세라믹의 제조 방법.

청구항 4

제 2 항에 있어서,

$0.36\text{BiScO}_3-0.64\text{PbTiO}_3$ 조성에서 Bi^{3+} 를 Nd^{3+} 로 치환하여 $0.36(\text{Bi}_{(1-x)}\text{Nd}_x)\text{ScO}_3-0.64\text{PbTiO}_3$ 조성의 분말을 설계하여

혼합하는 단계는,

Bi_2O_3 분말, Nd_2O_3 분말, Sc_2O_3 분말, PbO 분말, TiO_2 분말을 조성식에 맞도록 혼합하여 이루어지는,

압전 특성이 향상된 압전 세라믹의 제조 방법.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 혼합은 24시간 동안 볼 밀링을 통해 혼합되는,
압전 특성이 향상된 압전 세라믹의 제조 방법.

청구항 6

삭제

청구항 7

제 3 항에 있어서,
상기 소결 온도는 1225℃인,
압전 특성이 향상된 압전 세라믹의 제조 방법.

청구항 8

$0.36\text{BiScO}_3-0.64\text{PbTiO}_3$ 조성에서 Bi^{3+} 를 희토류 원소(RE, Rare Earth)로 치환하여 $0.36(\text{Bi}_{(1-x)}\text{RE}_x)\text{ScO}_3-0.64\text{PbTiO}_3$ 조성의 분말을 설계하여 혼합하는 단계;
혼합 이후 하소시키는 단계;
하소 이후 볼 밀링하는 단계;
볼 밀링 이후 세라믹 시편을 성형하는 단계;
세라믹 시편을 성형한 이후 소결하는 단계; 및
소결 이후 분극시키는 단계를 포함하고,
상기 Bi^{3+} 를 Eu^{3+} 로 치환하여 $0.36(\text{Bi}_{(1-x)}\text{Eu}_x)\text{ScO}_3-0.64\text{PbTiO}_3$ 조성의 분말을 설계한 경우,
상기 x는 0.01 내지 0.04이고,
상기 소결 온도는 1200 내지 1250℃이며,
큐리 온도(T_c)가 430℃ 이상인,
압전 특성이 향상된 압전 세라믹의 제조 방법.

청구항 9

제 8 항에 있어서,
상기 x는 0.02인,
압전 특성이 향상된 압전 세라믹의 제조 방법.

청구항 10

제 8 항에 있어서,
 $0.36\text{BiScO}_3-0.64\text{PbTiO}_3$ 조성에서 Bi^{3+} 를 Eu^{3+} 로 치환하여 $0.36(\text{Bi}_{(1-x)}\text{Eu}_x)\text{ScO}_3-0.64\text{PbTiO}_3$ 조성의 분말을 설계하여 혼합하는 단계는,
 Bi_2O_3 분말, Eu_2O_3 분말, Sc_2O_3 분말, PbO 분말, TiO_2 분말을 조성식에 맞도록 혼합하여 이루어지는,

압전 특성이 향상된 압전 세라믹의 제조 방법.

청구항 11

제 10 항에 있어서,
상기 혼합은 24시간 동안 볼 밀링을 통해 혼합되는,
압전 특성이 향상된 압전 세라믹의 제조 방법.

청구항 12

삭제

청구항 13

제 9 항에 있어서,
상기 소결 온도는 1225℃인,
압전 특성이 향상된 압전 세라믹의 제조 방법.

청구항 14

$0.36\text{BiScO}_3-0.64\text{PbTiO}_3$ 조성에서 Bi^{3+} 를 희토류 원소(RE, Rare Earth)로 치환하여 $0.36(\text{Bi}_{(1-x)}\text{RE}_x)\text{ScO}_3-0.64\text{PbTiO}_3$ 조성의 분말을 설계하여 혼합하는 단계;
혼합 이후 하소시키는 단계;
하소 이후 볼 밀링하는 단계;
볼 밀링 이후 세라믹 시편을 성형하는 단계;
세라믹 시편을 성형한 이후 소결하는 단계; 및
소결 이후 분극시키는 단계를 포함하고,
상기 Bi^{3+} 를 Gd^{3+} 로 치환하여 $0.36(\text{Bi}_{(1-x)}\text{Gd}_x)\text{ScO}_3-0.64\text{PbTiO}_3$ 조성의 분말을 설계한 경우,
상기 x 는 0.01 내지 0.03이고,
상기 소결 온도는 1200 내지 1250℃이며,
큐리 온도(T_c)가 450℃ 이상인,
압전 특성이 향상된 압전 세라믹의 제조 방법.

청구항 15

제 14 항에 있어서,
상기 x 는 0.02인,
압전 특성이 향상된 압전 세라믹의 제조 방법.

청구항 16

제 14 항에 있어서,

$0.36\text{BiScO}_3-0.64\text{PbTiO}_3$ 조성에서 Bi^{3+} 를 Gd^{3+} 로 치환하여 $0.36(\text{Bi}_{(1-x)}\text{Gd}_x)\text{ScO}_3-0.64\text{PbTiO}_3$ 조성의 분말을 설계하여 혼합하는 단계는,

Bi_2O_3 분말, Gd_2O_3 분말, Sc_2O_3 분말, PbO 분말, TiO_2 분말을 조성식에 맞도록 혼합하여 이루어지는,

압전 특성이 향상된 압전 세라믹의 제조 방법.

청구항 17

제 16 항에 있어서,

상기 혼합은 24시간 동안 볼 밀링을 통해 혼합되는,

압전 특성이 향상된 압전 세라믹의 제조 방법.

청구항 18

삭제

청구항 19

제 15 항에 있어서,

상기 소결 온도는 1225°C 인,

압전 특성이 향상된 압전 세라믹의 제조 방법.

청구항 20

제2항 내지 제5항, 제7항 내지 제11항, 제13항 내지 제17항, 제19항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 하소하는 단계는 2 내지 4시간 동안 750 내지 800°C 에서 수행되는,

압전 특성이 향상된 압전 세라믹의 제조 방법.

청구항 21

제 20 항에 있어서,

상기 하소하는 단계는 4시간 동안 775°C 에서 수행되는,

압전 특성이 향상된 압전 세라믹의 제조 방법.

청구항 22

제 20 항에 있어서,

하소를 위한 승온 조건은 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 인,

압전 특성이 향상된 압전 세라믹의 제조 방법.

청구항 23

제 20 항에 있어서,
상기 하소 이후 볼 밀링하는 단계는 48시간 동안 수행되는,
압전 특성이 향상된 압전 세라믹의 제조 방법.

청구항 24

제 20 항에 있어서,
상기 소결하는 단계는 580℃ 내지 620℃의 온도에서 2시간 동안 바인더를 휘발시키고 이후 1150℃ 내지 1250℃에서 2 내지 4 시간 동안 소결이 진행되는,
압전 특성이 향상된 압전 세라믹의 제조 방법.

청구항 25

제 20 항에 있어서,
상기 소결하는 단계는 600℃의 온도에서 2시간 동안 바인더를 휘발시키고 이후 1200℃ 내지 1250℃에서 2시간 동안 소결이 진행되는,
압전 특성이 향상된 압전 세라믹의 제조 방법.

청구항 26

제 20 항에 있어서,
상기 분극시키는 단계는 4.5kV/mm의 전계로 90℃의 실리콘 오일에서 10 내지 30분간 분극이 진행되는,
압전 특성이 향상된 압전 세라믹의 제조 방법.

청구항 27

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 높은 큐리 온도(Tc)를 가짐과 동시에 매우 우수한 압전 특성을 가지는 고온용 압전세라믹 조성물 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 본 발명은 높은 큐리 온도(Tc)를 가지며 압전 특성이 향상된 압전 세라믹의 제조 방법에 대한 것이고, 또한 이러한 제조 방법에 의해 제조된 높은 큐리 온도(Tc)를 가지며 압전 특성이 향상된 압전 세라믹을 개시한다.

[0004] 높은 큐리온도를 가지고 있어 고온용 압전세라믹으로 알려져 있는 BiScO₃-PbTiO₃ 압전 세라믹은 고온 압전 세라믹으로 많이 이용되고 있다. 이때 BiScO₃-PbTiO₃ 압전 세라믹의 압전 특성을 더욱 향상시키면서 동시에 큐리 온도가 떨어지지 않는 압전 세라믹은 시장에서 매우 유망할 것이다.

[0005] 본 발명에서는 BiScO₃-PbTiO₃ 압전 세라믹에서 Bi³⁺를 희토류 원소(RE, Rare Earth)로 치환하여 0.36(Bi_(1-x)RE_x)ScO₃-0.64PbTiO₃ 조성의 분말을 설계하여 우수한 압전 특성을 갖는 압전 세라믹 및 이의 제조 방법을 제시하고자 한다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 특허 등록 제 10-2308852호 (2021. 09. 28.)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명은 높은 큐리 온도(Tc)를 가지며 압전 특성이 향상된 압전 세라믹 및 이의 제조 방법을 제공하고자 한다.

[0009] 본 발명에서는 $\text{BiScO}_3\text{-PbTiO}_3$ 압전 세라믹에서 Bi^{3+} 를 희토류 원소(RE)로 치환하여 $0.36(\text{Bi}_{(1-x)}\text{RE}_x)\text{ScO}_3\text{-}0.64\text{PbTiO}_3$ 조성의 분말을 설계하여 우수한 압전 특성을 갖는 압전 세라믹 및 이의 제조 방법을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0011] 본 발명의 일 실시예에 따른 높은 Tc를 가지며 압전 특성이 향상된 압전 세라믹의 제조 방법은, $0.36\text{BiScO}_3\text{-}0.64\text{PbTiO}_3$ 조성에서 Bi^{3+} 를 희토류 원소(RE, Rare Earth)로 치환하여 $0.36(\text{Bi}_{(1-x)}\text{RE}_x)\text{ScO}_3\text{-}0.64\text{PbTiO}_3$ 조성의 분말을 설계하여 혼합하는 단계; 혼합 이후 하소시키는 단계; 하소 이후 불 밀링하는 단계; 불 밀링 이후 세라믹 시편을 성형하는 단계; 세라믹 시편을 성형한 이후 소결하는 단계; 및 소결 이후 분극시키는 단계를 포함하고, 상기 RE는 Nd, Eu, Gd 중 어느 하나이며, 상기 x는 0.01 내지 0.05이다.

[0012] 상기 Bi^{3+} 를 Nd^{3+} 로 치환하여 $0.36(\text{Bi}_{(1-x)}\text{Nd}_x)\text{ScO}_3\text{-}0.64\text{PbTiO}_3$ 조성의 분말을 설계한 경우, 상기 x는 0.03 내지 0.05이고, 큐리 온도(Tc)가 405℃ 이상이다. 바람직하게 상기 x는 0.04일 수 있다.

[0013] $0.36\text{BiScO}_3\text{-}0.64\text{PbTiO}_3$ 조성에서 Bi^{3+} 를 Nd^{3+} 로 치환하여 $0.36(\text{Bi}_{(1-x)}\text{Nd}_x)\text{ScO}_3\text{-}0.64\text{PbTiO}_3$ 조성의 분말을 설계하여 혼합하는 단계는, Bi_2O_3 분말, Nd_2O_3 분말, Sc_2O_3 분말, PbO 분말, TiO_2 분말을 조성식에 맞도록 혼합하여 이루어 진다. 상기 혼합은 24시간 동안 불 밀링을 통해 혼합된다.

[0014] 상기 소결 온도는 1200 내지 1250℃이고, 바람직하게 상기 소결 온도는 1200℃이다.

[0015] 상기 Bi^{3+} 를 Eu^{3+} 로 치환하여 $0.36(\text{Bi}_{(1-x)}\text{Eu}_x)\text{ScO}_3\text{-}0.64\text{PbTiO}_3$ 조성의 분말을 설계한 경우, 상기 x는 0.01 내지 0.04이고, 큐리 온도(Tc)가 430℃ 이상이다. 바람직하게 상기 x는 0.02이다.

[0016] $0.36\text{BiScO}_3\text{-}0.64\text{PbTiO}_3$ 조성에서 Bi^{3+} 를 Eu^{3+} 로 치환하여 $0.36(\text{Bi}_{(1-x)}\text{Eu}_x)\text{ScO}_3\text{-}0.64\text{PbTiO}_3$ 조성의 분말을 설계하여 혼합하는 단계는, Bi_2O_3 분말, Eu_2O_3 분말, Sc_2O_3 분말, PbO 분말, TiO_2 분말을 조성식에 맞도록 혼합하여 이루어 진다. 상기 혼합은 24시간 동안 불 밀링을 통해 혼합된다.

[0017] 상기 소결 온도는 1200 내지 1250℃이고, 바람직하게 상기 소결 온도는 1225℃이다.

[0018] 상기 Bi^{3+} 를 Gd^{3+} 로 치환하여 $0.36(\text{Bi}_{(1-x)}\text{Gd}_x)\text{ScO}_3\text{-}0.64\text{PbTiO}_3$ 조성의 분말을 설계한 경우, 상기 x는 0.01 내지 0.03이고, 큐리 온도(Tc)가 450℃ 이상이다. 바람직하게 상기 x는 0.02이다.

[0019] $0.36\text{BiScO}_3\text{-}0.64\text{PbTiO}_3$ 조성에서 Bi^{3+} 를 Gd^{3+} 로 치환하여 $0.36(\text{Bi}_{(1-x)}\text{Gd}_x)\text{ScO}_3\text{-}0.64\text{PbTiO}_3$ 조성의 분말을 설계하여 혼합하는 단계는, Bi_2O_3 분말, Gd_2O_3 분말, Sc_2O_3 분말, PbO 분말, TiO_2 분말을 조성식에 맞도록 혼합하여 이루어 진다. 상기 혼합은 24시간 동안 불 밀링을 통해 혼합된다.

[0020] 상기 소결 온도는 1200 내지 1250℃이고, 바람직하게 상기 소결 온도는 1225℃이다.

- [0021] 상기 하소하는 단계는 2 내지 4시간 동안 750 내지 800℃에서 수행된다. 바람직하게 상기 하소하는 단계는 4시간 동안 775℃에서 수행된다. 하소를 위한 승온 조건은 5℃/min이다.
- [0022] 상기 하소 이후 불 밀링하는 단계는 48시간 동안 수행된다.
- [0023] 상기 소결하는 단계는 580℃ 내지 620℃의 온도에서 2시간 동안 바인더를 휘발시키고 이후 1150℃ 내지 1250℃에서 2 내지 4 시간 동안 소결이 진행된다. 바람직하게 상기 소결하는 단계는 600℃의 온도에서 2시간 동안 바인더를 휘발시키고 이후 1200℃ 내지 1250℃에서 2시간 동안 소결이 진행된다.
- [0024] 상기 분극시키는 단계는 4.5kV/mm의 전계로 90℃의 실리콘 오일에서 10 내지 30분간 분극이 진행된다.

발명의 효과

- [0026] 본 발명에 따르면, BiScO₃-PbTiO₃ 압전 세라믹에서 Bi³⁺를 희토류 원소(RE)로 치환하여 0.36(Bi_(1-x)RE_x)ScO₃-0.64PbTiO₃ 조성의 분말을 설계하고 x를 0.01 내지 0.05로 제어함으로써 Bi³⁺를 희토류 원소(RE)로 치환하여 압전 특성이 향상됨과 동시에 큐리 온도(Tc)는 크게 떨어지지 않고 유지됨을 확인하였다. 이러한 본 발명에 따른 압전 세라믹은 고온용 액츄에이터 또는 트랜스듀서 등에 이용이 가능할 것으로 기대된다.

도면의 간단한 설명

- [0028] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 높은 Tc를 가지며 압전 특성이 향상된 압전 세라믹의 제조 방법의 순서도를 도시한다.

도 2는 0.36(Bi_(1-x)RE_x)ScO₃-0.64PbTiO₃ 조성의 분말에서 큐리 온도(Tc)를 도시한다.

도 3은 0.36(Bi_(1-x)Nd_x)ScO₃-0.64PbTiO₃ 조성의 분말에서 Nd의 양을 0, 1, 2, 3, 4, 5 mol% 치환하고 소결 온도를 달리하였을 때 Nd 함량 및 소결 온도에 따른 압전 특성 결과를 도시한다.

도 4는 0.36(Bi_(1-x)Eu_x)ScO₃-0.64PbTiO₃ 조성의 분말에서 Eu의 양을 0, 1, 2, 3, 4, 5 mol% 치환하고 소결 온도를 달리하였을 때 Eu 함량 및 소결 온도에 따른 압전 특성 결과를 도시한다.

도 5는 0.36(Bi_(1-x)Gd_x)ScO₃-0.64PbTiO₃ 조성의 분말에서 Gd의 양을 0, 1, 2, 3, 4, 5 mol% 치환하고 소결 온도를 달리하였을 때 Gd 함량 및 소결 온도에 따른 압전 특성 결과를 도시한다.

다양한 실시예들이 이제 도면을 참조하여 설명되며, 전체 도면에서 걸쳐 유사한 도면번호는 유사한 엘리먼트를 나타내기 위해서 사용된다. 설명을 위해 본 명세서에서, 다양한 설명들이 본 발명의 이해를 제공하기 위해서 제시된다. 그러나 이러한 실시예들은 이러한 특정 설명 없이도 실행될 수 있음이 명백하다. 다른 예들에서, 공지된 구조 및 장치들은 실시예들의 설명을 용이하게 하기 위해서 블록 다이어그램 형태로 제시된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0029] 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.

- [0030] 본 출원에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시 예를 설명하기 위해 사용된 것으로서 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, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

- [0031] 본 발명은 높은 큐리 온도(Tc)를 가지며 압전 특성이 향상된 압전 세라믹 및 이의 제조 방법을 개시하고, 본 발명에서는 BiScO₃-PbTiO₃ 압전 세라믹에서 Bi³⁺를 희토류 원소(RE)로 치환하여 0.36(Bi_(1-x)RE_x)ScO₃-0.64PbTiO₃ 조성의 분말을 설계하여 우수한 압전 특성을 갖는 압전 세라믹 및 이의 제조 방법을 제공한다.

- [0032] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 높은 Tc를 가지며 압전 특성이 향상된 압전 세라믹의 제조 방법의 순서도를 도시한다.
- [0033] 본 발명의 일 실시예에 따른 높은 Tc를 가지며 압전 특성이 향상된 압전 세라믹의 제조 방법은, 0.36BiScO₃-0.64PbTiO₃ 조성에서 Bi³⁺를 RE로 치환하여 0.36(Bi_(1-x)RE_x)ScO₃-0.64PbTiO₃ 조성의 분말을 설계하여 혼합하는 단계(S 110); 혼합 이후 하소시키는 단계(S 120); 하소 이후 볼 밀링하는 단계(S 130); 볼 밀링 이후 세라믹 시편을 성형하는 단계(S 140); 세라믹 시편을 성형한 이후 소결하는 단계(S 150); 및 소결 이후 분극시키는 단계(S 160)를 포함한다. 이 경우 RE는 Nd, Eu, Gd 중 어느 하나이며, 상기 x는 0.01 내지 0.05로 제어된다.
- [0034] S 110 단계에서는 0.36BiScO₃-0.64PbTiO₃ 조성에서 Bi³⁺를 RE로 치환하여 0.36(Bi_(1-x)RE_x)ScO₃-0.64PbTiO₃ 조성의 분말을 설계하여 혼합한다. 이는 Bi₂O₃ 분말, RE₂O₃ 분말, Sc₂O₃ 분말, PbO 분말, TiO₂ 분말을 조성식에 맞도록 혼합하여 이루어진다. 분말들은 에탄올과 함께 폴리에틸렌 재질의 병에 주입된 후 다양한 지름 크기를 갖는 지르코니아 볼 미디어를 이용하여 24시간 동안 혼합 분쇄된다. 혼합은 24시간 동안 볼 밀링을 통해 혼합된다. 여기서 RE는 Nd, Eu, Gd 중 어느 하나이다. 뒤에서는 각각의 원소에 따라 설명을 추가적으로 하도록 하겠다.
- [0035] 본 발명에서는 Bi³⁺를 RE³⁺로 치환하는데 둘다 3가 이온이기 때문에 서로 함량적으로 위와 같은 관계에 의해 제어될 수 있으며 Bi³⁺가 줄어들수록 RE³⁺가 들어가게 된다. 본 발명에서는 Bi가 RE로 치환이 되므로 ABO₃ 페로브스카이트 구조가 계속 유지되는 형태를 갖는다.
- [0036] S 120 단계에서는 S 110 단계에서 혼합된 분말을 하소한다. 하소하는 단계는 에탄올을 완전히 건조시키고 알루미늄 도가니에 건조된 분말을 넣고 약 2 내지 4시간 동안 750 내지 800℃에서 수행되며, 하소를 위한 승온 조건은 5℃/min이다. 하소의 최적 조건은 775℃에서 약 4시간 동안 하소를 수행하는 것이다. 이러한 하소 단계를 통해 고상 확산 반응을 이용해 분말을 제조한다.
- [0037] S 130 단계에서는 하소 이후 하소된 분말을 볼 밀링을 수행한다. 하소된 분말을 입도를 작게 하기 위해 으깬 후 분말을 에탄올과 함께 폴리에틸렌 재질의 병에 주입한 뒤 다양한 크기의 지르코니아 볼 미디어를 이용해 볼 밀링을 수행한다. 볼 밀링하는 단계는 48시간 동안 수행된다. 볼 밀링 이후 90℃ 오븐에서 약 12시간 동안 건조시킨다.
- [0038] S 140 단계에서는 볼 밀링 이후 건조 시킨 후 세라믹 시편을 형성한다. 건조된 분말에 바인더를 첨가하고 몰드로 압력을 가해 성형체를 제조한다.
- [0039] S 150 단계에서는 세라믹 시편을 성형한 이후 소결을 진행한다. 소결하는 단계는 580℃ 내지 620℃의 온도에서 2시간 동안 바인더를 휘발시키고 이후 1150℃ 내지 1250℃에서 2 내지 4 시간 동안 소결이 진행되고, 바람직하게 소결하는 단계는 600℃의 온도에서 2시간 동안 바인더를 휘발시키고 이후 1200℃ 내지 1250℃에서 2시간 동안 소결이 진행된다. 소결을 위한 승온 조건은 5℃/min이다. 바람직한 소결 온도는 후술하는 실시예에서와 같이 약 1200 내지 1225℃가 바람직하다.
- [0040] S 160 단계에서는 소결 이후 폴리싱을 하고 소결체의 양면에 전극을 스크린프린팅 이후 열처리를 진행하며, 이후 시편을 분극 과정을 거치게 된다. 분극시키는 단계는 4.5kV/mm의 전계로 90℃의 실리콘 오일에서 10 내지 30 분, 바람직하게 약 20분간 분극이 진행된다.
- [0041] 이렇게 제조된 본 발명에 따른 높은 큐리 온도를 가지며 압전 특성이 향상된 압전 세라믹은 큐리 온도가 약 400℃ 이상, 약 405℃ 이상, 바람직하게는 약 420℃ 이상, 더욱 바람직하게는 약 431℃ 이상, 약 447℃ 이상으로써 높은 온도를 유지하고 있다.
- [0042] 이하에서는 구체적인 실시예와 함께 본 발명의 내용을 추가적으로 설명하도록 하겠다.

실시예 1

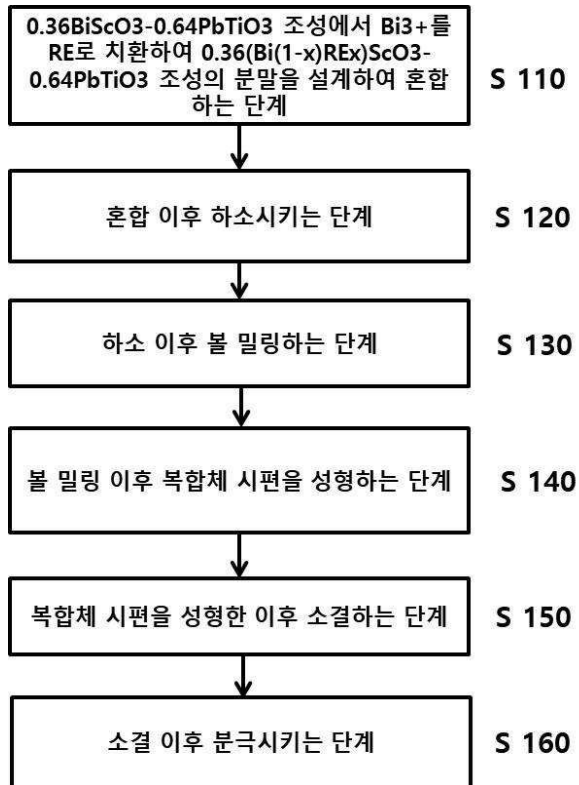
- [0044] 0.36(Bi_{1-x}RE_x)ScO₃-0.64PbTiO₃ (RE=Rare-earth : Gd³⁺, Eu³⁺, Nd³⁺) (0.36BRS-0.64PT) 세라믹 분말의 합성을 위해 Bi₂O₃ (High purity chemical, 99.9% 일본), Sc₂O₃ (High purity chemical, 99.9% 일본), PbCO₃ (High purity chemical, 99.9% 일본), TiO₂ (Sigma-Aldrich, 99.9%, 독일), Gd₂O₃ (High purity chemical, 99.9% 일본), Eu₂O₃

(Alfa aesar, 99.9%, 미국), Nd_2O_3 (Sigma-Aldrich, 99.9%, 독일)를 준비하였으며, 일반적인 고상반응법을 이용하여 합성하였다. 여기서 x 는 0.01 ~ 0.05이다.

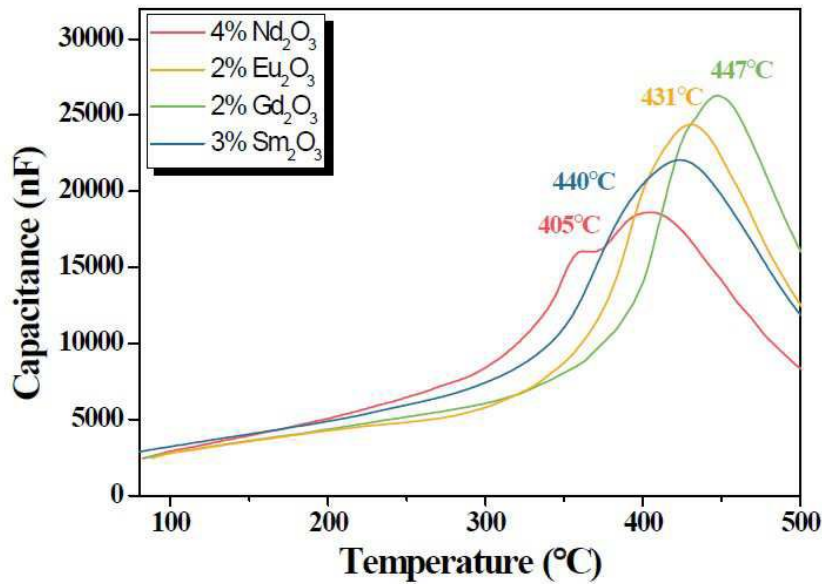
- [0045] 원료 소재는 조성에 맞는 양을 칭량하여 폴리에틸렌 재질의 날젠병에 투입한 후, 다양한 지름의 지르코니아 볼 (ϕ 1, 3, 5, 10 mm)과 에탄올 (Daejung, 99.9%, 한국)과 함께 24시간 동안 1차 볼밀을 통해 혼합하였다.
- [0046] 1차 볼밀한 원료 소재는 90℃의 건조 오븐에서 약 12시간 동안 에탄올을 휘발 시킨 후 알루미늄도가니에 담아 뚜껑을 덮어 완전히 밀폐된 상태로 적정 하소 온도인 775℃에서 4시간 동안 하소하였다.
- [0047] 하소된 0.36BRS-0.64PT 분말은 유발을 통해 분쇄 후, 지르코니아 볼과 에탄올과 함께 48시간 동안 2차 볼밀을 실시하였다. 볼밀이 완료되기 약 4시간 전 0.5 wt%의 바인더를 첨가 후 볼밀을 완료하였으며, 90℃의 건조 오븐에서 약 12시간 동안 건조하였다.
- [0048] 건조된 0.36BRS-0.64PT는 직경 10 mm의 몰드를 이용하여 125 MPa의 압력으로 약 1.3 mm 두께의 디스크 형태 시편을 제작하였다. 제작한 시편은 모재 분말과 동일한 분위기 파우더를 이용하여 시편을 완전히 덮을 정도로 머플링한 상태에서 600℃에서 2시간동안 바인더를 휘발시켜주는 번아웃(burn-out) 공정을 진행하였다. 그 후 다양한 온도 (1150 ~ 1250℃)에서 2시간 동안 분당 5℃의 승온 속도로 소결을 실시하였다. Gd^{3+} , Eu^{3+} , Nd^{3+} 를 도핑한 0.36BRS-0.64PT의 최적 소결온도는 각각 1225℃, 1225℃, 1200℃이다.
- [0049] 소결이 완료된 시편은 위 아래 표면을 폴리싱 한 후 스크린 마스크를 이용하여 Ag 전극을 양 표면에 도포하였으며, 700℃에서 10분간 소성하였다.
- [0050] 분극은 90℃의 oil bath 내에서 4.5 kV/mm의 전계로 20분간 진행한 후 특성을 평가하였다.
- [0051] 도 3에서 보는 것처럼, Bi^{3+} 를 Nd^{3+} 로 치환하여 0.36($\text{Bi}_{(1-x)}\text{Nd}_x$) ScO_3 -0.64PbTiO₃ 조성의 분말을 설계한 경우, x 는 0.03 내지 0.05인 것이 바람직하고, 가장 바람직하게 0.04이며, 도 1에서 보는 것처럼 큐리 온도(T_c)는 405℃ 이상이다. 이 경우 소결 온도는 바람직하게 1200 내지 1250℃이며, 가장 바람직하게 소결 온도는 1200℃이다.
- [0052] 도 4에서 보는 것처럼, Bi^{3+} 를 Eu^{3+} 로 치환하여 0.36($\text{Bi}_{(1-x)}\text{Eu}_x$) ScO_3 -0.64PbTiO₃ 조성의 분말을 설계한 경우, x 는 0.01 내지 0.04인 것이 바람직하고, 가장 바람직하게 0.02이며, 도 2에서 보는 것처럼, 큐리 온도(T_c)가 430℃ 이상이다. 이 경우 소결 온도는 바람직하게 1200 내지 1250℃이며, 가장 바람직하게 소결 온도는 1225℃이다.
- [0053] 도 5에서 보는 것처럼, Bi^{3+} 를 Gd^{3+} 로 치환하여 0.36($\text{Bi}_{(1-x)}\text{Gd}_x$) ScO_3 -0.64PbTiO₃ 조성의 분말을 설계한 경우, x 는 0.01 내지 0.03인 것이 바람직하고, 가장 바람직하게 0.02이며, 도 2에서 보는 것처럼, 큐리 온도(T_c)가 450℃ 이상이다. 이 경우 소결 온도는 바람직하게 1200 내지 1250℃이며, 가장 바람직하게 소결 온도는 1225℃이다.
- [0054] 실시예에서 보는 것처럼, Nd_2O_3 의 경우 0.04(4mol%)에서 가장 높은 d_{33} 값을 나타내고, 소결온도는 1150~1250℃이고, 바람직하게 1200~1250℃, 가장 바람직하게 1200℃이며, T_c 는 405℃였다.
- [0055] Eu_2O_3 의 경우 0.02(2mol%)에서 가장 높은 d_{33} 값을 나타내고, 소결온도는 1150~1250℃이고, 바람직하게 1200~1250℃이며 가장 바람직하게 1225℃이며, T_c 는 431℃였다.
- [0056] Gd_2O_3 의 경우 0.02(2mol%)에서 가장 높은 d_{33} 값을 나타내고, 소결온도는 1150~1250℃이고, 바람직하게 1200~1250℃이며, 가장 바람직하게 1225℃이고, T_c 는 447℃였다.
- [0057] 상기에서는 본 발명의 바람직한 실시예를 참조하여 설명하였지만, 해당 기술분야의 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

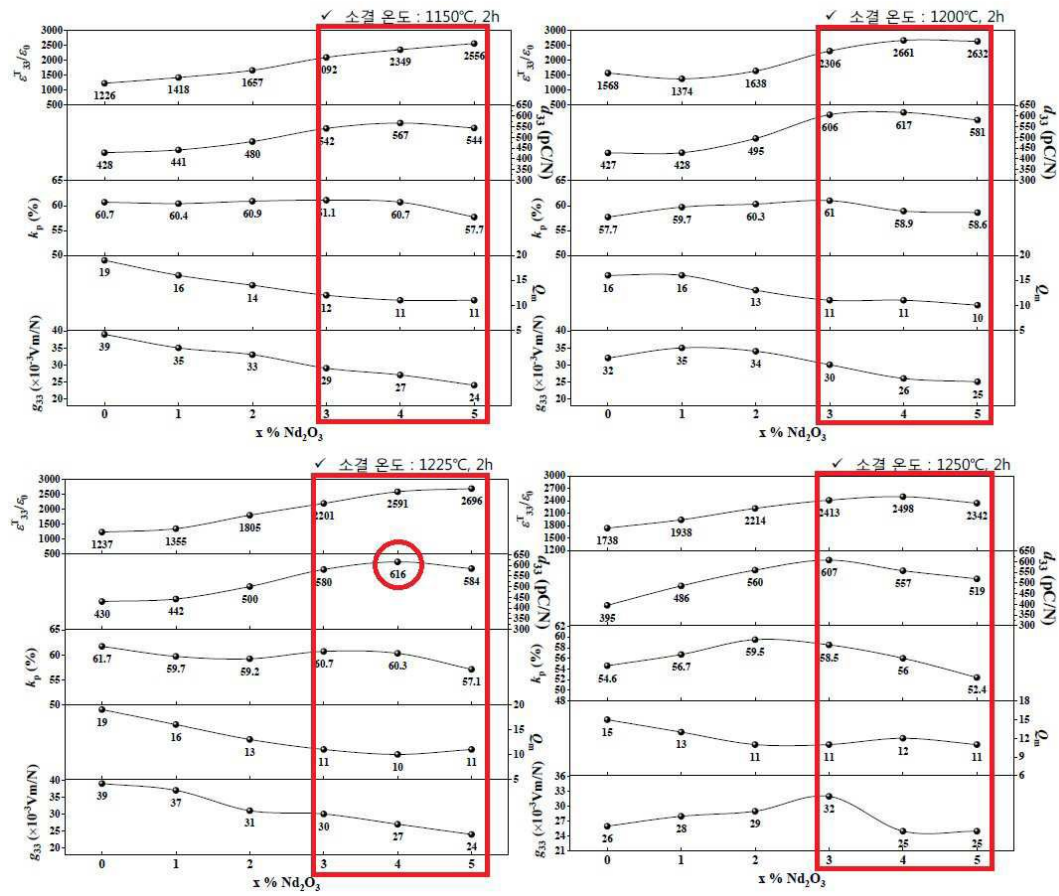
도면1



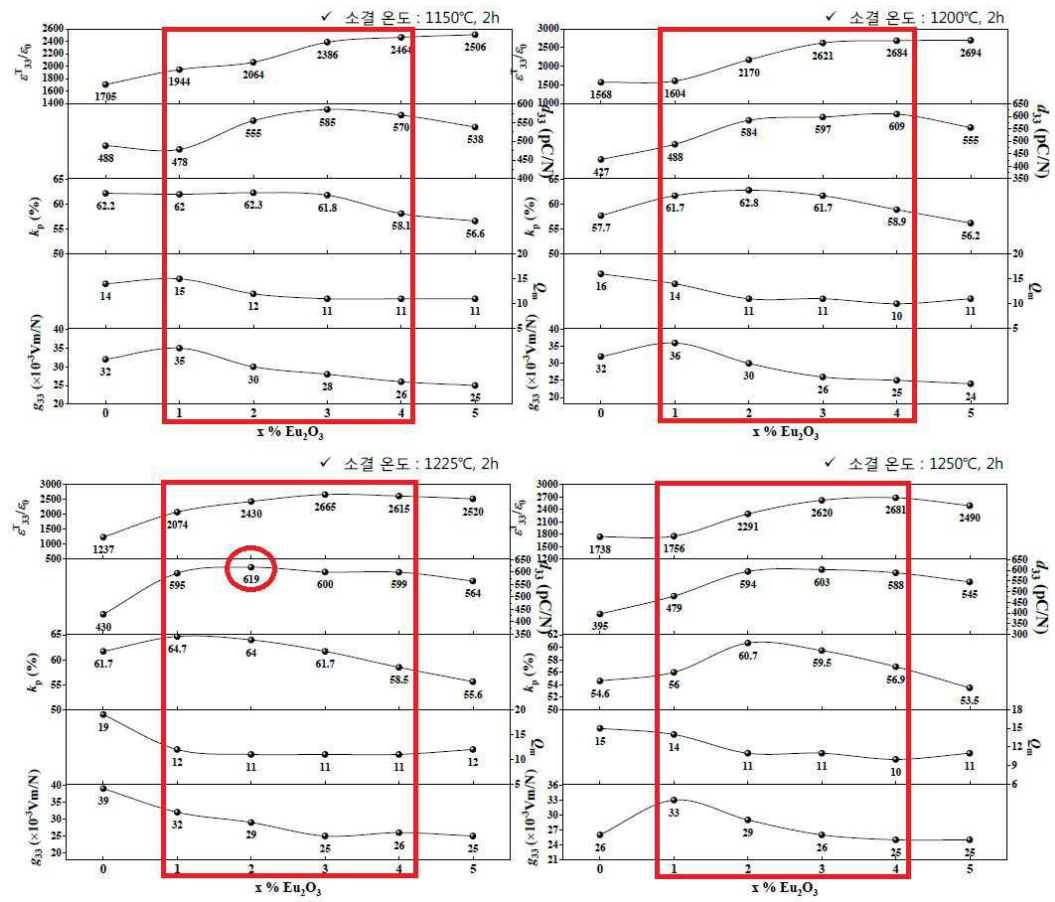
도면2



도면3



도면4



도면5

