(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년06월11일
(11) 등록번호 10-1866717
(24) 등록일자 2018년06월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
*H01L 41/187* (2006.01) *C04B 35/26* (2006.01)
*C04B 35/475* (2006.01) *C04B 35/64* (2006.01)
*H01L 41/43* (2013.01)
(52) CPC특허분류
*H01L 41/1878* (2013.01)
*C04B 35/26* (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0041216
(22) 출원일자 2018년04월09일
심사청구일자 2018년04월09일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020110123557 A
KR1020170062066 A
KR1020110123557 A
KR1020170062066 A

(73) 특허권자
**창원대학교 산학협력단**
경상남도 창원시 의창구 창원대학로 20(퇴촌동)
(72) 발명자
**김명호**
경상남도 창원시 대방동 336-7
**이순일**
경상남도 창원시 의창구 사림로158번길 26-17
*(뒷면에 계속)*
(74) 대리인
**이두희**

전체 청구항 수 : 총 13 항 심사관 : 노영철

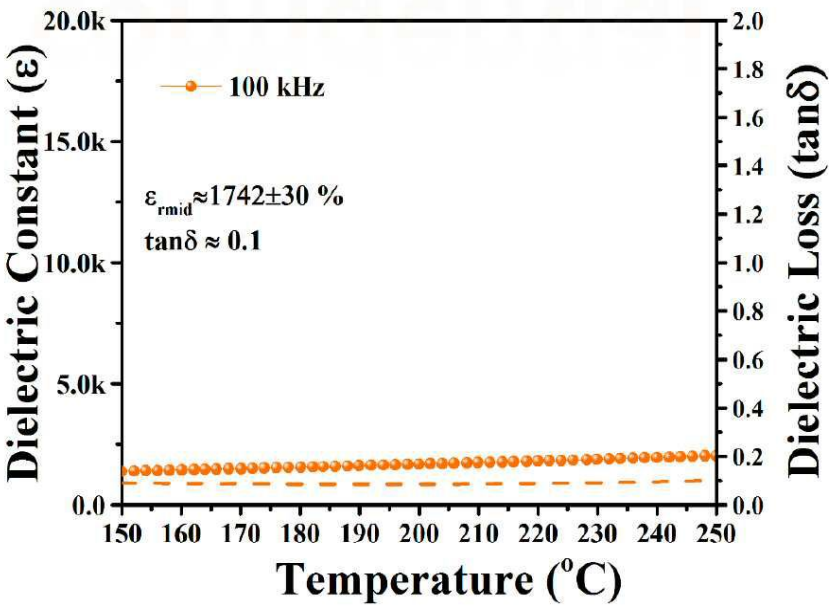
(54) 발명의 명칭 **BiFeO3-BaTiO3-BiGaO3 무연 세라믹스 조성물 및 그의 제조방법**

## (57) 요 약

본 발명은 조성식 $(1-x)(0.65Bi_{1.05}FeO_3-0.35BaTiO_3)-xBiGaO_3$ (이때, $0<x\leq0.03$이다)으로 표현되는 무연 세라믹스 조성물을 개시한다. 본 발명에 의한 무연 세라믹스 조성물은 대략 150℃ 이상의 고온 영역에서도 높은 유전율(대략 1712~2236 내외)과 유전손실값(0.05~0.1)을 가지면서도 유전율 및 유전손실값의 양호한 온도 안정성을

(뒷면에 계속)

*대 표 도* - 도6



가지며, 특히 150~350℃ 범위의 온도 구간에서는 온도 변화에도 거의 단일 유전율값을 유지하여 매우 우수한 온도 안정성을 갖는다. 뿐만 아니라, 상기 BF-BT-BG 무연 세라믹스 조성은 상전이 온도가 대략 470~522℃ 온도범위로서 상온(25℃) 유전율이 최대 1100에 이르고 최대 평균 유전율/유전손실( $\varepsilon_{rmax}$/tan$\delta$ )이 69000/0.08에 이르러 매우 우수한 유전특성을 갖는다. 또한, 본 발명에 의한 BF-BT-BG 무연 세라믹스 조성의 제반 유전특성은 일반적인 산화물혼합법으로 제조가능하며 특히 소결후 노냉, 공냉 및 수냉 중의 하나 또는 둘 이상의 조합에 따른 냉각처리방법에 의해 유전손실의 열화가 효과적으로 방지될 수 있다.

(52) CPC특허분류
*C04B 35/475* (2013.01)
*C04B 35/64* (2013.01)
*H01L 41/1871* (2013.01)
*H01L 41/43* (2013.01)
*C04B 2235/3286* (2013.01)

(72) 발명자
**파즈리 아카람**
경상남도 창원시 사림동 67-8번지, 1층 102호
**백승봉**
경상남도 창원시 의창구 도계로 135, 명서동 두산 위브아파트 109동 1102호
**박철민**
경상남도 창원시 의창구 의안로44번길 49-12 영진파크 105동 201호
**송태권**
경상남도 창원시 대암로77번길 41

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711058420
부처명 과학기술정보통신부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 이공학분야지원사업
연구과제명 메카트로닉스 융합 부품 소재 연구센터(Engineering Research Centerfor Integrated Mechatronics Materials and Componets)
기 여 율 1/1
주관기관 창원대학교 산학협력단
연구기간 2011.09.07 ~ 2018.08.31
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2018R1A2B6005044
부처명 과학기술정보통신부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 중견연구
연구과제명 Leaky BiFeO3-ABO3계의 결정/결함 화학의 이해를 통한 압전변위 및 전하 운반 기구 연구
기 여 율 1/1
주관기관 창원대학교 산학협력단
연구기간 2018.03.01 ~ 2021.02.28

# 명 세 서

## 청구범위

### 청구항 1

하기 조성식으로 표현되는 무연 세라믹스 조성물.

$(1-x)(0.65Bi_{1.05}FeO_3-0.35BaTiO_3)-xBiGaO_3$

(이때, $0<x\leq0.03$이다)

### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 무연 세라믹스 조성물은 150~350℃에서 1712~2236 범위의 평균 유전율($\varepsilon_{rmid}$)을 갖는 무연 세라믹스 조성물.

### 청구항 3

제1항에 있어서,

상기 무연 세라믹스 조성물은 150~350℃에서 0.05~0.1 범위의 유전손실값($\tan\delta$)을 갖는 무연 세라믹스 조성물.

### 청구항 4

제1항에 있어서,

상기 무연 세라믹스 조성물은 470~522℃ 범위의 상전이 온도를 갖는 무연 세라믹스 조성물.

### 청구항 5

$Bi_2O_3$, $Fe_2O_3$, $BaCO_3$, $TiO_2$ 및 $Ga_2O_3$의 각 분말을 제1항에 의한 상기 조성식에 따라 서로 혼합하고 하소하는 단계와;

상기 하소된 시료를 성형하고 소결하는 단계와;

상기 소결이 종료된 즉시 소결체를 노냉, 공냉 및 수냉 중의 하나 또는 둘 이상의 조합으로 냉각시키는 단계를 포함하는 무연 세라믹스 조성물의 제조방법.

### 청구항 6

제5항에 있어서,

상기 소결은 1000~1050℃의 온도범위에서 수행되는 무연 세라믹스 조성물의 제조방법.

### 청구항 7

제5항에 있어서,

상기 노냉은 상기 소결이 종료된 소결체를 로 내에서 상온 또는 실온까지 자연냉각시키는 것을 포함하는 무연 세라믹스 조성물의 제조방법.

### 청구항 8

제7항에 있어서,

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

### 청구항 9

제5항 또는 제8항에 있어서,

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

**청구항 10**

제5항에 있어서,

상기 공냉은 상기 소결이 종료된 즉시 상기 소결체를 로에서 꺼내어 대기 중에서 상온 또는 실온까지 급냉시키는 것을 포함하는 무연 세라믹스 조성물의 제조방법.

**청구항 11**

제5항에 있어서,

상기 수냉은 상기 소결이 종료된 즉시 상기 소결체를 로에서 꺼내어 상기 소결체를 수중에 침지하는 단계 및 상기 소결체에 물을 분사하는 단계 중의 하나 이상을 수행하는 것을 포함하는 무연 세라믹스 조성물의 제조방법.

**청구항 12**

제5항 또는 제11항에 있어서,

상기 수냉은 1~30초간 수행되는 무연 세라믹스 조성물의 제조방법.

**청구항 13**

제5항에 있어서,

상기 하소는 800℃에서 수행되는 무연 세라믹스 조성물의 제조방법.

## *발명의 설명*

### *기 술 분 야*

[0001] 본 발명은 무연(lead-free) 세라믹스 조성물에 관한 것으로, 특히 고온에서 유전율의 온도 안정성이 탁월한 $BiFeO_3$-$BaTiO_3$-$BiGaO_3$ 무연 세라믹스 조성물에 관한 것이다.

[0002] 또한, 본 발명은 상기 $BiFeO_3$-$BaTiO_3$-$BiGaO_3$ 무연 세라믹스 조성물의 제조방법에 관한 것이다.

### *배 경 기 술*

[0003] 최근 환경문제로 납(Pb) 등을 포함한 여러 유해물질의 사용을 금지하는 유럽에서의 법규 제정과 전세계적으로 대두된 환경적 이슈에 따라, 그간 탁월한 압전특성으로서 각광받았던 $Pb(Zr, Ti)O_3$(이하 "PZT") 등을 포함한 Pb계 압전 세라믹스를 이른바 무연(lead-free)의 세라믹스 조성으로 대체하는 연구 개발이 활발히 진행되고 있다.

[0004] 이러한 무연 세라믹스의 대표적인 조성으로서는 Bi계열의 페로브스카이트 세라믹스가 있다. 이 중에서도 특히 $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$계 세라믹스는 어려운 분극처리와 높은 전도성 및 높은 항전계 등의 고유한 단점들을 가져 다양한 조성의 변형을 통하여 이를 개선하고 있지만, 여전히 낮은 강유전성을 가짐으로 인해 전자기기로의 응용이 크게 제한받는다(Dittmer et al, Giant electric-field-induced strains in lead-free ceramics for actuator applications-status and perspective, J. Electroceram. 29, 2012, 71-93).

[0005] 이와 대조적으로, 다른 Bi계열의 무연 페로브스카이트 세라믹스 조성으로서 최근 개발된 $BiFeO_3$(이하 "BF") 세라믹스는 종래 PZT계열의 세라믹스보다 월등히 높은 상전이 온도를 가지며 특히 거대한 자발분극값이 ~100 $\mu C/cm^2$로서 우수한 강유전성을 가져 관심이 집중되고있다(Eerenstein et al, Multiferroic and magnetoelectric materials, Nature 442, 2006, 759-765).

[0006] 그러나, 이러한 BF 세라믹스는 상 안정화의 온도에 대한 의존도가 너무 높고 실제 제조시 원치않는 이상들이 생성되어 특성을 열화시키는 심각한 문제점이 있다(Rojac et al, $BiFeO_3$ ceramics: processing, electrical, and electromechanical properties, J. Am. Ceram. Soc. 97, 2014, 1993-2011).

[0007] 특히, BF 세라믹스의 이러한 높은 온도 의존도는 전자소자로의 적용을 어렵게한다. 최근 연구 개발이 집중되고 있는 하이브리드 또는 전기 구동의 자동차, 항공기 등 여러 전자 시스템에서 커패시터로서 적용되기 위해서는 대략 150℃ 이상의 고온에서 커패시터를 이루는 세라믹스의 유전율이 거의 단일값으로서 고도로 안정하여야 함이 요구되기 때문이다.

[0008] 종래, BF 세라믹스에 $BaTiO_3$ 세라믹스를 고용한 조성이 개발되었으나, 이러한 세라믹스 조성 역시 위와 같은 고온의 영역에서는 유전율의 온도 안정성이 나빠 전자소자로서 본격적으로 적용되기가 여전히 어렵다[예컨대, 공개특허 제10-2017-0062066호(2017. 6. 7자 공개) "압전 및 강유전 특성이 향상된 $BiFeO_3$-$BaTiO_3$ 세라믹스의 제조방법 및 이를 이용하여 제조된 무연 압전 세라믹스", Zeb et al, J. Am. Ceram. Soc. 97, 2014, 2479].

[0009] 따라서, 실제 소자로서의 적용을 위해서는 높은 유전율과 낮은 유전손실을 가지면서도 특히 150℃ 이상의 고온 영역에서 유전율과 유전손실값의 온도 안정성이 우수한 유전특성을 갖는 무연 세라믹스 조성이 요망된다.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0010] 이에, 본 발명은 무연 세라믹스로서 고온 영역에서 높은 유전율과 낮은 유전손실을 가지면서도 유전율과 유전손실값의 온도 안정성이 우수한 유전특성을 갖는 세라믹스 조성을 제공하기 위한 것이다.

### 과제의 해결 수단

[0011] 위 과제를 해결하기 위한 일 측면에 의한 본 발명은 하기 조성식으로 표현되는 무연 세라믹스 조성물로 될 수 있다:

[0012] $(1-x)(0.65Bi_{1.05}FeO_3-0.35BaTiO_3)-xBiGaO_3$ (이때, $0<x\leq0.03$이다).

[0013] 또한, 상기 무연 세라믹스 조성물은 150~350℃에서 1712~2236 범위의 평균 유전율과 0.05~0.1 범위의 유전손실값을 가질 수 있고, 470~522℃ 범위의 상전이 온도를 가질 수 있다.

[0014] 또한, 다른 일 측면에 의한 본 발명은 상기 조성식을 갖는 무연 세라믹스 조성물의 제조방법으로서, 상기 조성식으로 각 원료 분말을 혼합하고 하소하는 단계와, 상기 하소된 시료를 성형하고 소결하는 단계와, 상기 소결이 종료된 즉시 소결체를 노냉, 공냉 및 수냉 중의 하나 또는 둘 이상의 조합으로 냉각시키는 단계를 포함할 수 있다.

[0015] 또한, 상기 소결은 1000~1050℃의 온도범위에서 수행될 수 있다.

[0016] 또한, 상기 노냉은 상기 소결이 종료된 소결체를 로 내에서 상온 또는 실온까지 자연냉각시키는 것을 포함할 수 있고 아르곤 가스 분위기 또는 환원 분위기 내에서 수행될 수 있다. 또한, 상기 소결 또한 아르곤 가스 분위기 또는 환원 분위기 내에서 수행될 수 있다.

[0017] 또한, 상기 공냉은 상기 소결이 종료된 즉시 상기 소결체를 로에서 꺼내어 대기 중에서 상온 또는 실온까지 급냉시키는 것을 포함할 수 있다.

[0018] 또한, 상기 수냉은 상기 소결이 종료된 즉시 상기 소결체를 로에서 꺼내어 상기 소결체를 수중에 침지하는 단계 및 상기 소결체에 물을 분사하는 단계 중의 하나 이상을 수행하는 것을 포함할 수 있고, 상기 수냉은 1~30초간 수행될 수 있다.

[0019] 또한, 상기 하소는 800℃에서 수행될 수 있다.

### 발명의 효과

[0020] 본 발명에 의한 BF-BT-BG 무연 세라믹스 조성은 대략 150℃ 이상의 고온 영역에서도 높은 유전율(대략 1712~2236 내외)과 유전손실값(0.05~0.1)을 가지면서도 유전율 및 유전손실값의 양호한 온도 안정성을 가지며, 특히 150~350℃ 범위의 온도 구간에서는 온도 변화에도 거의 단일 유전율값을 유지하여 매우 우수한 온도 안정성을 갖는다.

[0021] 뿐만 아니라, BF-BT-BG 무연 세라믹스 조성은 상전이 온도가 대략 470~522℃ 온도범위로서 상온(25℃) 유전율이 최대 1100에 이르고 최대 평균 유전율/유전손실($\varepsilon_{rmax}/\tan\delta$)이 69000/0.08에 이르러 매우 우수한 유전특성을

갖는다.

[0022] 또한, 위와 같은 본 발명에 의한 BF-BT-BG 무연 세라믹스 조성의 제반 유전특성은 노냉, 공냉 및 수냉 중의 하나 또는 둘 이상의 조합에 따른 냉각처리방법에 의해 유전손실의 열화가 효과적으로 방지될 수 있다.

## 도면의 간단한 설명

[0023] 도 1은 본 발명에 의한 BF-BT-BG 조성 세라믹스의 제조공정 흐름도이다.

도 2는 본 발명의 실시예 2에 따른 BF-BT-BG 조성 세라믹스의 소결 및 냉각공정에서의 시간-온도 공정도이다.

도 3은 본 발명의 실시예 3 및 4에 따른 BF-BT-BG 조성 세라믹스의 소결 및 냉각공정에서의 시간-온도 공정도이다.

도 4는 본 발명의 실시예 2에 따라 소결후 노냉한 BF-BT-BG 조성 세라믹스의 결정구조를 측정한 XRD 패턴이다.

도 5a~5f는 본 발명의 실시예 2에 따라 소결후 노냉한 BF-BT-BG 조성 세라믹스로서 조성식(식 1)에서 BG의 함량(x)을 0, 0.010, 0.015, 0.020, 0.025 및 0.030으로 각각 변화시키면서 25~500℃의 범위에서의 온도변화에 따른 유전율(Dielectric Constant: ε)과 유전손실(Dielectric Loss: tanδ)의 온도 안정성을 나타낸 것이다. 이는 100㎐, 1㎑, 10㎑, 100㎑, 1㎒ 및 10㎒의 여러 주파수에서 각각 측정되었다.

도 6은 본 발명의 실시예 2에 따라 소결후 노냉한, BG의 함량(x)이 0.025인 BF-BT-BG 조성 세라믹스의 150~250℃ 범위에서의 온도변화에 따른 주파수 100㎑에서의 유전율과 유전손실의 온도 안정성을 나타낸다.

도 7a는 본 발명의 실시예 3에 따라 소결후 공냉한, BG의 함량(x)이 0.025인 BF-BT-BG 조성 세라믹스의 25~550℃ 범위에서의 온도변화에 따른 유전율(Dielectric Constant: ε)과 유전손실(Dielectric Loss: tanδ)의 온도 안정성을 나타낸다. 이는 1㎑, 10㎑ 및 100㎑에서 각각 측정되었다.

도 7b는 도 7a의 상기 BF-BT-BG 조성 세라믹스의 200~350℃ 범위에서 온도변화에 따른 주파수 100㎑에서의 유전율과 유전손실값의 온도 안정성을 나타낸다.

도 8a는 본 발명의 실시예 4에 따라 소결후 수냉한, BG의 함량(x)이 0.025인 BF-BT-BG 조성 세라믹스의 25~550℃ 범위에서의 온도변화에 따른 유전율(Dielectric Constant: ε)과 유전손실(Dielectric Loss: tanδ)의 온도 안정성을 나타낸다. 이는 1㎑, 10㎑ 및 100㎑에서 각각 측정되었다.

도 8b는 도 8a의 상기 BF-BT-BG 조성 세라믹스의 150~350℃ 범위에서 온도변화에 따른 주파수 100㎑에서의 유전율과 유전손실값의 온도 안정성을 나타낸다.

이하, 위 도면들을 참조하며 본 발명을 상세히 설명한다.

## 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0024] 본 발명자는 무연 세라믹스 조성으로서 $BiFeO_3$-$BaTiO_3$ 세라믹스 조성에 $BiGaO_3$ 페로브스카이트 세라믹스를 고용함으로써 종래 보고된 여러 조성들에 비해 상당히 높은 상전이 온도를 가지면서도, 고온 영역(특히 150℃ 이상)에서 높은 유전율과 낮은 유전손실값, 그리고 유전율 및 유전손실값의 우수한 온도 안정성을 가짐을 알아냈다. 본 발명에 의하면, 상기 $BiGaO_3$ 페로브스카이트 세라믹스는 초정방정계(supertetragonal structure)를 가지며, 본 발명의 조성에서 $BiFeO_3$-$BaTiO_3$ 세라믹스의 압전 및 유전 특성을 높이고 상 안정성을 개선하며 상전이 온도를 고온쪽으로 이동시키는 기능을 한다.

[0025] 이에, 본 발명은 위와 같은 고온 영역에서 유전율이 높고 유전손실값이 낮으며 유전율과 유전손실값의 온도 안정성이 우수한 유전특성을 갖는 무연 세라믹스 조성으로서의 $BiFeO_3$-$BaTiO_3$-$BiGaO_3$(이하, "BF-BT-BG") 세라믹스 조성을 제공한다.

[0026] 이러한 본 발명에 의한 조성은 대략 150℃ 이상의 고온 영역에서도 높은 평균 유전율($\varepsilon_{rmid}$: 대략 1712~2236 내외)과 유전손실값(tanδ: 0.05~0.1)을 가지면서도 양호한 유전율 및 유전손실값의 온도 안정성을 가지며, 특히 150~350℃ 범위의 온도 구간에서는 온도 변화에도 거의 단일 유전율값을 유지하여 온도 안정성이 매우 우수하다. 뿐만 아니라, 상기 조성은 상전이 온도가 대략 470~522℃ 온도범위로서 상온(25℃) 유전율이 최대 1100에 이르고 최대 평균 유전율/유전손실($\varepsilon_{rmax}$/tanδ)이 69000/0.08에 이르러 매우 우수한 유전특성을

갖는다.

[0027] 위와 같은 본 발명의 바람직한 일 구현예에 따른 세라믹스 조성식은 아래 식 1과 같다:

[0028] $(1-x)(0.65Bi_{1.05}FeO_3-0.35BaTiO_3)-xBiGaO_3$ (식 1)

[0029] (이때, $0<x\leq0.03$이다)

[0030] 이러한 본 발명에 의한 BF-BT-BG 조성은 일반적인 산화물혼합법으로 제조될 수 있으나, 특히 그의 유전특성을 향상시키도록 여러 냉각방법이 특징적으로 결합될 수 있다. 이러한 본 발명의 제조방법은 상세하게는 도 1에 도시된 바와 같은 공정으로 제조될 수 있고, 도 1은 본 발명에 의한 BF-BT-BG 조성 세라믹스의 제조공정 흐름도이다.

[0031] 도 1을 참조하면, 먼저 BF-BT-BG 조성의 원료분말을 예컨대 볼밀링 등으로 혼합한 후 하소하되(S110~S120), 본 발명의 일 실시예에서 상기 하소는 대략 800℃의 온도에서 5시간 동안 수행될 수 있다.

[0032] 그리고, 바람직하게는 상기 하소된 분말을 다시 혼합 분쇄하고(예컨대, 볼밀링) 성형한 후(S130~S140), 형성된 성형체를 소결한다(S150). 본 발명의 일 실시예에서 상기 소결은 대략 1000~1050℃의 온도범위, 바람직하게는 1030℃에서 수행될 수 있고 이 온도범위에서 대략 3시간 동안 수행될 수 있으나 본 발명은 이러한 시간 범위에 한정되지 아니하고 의도하는 바에 따라 임의로 단축 또는 연장될 수 있다.

[0033] 특히, 본 발명의 제조공정은 위와 같이 소결된 BF-BT-BG 조성 세라믹스의 강유전성을 증진시키기 위해 소결공정 후에 여러 냉각방법을 제공한다. 즉, 본 발명에 의한 이들 냉각방법은 노냉(furnace cooling), 공냉(air quenching) 및 수냉(water quencing) 중의 하나 또는 둘 이상의 조합으로 수행될 수 있고(S162, S164 및 S166), 특히 상기 노냉은 환원 분위기에서 수행됨이 바람직하다. 본 발명에 의하면, 이러한 냉각공정을 수행함으로써 BF-BT-BG 세라믹스 내에서 Bi-O의 휘발에 따른 격자결함이 낮은 에너지 배열로 이동하는 것을 막고 격자결함을 최소화하여 전도도에 영향을 미치지 않도록 하여 세라믹스의 유전손실을 효과적으로 줄일 수 있다.

[0034] 이에 따라, 본 발명의 일 실시예에서, 상기 노냉공정은 위와 같이 소결단계(S150)가 종료된 세라믹 시편을 그대로 로 내에서 방치하여 상온(또는 실온)까지 자연냉각하는 것을 포함할 수 있다(S162). 특히, 이러한 노냉공정은 아르곤 가스 분위기 또는 환원 분위기 내에서 수행하여 유전손실의 감소를 최대한 방지하는 것이 바람직하다. 또한, 일 실시예로서 상기 소결 또한 아르곤 가스 분위기 또는 환원 분위기 내에서 수행될 수 있다.

[0035] 또한, 본 발명의 다른 일 실시예에서, 상기 공냉공정은 위와 같이 소결단계(S150)가 종료된 세라믹 시편을 로에서 신속하게 꺼내어 대기 중에서 상온(또는 실온)까지 냉각시키는 것을 포함할 수 있다(S164).

[0036] 또한, 본 발명의 또 다른 일 실시예에서, 상기 수냉공정은 위와 같이 소결단계(S150)가 종료된 세라믹 시편을 로에서 신속하게 꺼내어 수중에 침지하거나 및/또는 꺼낸 세라믹 시편에 물을 분사하여 상온(또는 실온)까지 냉각시키는 것을 포함할 수 있고(S166), 이러한 수냉시간은 예컨대 대략 1~30초 범위내로 설정하여 급냉하는 것이 바람직하다.

[0037] 이하, 본 발명의 여러 실시예들과 이의 여러 특성 데이터를 통하여 본 발명을 더 상세히 설명한다. 다만, 본 발명이 하술하는 실시예들은 본 발명의 전반적인 이해를 돕기 위하여 제공되는 것이며, 본 발명은 하기 실시예들로만 한정되는 것은 아니다.

[0038] 실시예 1: BF-BT-BG 조성 세라믹스의 제조

[0039] 먼저, $Bi_2O_3$, $Fe_2O_3$, $BaCO_3$, $TiO_2$ 및 $Ga_2O_3$ (99.9% Sigma Aldrich Co., St. Louis, MO)의 시료분말을 출발물질로 사용하여 전술한 조성식(식 1)에서 BG의 함량(x)을 0, 0.010, 0.015, 0.020, 0.025 및 0.030으로 각각 변화시킴에 따른 여러 BF-BT-BG 세라믹 조성에 대하여 출발 물질을 화학양론에 따라 칭량하고, 이에 따른 분말 혼합물을 지르코니아 볼을 밀링 매질로하여 에탄올 중에서 20시간 동안 볼 밀링하였다. 이때, BF-BT-BG 조성분말(g):지르코니아 볼(g):에탄올(99.8%)의 함량비율은 대략 1:3:4로 하였다(일 예로서, 30g:90g:120㎖). 그리고, 이렇게 볼 밀링한 슬러리를 120℃에서 6시간 동안 오븐에서 건조시켰다.

[0040] 이후, 상기 건조된 슬러리의 분말을 작은 세라믹 용기에 넣고 노 내에 장입한 후 800℃에서 5시간 하소하였다. 그리고 상기 하소된 혼합물을 6시간 동안 위와 같은 볼 밀링 공정으로 재분쇄하고 오븐에서 120℃에서 6시간 동안 건조시켰다.

[0041] 그리고, 상기 건조된 분말을 분쇄하고 과립화를 위한 결합제로서 폴리비닐알콜(PVA) 수용액과 혼합하여 150 메쉬체를 통과시킨 후, 대략 98MPa의 압력하에 상기 조립 분말을 압축하여 직경 10㎜의 디스크형 세라믹 시험편을 제조하였다.

[0042] 이후, 상기 세라믹 시험편을 덮개가 달린 알루미나 도가니에서 1030℃에서 3시간 동안 소결시켰다. 본 실시예에서 이러한 소결공정의 시간-온도 공정도는 도 2~3에 각각 도시하는 바와 같다. 즉, 도 2~3을 참조하면, 10℃/분의 승온속도로 1030℃의 소결온도까지 승온하고 이 온도에서 3시간 동안 유지하며 소결하되, 단 상기 승온 도중의 300℃에서 1시간 동안 유지하여 세라믹 시험편으로부터 상기 PVA를 번아웃(burn-out)시켰다.

[0043] 그리고, 상기 1030℃의 소결단계가 완료되어 상기 세라믹 시험편을 소결한 후, 아래 실시예 2~4에서 각각 기술하는 여러 냉각공정을 거쳐 상기 소결된 세라믹 시험편을 냉각시켰다.

[0044] 그리고, 상기 냉각된 세라믹 시험편의 양면은 연마하고 이에 백금(pt)을 스퍼터링한 후 그 표면에 은(Ag) 페이스트를 도포하여 상기 세라믹 시험편의 양면에 전극을 형성하고, 이를 4kV/㎜의 DC필드를 갖는 실리콘 오일 배스에서 15분 동안 분극하였다.

[0045] 이후, 모든 전기적 특성의 측정은 적어도 24시간 동안 숙성한 후에 수행되었다. 그리고, 세라믹 시험편의 결정구조는 XRD 측정(X'pert MPD 3040, Philips, The Netherlands)을 통하여 관찰했고, 세라믹 시험편의 유전 상수 및 손실은 임피던스 분석기(Agilent HP4292A, USA)를 사용하여 25~500℃의 온도 범위에서 100Hz~10㎒ 범위의 여러 주파수에서 자동획득 시스템으로 측정하였다.

[0046] 이하, 전술한 상기 여러 냉각공정을 각각의 실시예 2~4에서 상술한다.

[0047] 실시예 2: BF-BT-BG 조성 세라믹스 제조에서의 노냉공정

[0048] 실시예 1에 따라 상기 세라믹 시험편을 제조하여 상기 1030℃에서 3시간 동안의 소결 구간이 종료한 즉시, 본 실시예에서는 상기 노의 전원을 끄고 상기 세라믹 시험편을 노 내에 그대로 유지한 채로 서서히 냉각시켰다. 본 실시예의 시간-온도 공정도를 도 2에 도시한다.

[0049] 특히, 본 실시예에서의 소결공정 및 노냉공정은 유전손실의 저하를 막기 위해 아르곤 가스 분위기 하에서 수행하였다.

[0050] 실시예 3: BF-BT-BG 조성 세라믹스 제조에서의 공냉공정

[0051] 실시예 1에 따라 상기 세라믹 시험편을 제조하여 상기 1030℃에서 3시간 동안의 소결 구간이 종료한 즉시, 본 실시예에서는 상기 세라믹 시험편을 상기 노로부터 꺼내어 대기 중에서 상온(또는 실온)까지 급냉시켰다. 본 실시예의 시간-온도 공정도를 도 3에 도시한다(도 3의 "공냉" 구간 참조).

[0052] 실시예 4: BF-BT-BG 조성 세라믹스 제조에서의 수냉공정

[0053] 실시예 1에 따라 상기 세라믹 시험편을 제조하여 상기 1030℃에서 3시간 동안의 소결 구간이 종료한 즉시, 본 실시예에서는 상기 세라믹 시험편을 상기 노로부터 꺼내어 물에 넣은 후 대략 10~25초간 수중에 침잠시켜 급냉시켰다. 본 실시예의 시간-온도 공정도는 도 3과 같다(도 3의 "수냉" 구간 참조).

[0054] 도 4는 전술한 본 발명의 실시예 2에 따라 소결후 노냉한 BF-BT-BG 조성 세라믹스의 결정구조를 측정한 XRD 패턴을 나타내되, BF-BT-BG 조성의 BG 함량(식 1에서의 x)이 0, 0.010, 0.015, 0.020, 0.025 및 0.030으로 변화됨에 따른 각각의 XRD 패턴을 보인다. 도 4를 관찰하면, 본 발명에 따라 제조된 BF-BT-BG 조성 세라믹스는 이상의 존재가 전혀 관찰되지 않으며, 이는 유전특성의 열화 요인이 없음을 의미한다.

[0055] 도 5a~5f는 본 발명의 실시예 2에 따라 소결후 노냉한 BF-BT-BG 조성 세라믹스로서 조성식(식 1)에서 BG의 함량(x)을 0, 0.010, 0.015, 0.020, 0.025 및 0.030으로 각각 변화시키면서 25~500℃의 범위에서의 온도변화에 따른 유전율(Dielectric Constant: ε)과 유전손실(Dielectric Loss: tanδ)의 온도 안정성을 나타낸 것으로, 이는 100Hz, 1㎑, 10㎑, 100㎑, 1㎒ 및 10㎒의 여러 주파수에서 각각 측정되었다. 또한, 도 6은 본 발명의 실시예 2에 따라 소결후 노냉한, BG의 함량(x)이 0.025인 BF-BT-BG 조성 세라믹스의 150~250℃ 범위에서의 온도변화에 따른 주파수 100㎑에서의 유전율과 유전손실의 온도 안정성을 나타낸다.

[0056] 도 5a~5f와 도 6을 보면, 노냉된 본 발명에 의한 BF-BT-BG 조성 세라믹스는 BG가 함유되지 않은 세라믹스 조성(도 5a)과 대비하여 특히 150~300℃ 범위에서의 온도변화에 따른 유전율과 유전손실값의 온도 안정성이 향상되었음을 알 수 있다. 특히, 도 6에 나타나듯이, 노냉된 본 발명에 의한 BF-BT-BG 조성 세라믹스(BG의 함량(x)이

0.025)는 100㎑ 측정시 평균유전율($\varepsilon_{rmid}$)이 대략 1742±30%이고 유전손실(tanδ)이 대략 0.1인 우수한 유전특성을 보인다. 또한, 노냉된 본 발명에 의한 BF-BT-BG 조성 세라믹스(BG의 함량(x)이 0.025)는 상전이 온도가 470℃로서 상온(25℃) 유전율이 최대 870에 이르고 최대 평균 유전율/유전손실($\varepsilon_{rmax}$/tanδ)이 3050/0.1에 이르러, 우수한 유전특성을 보인다.

[0057] 또한, 도 7a는 전술한 본 발명의 실시예 3에 따라 소결후 공냉한, BG의 함량(x)이 0.025인 BF-BT-BG 조성 세라믹스의 25~550℃ 범위에서의 온도변화에 따른 유전율(Dielectric Constant: ε)과 유전손실(Dielectric Loss: tanδ)의 온도 안정성을 나타내고, 이는 1㎑, 10㎑ 및 100㎑에서 각각 측정되었다. 또한, 도 7b는 도 7a의 상기 BF-BT-BG 조성 세라믹스의 200~350℃ 범위에서 온도변화에 따른 주파수 100㎑에서의 유전율과 유전손실값의 온도 안정성을 나타낸다.

[0058] 도 7a 및 특히 도 7b에 잘 나타나듯이, 본 실시예에 의한 BF-BT-BG 조성 세라믹스는 공냉공정에 의한 급냉에 따라 대략 200~350℃의 온도범위에서 유전율과 유전손실값이 거의 단일값을 유지하면서 우수한 온도 안정성을 보임을 알 수 있다. 도 7b에 나타내듯이, 공냉된 본 발명에 의한 BF-BT-BG 조성 세라믹스(BG의 함량(x)이 0.025)는 100㎑ 측정시 200~350℃의 온도범위에서 평균유전율($\varepsilon_{rmid}$)이 대략 2208±28%이고 유전손실(tanδ)이 대략 0.08인 우수한 유전특성을 보인다. 또한, 공냉된 본 발명에 의한 BF-BT-BG 조성 세라믹스(BG의 함량(x)이 0.025)는 상전이 온도가 510℃로서 상온(25℃) 유전율이 최대 1100에 이르고 최대 평균 유전율/유전손실($\varepsilon_{rmax}$/tanδ)이 69000/0.08에 이르러, 우수한 유전특성을 보인다.

[0059] 또한, 도 8a는 전술한 본 발명의 실시예 4에 따라 소결후 수냉한, BG의 함량(x)이 0.025인 BF-BT-BG 조성 세라믹스의 25~550℃ 범위에서의 온도변화에 따른 유전율(Dielectric Constant: ε)과 유전손실(Dielectric Loss: tanδ)의 온도 안정성을 나타내고, 이는 1㎑, 10㎑ 및 100㎑에서 각각 측정되었다. 또한, 도 8b는 도 8a의 상기 BF-BT-BG 조성 세라믹스의 150~300℃ 범위에서 온도변화에 따른 주파수 100㎑에서의 유전율과 유전손실값의 온도 안정성을 나타낸다.

[0060] 도 8a 및 특히 도 8b에 잘 나타나듯이, 특히 수냉처리된 본 실시예에 의한 BF-BT-BG 조성 세라믹스는 대략 150~300℃의 온도범위에서 유전율과 유전손실값이 거의 단일값을 유지하면서 우수한 온도 안정성을 보인다. 도 8b에 나타내듯이, 수냉된 본 발명에 의한 BF-BT-BG 조성 세라믹스(BG의 함량(x)이 0.025)는 100㎑ 측정시 평균유전율($\varepsilon_{rmid}$)이 대략 1770±20%이고 유전손실(tanδ)이 대략 0.05인 우수한 유전특성을 보인다. 또한, 수냉된 본 발명에 의한 BF-BT-BG 조성 세라믹스(BG의 함량(x)이 0.025)는 상전이 온도가 522℃로서 상온(25℃) 유전율이 최대 1100에 이르고 최대 평균 유전율/유전손실($\varepsilon_{rmax}$/tanδ)이 58990/0.05에 이르러, 우수한 유전특성을 보인다.

[0061] 위와 같이, 본 발명에 의한 BF-BT-BG 무연 세라믹스 조성은 대략 150℃ 이상의 고온 영역에서도 높은 유전율(대략 1712~2236 내외)과 낮은 유전손실값(0.05~0.1)을 가지면서도 유전율 및 유전손실값의 양호한 온도 안정성을 가지며, 특히 150~350℃ 범위의 온도 구간에서는 온도 변화에도 거의 단일 유전율값을 유지하여 매우 우수한 온도 안정성을 갖는다.

[0062] 뿐만 아니라, BF-BT-BG 무연 세라믹스 조성은 상전이 온도가 대략 470~522℃ 온도범위로서 상온(25℃) 유전율이 최대 1100에 이르고 최대 평균 유전율/유전손실($\varepsilon_{rmax}$/tanδ)이 69000/0.08에 이르러 매우 우수한 유전특성을 갖는다.

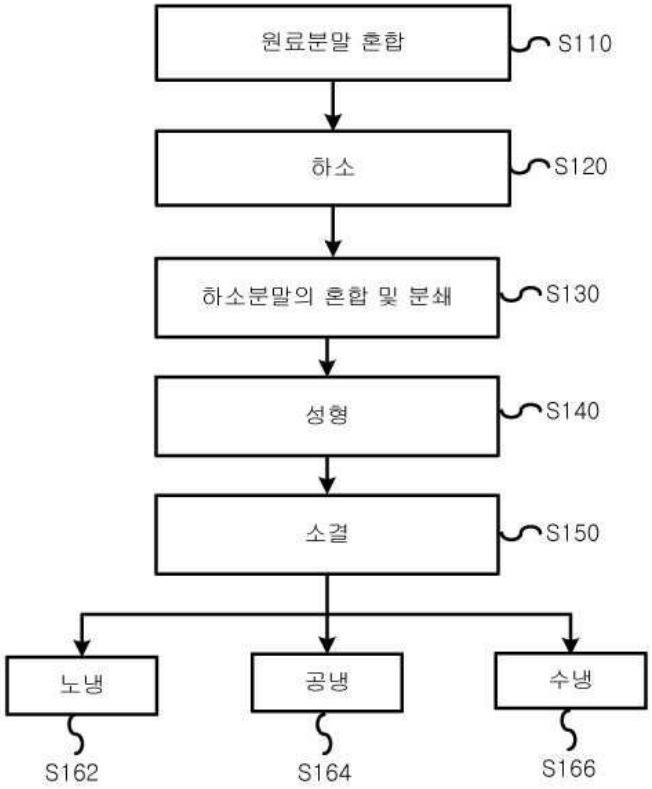
[0063] 또한, 전술했듯이, 위와 같은 본 발명에 의한 BF-BT-BG 무연 세라믹스 조성의 제반 유전특성은 앞서 본 발명에 개시한 냉각처리방법에 의해 유전손실의 열화가 효과적으로 방지될 수 있고 이러한 냉각처리방법의 선택에 따라 임의로 유전특성을 조절할 수 있다.

[0064] 이상, 상술된 본 발명의 구현예 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.

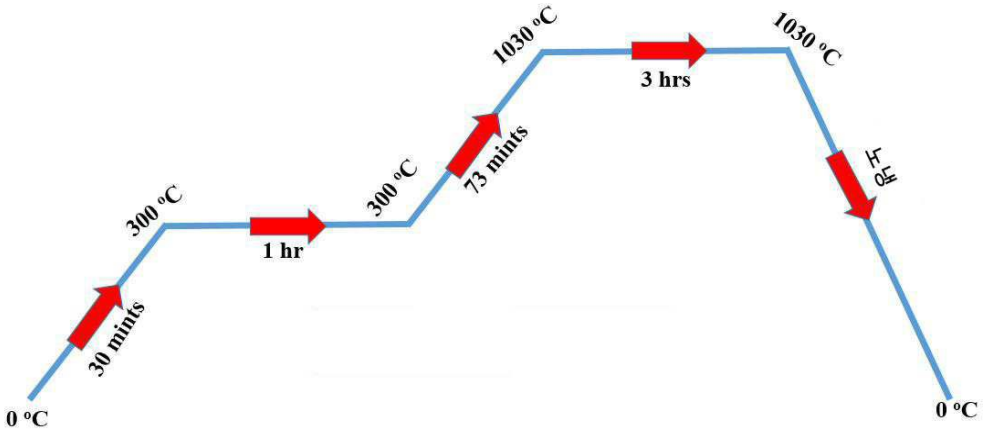
[0065] 아울러 본 발명의 바람직한 구현예 및 실시예는 예시의 목적을 위해 개시된 것이며, 해당 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 누구나 본 발명의 사상과 범위 안에서 다양한 수정, 변경, 부가 등이 가능할 것이고, 이러한 수정, 변경, 부가 등은 특허청구범위에 속하는 것으로 보아야 한다.

## 도면

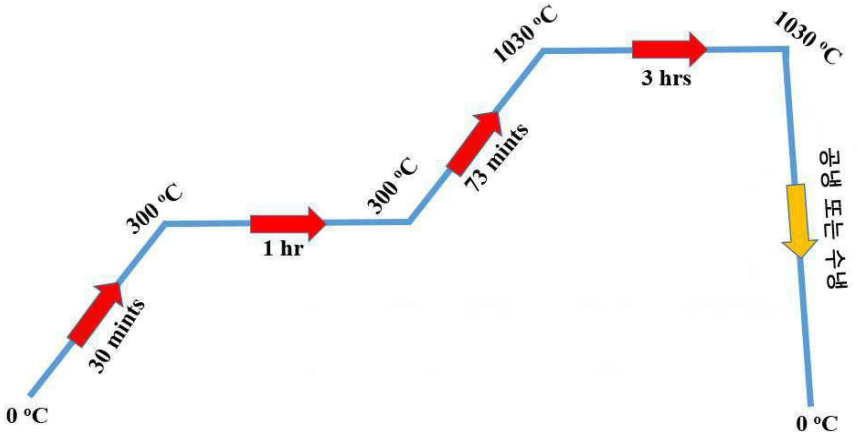
### 도면1


원료분말 혼합
S110
하소
S120
하소분말의 혼합 및 분쇄
S130
성형
S140
소결
S150
노냉
공냉
수냉
S162
S164
S166

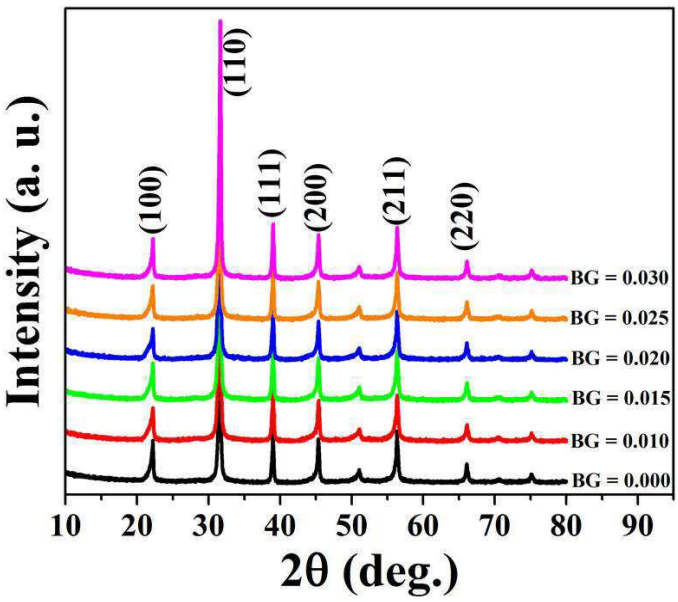
### 도면2


0 °C
30 mints
300 °C
1 hr
300 °C
73 mints
1030 °C
3 hrs
1030 °C
0 °C

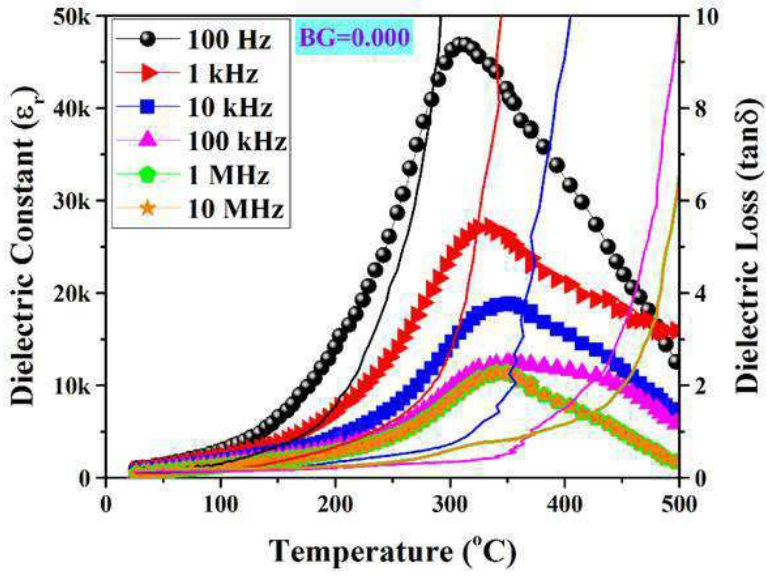
도면3


0 °C
30 mints
300 °C
1 hr
300 °C
73 mints
1030 °C
3 hrs
1030 °C
로냉 또는 수냉
0 °C

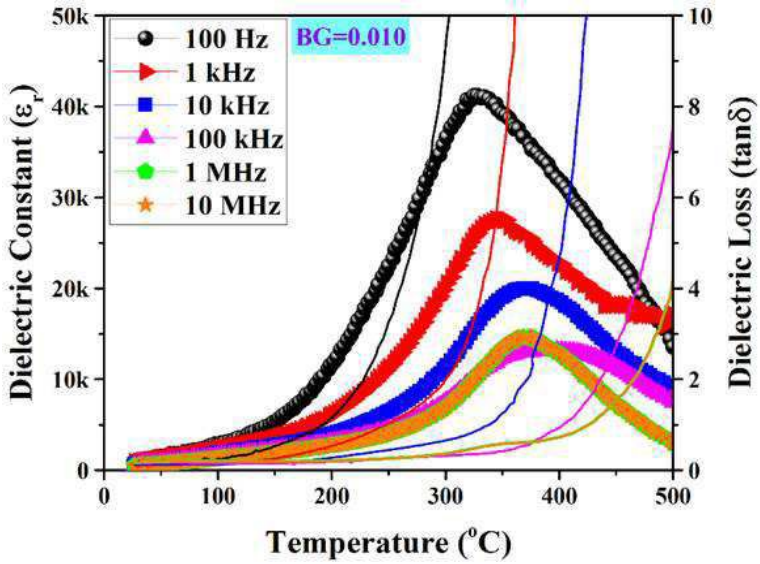
도면4


Intensity (a. u.)
(100)
(110)
(111)
(200)
(211)
(220)
BG = 0.030
BG = 0.025
BG = 0.020
BG = 0.015
BG = 0.010
BG = 0.000
10 20 30 40 50 60 70 80 90
2θ (deg.)

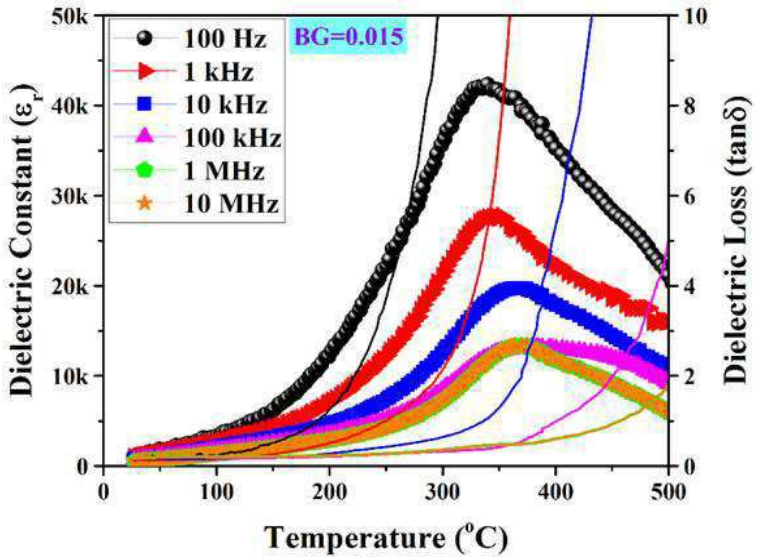
도면5a


BG=0.000
100 Hz
1 kHz
10 kHz
100 kHz
1 MHz
10 MHz
Dielectric Constant (εr)
Dielectric Loss (tanδ)
50k
40k
30k
20k
10k
0
10
8
6
4
2
0
0 100 200 300 400 500
Temperature (°C)

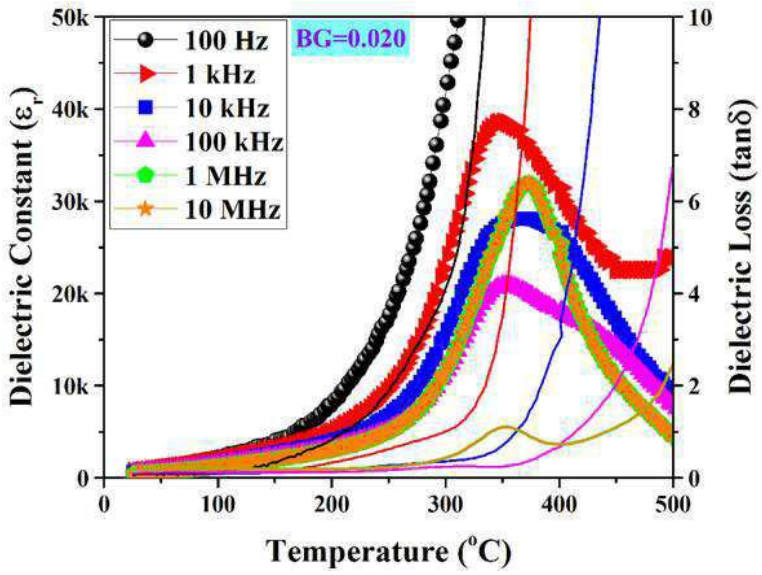
도면5b


100 Hz
1 kHz
10 kHz
100 kHz
1 MHz
10 MHz
BG=0.010
Dielectric Constant (ε_r)
Dielectric Loss (tanδ)
Temperature (°C)
50k
40k
30k
20k
10k
0
10
8
6
4
2
0
0
100
200
300
400
500

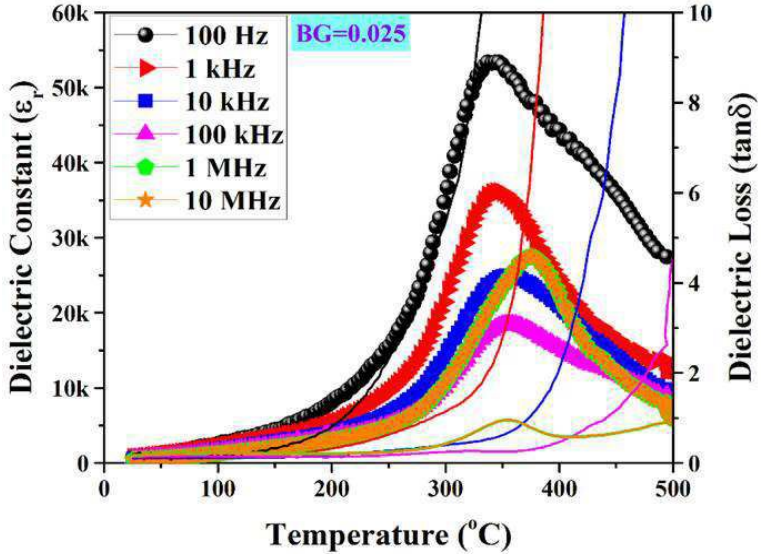
도면5c


100 Hz
1 kHz
10 kHz
100 kHz
1 MHz
10 MHz
BG=0.015
Dielectric Constant (ε_r)
Dielectric Loss (tanδ)
Temperature (°C)
50k
40k
30k
20k
10k
0
10
8
6
4
2
0
0
100
200
300
400
500

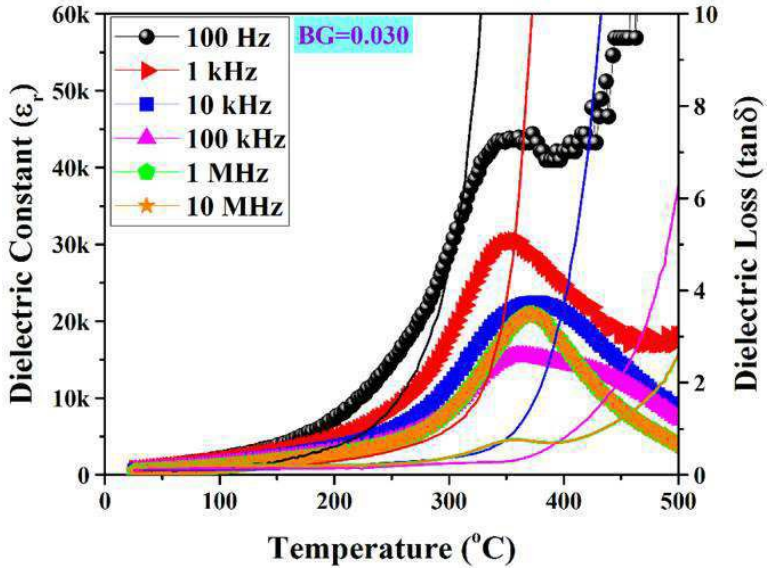
도면5d


100 Hz
1 kHz
10 kHz
100 kHz
1 MHz
10 MHz
BG=0.020
Dielectric Constant (εr)
Dielectric Loss (tanδ)
Temperature (°C)
0
10k
20k
30k
40k
50k
0
2
4
6
8
10
0
100
200
300
400
500

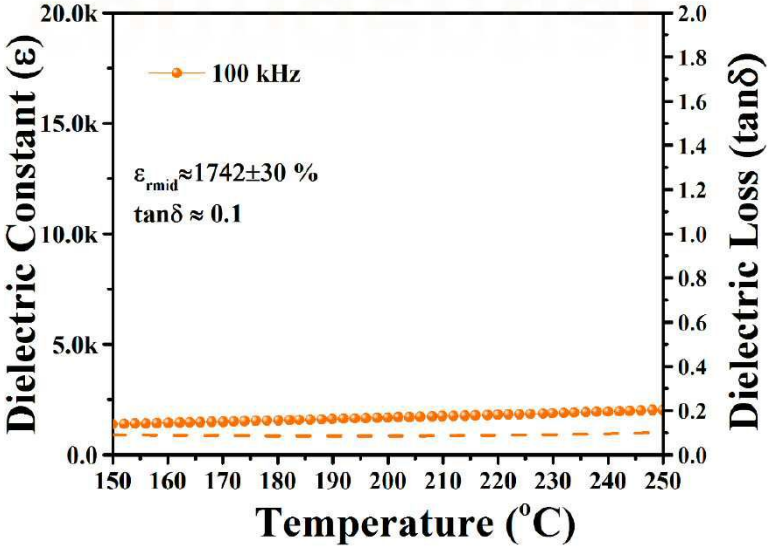
도면5e


100 Hz
1 kHz
10 kHz
100 kHz
1 MHz
10 MHz
BG=0.025
Dielectric Constant (εr)
Dielectric Loss (tanδ)
Temperature (°C)
0
10k
20k
30k
40k
50k
60k
0
2
4
6
8
10
0
100
200
300
400
500

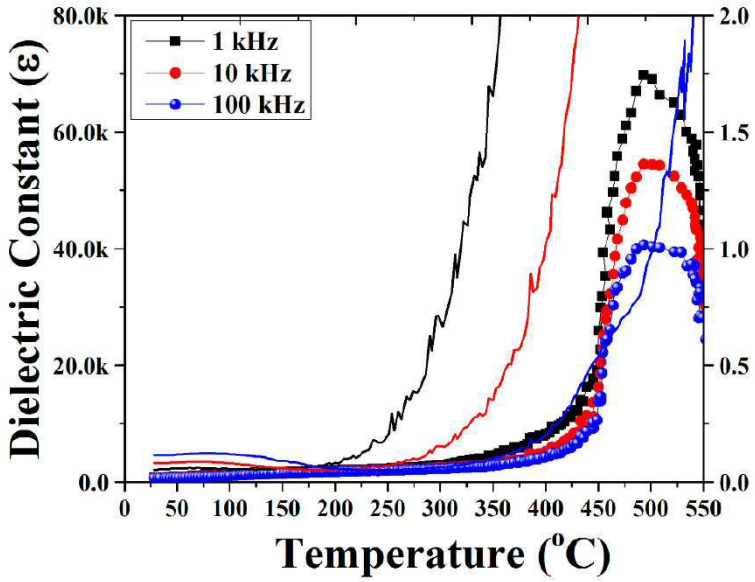
도면5f


100 Hz
1 kHz
10 kHz
100 kHz
1 MHz
10 MHz
BG=0.030
Dielectric Constant (ε_r)
Dielectric Loss (tanδ)
Temperature (°C)
60k
50k
40k
30k
20k
10k
0
10
8
6
4
2
0
0
100
200
300
400
500

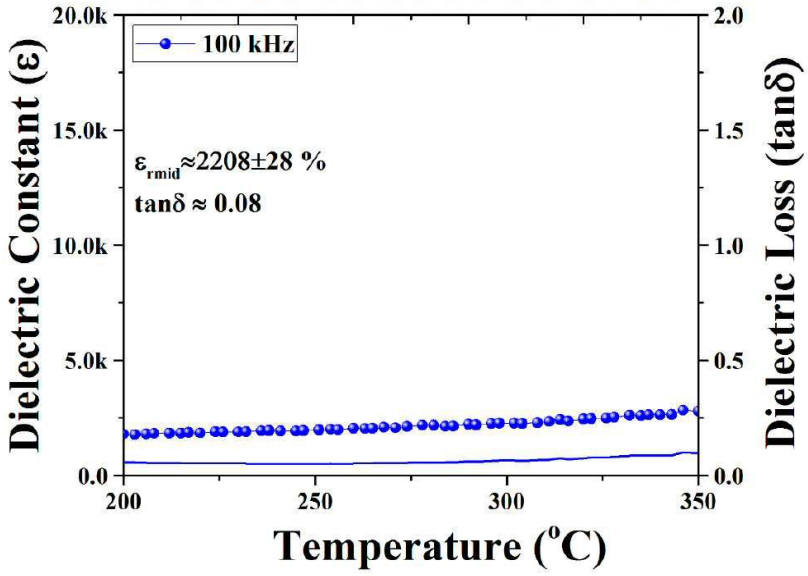
도면6


100 kHz
ε_rmid≈1742±30 %
tanδ ≈ 0.1
Dielectric Constant (ε)
Dielectric Loss (tanδ)
Temperature (°C)
20.0k
15.0k
10.0k
5.0k
0.0
2.0
1.8
1.6
1.4
1.2
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
150
160
170
180
190
200
210
220
230
240
250

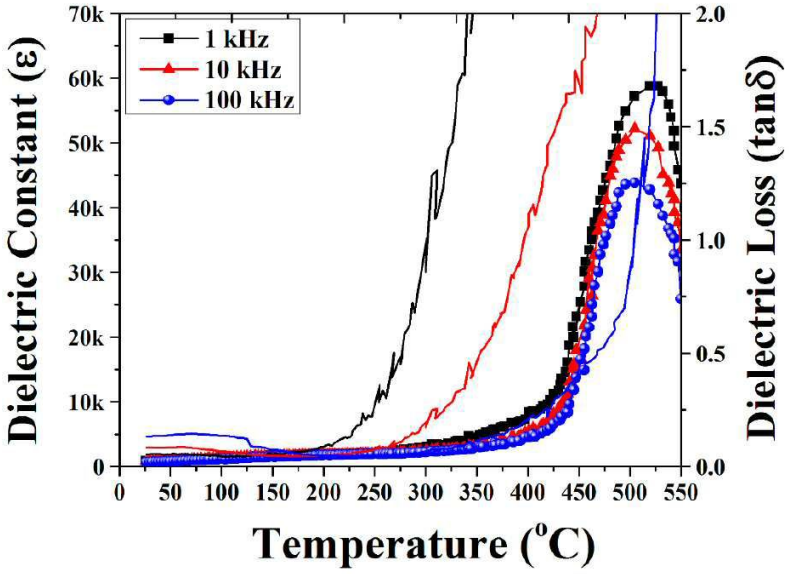
도면7a


80.0k
60.0k
40.0k
20.0k
0.0
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
1 kHz
10 kHz
100 kHz
0 50 100 150 200 250 300 350 400 450 500 550
Dielectric Constant (ε)
Temperature (°C)

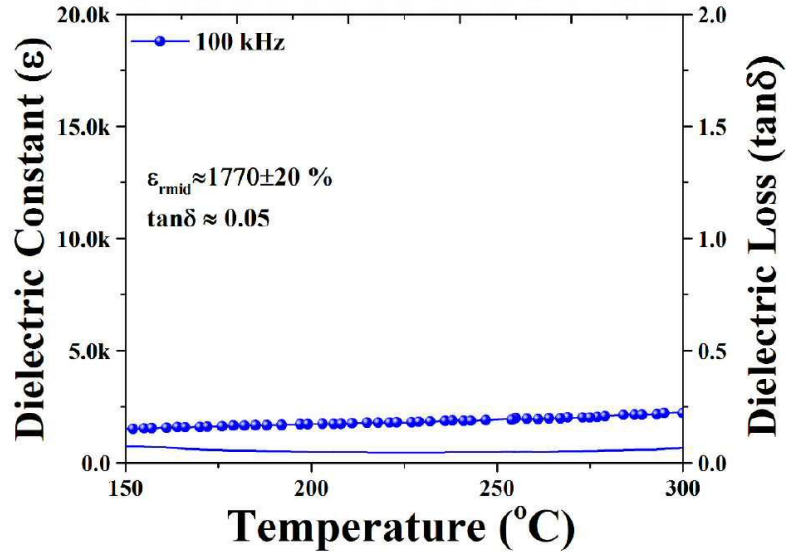
도면7b


20.0k
15.0k
10.0k
5.0k
0.0
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
100 kHz
ε_rmid≈2208±28 %
tanδ ≈ 0.08
200 250 300 350
Dielectric Constant (ε)
Dielectric Loss (tanδ)
Temperature (°C)

도면8a


1 kHz
10 kHz
100 kHz
Dielectric Constant (ε)
Dielectric Loss (tanδ)
Temperature (°C)
70k
60k
50k
40k
30k
20k
10k
0
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
0 50 100 150 200 250 300 350 400 450 500 550

도면8b


100 kHz
ε rmid≈1770±20 %
tanδ ≈ 0.05
Dielectric Constant (ε)
Dielectric Loss (tanδ)
Temperature (°C)
20.0k
15.0k
10.0k
5.0k
0.0
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
150 200 250 300