

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 (43) 공개일자	10-2013-0037985 2013년04월17일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.)	C04B 35/462 (2006.01) C04B 35/01 (2006.01) H01L 41/187 (2006.01)	(71) 출원인	울산대학교 산학협력단 울산 남구 무거2동 산29
(21) 출원번호	10-2011-0102584	(72) 발명자	이재신
(22) 출원일자	2011년10월07일		울산광역시 울주군 범서읍 장검길 123, 문수마을 동문굿모닝힐 102동1202호
심사청구일자	2012년05월10일		한형수
		(74) 대리인	울산광역시 울주군 두동면 대밀1길 1-2 (뒷면에 계속)
			특허법인태백

전체 청구항 수 : 총 4 항

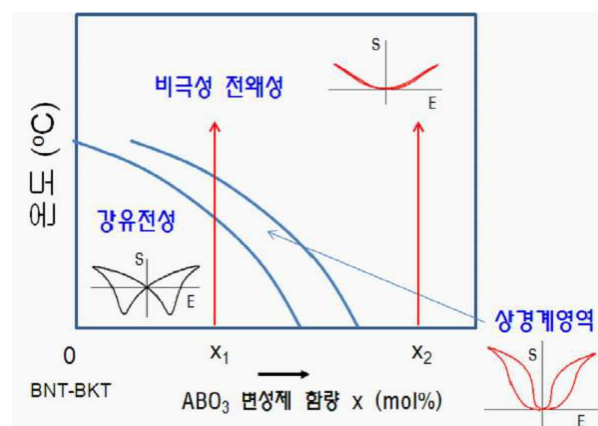
(54) 발명의 명칭 온도안정성이 우수한 전왜성 무연 세라믹 조성물 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 전왜성 무연 세라믹 조성물 및 그 제조방법에 관한 것으로서, 보다 구체적으로 본 발명의 전왜성 무연 세라믹 조성물은 $(1-x)\{(1-y)\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3 - y\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2}\text{TiO}_3\} + x\text{ABO}_3$ 조성을 가지며, 상기 ABO_3 는 $\text{Sr}(\text{K}_{0.25}\text{Nb}_{0.75})\text{O}_3$, BaZrO_3 , LaFeO_3 , CaZrO_3 및 LiTaO_3 로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상의 화합물이고, x 는 0.03 내지 0.08 이며, y 는 0 내지 0.4이다.

본 발명에 따른 전왜성 무연 세라믹 조성물은 인체에 유해하고 환경오염을 유발시키는 종래의 납 계통의 PZT나 PMN과는 달리 비스무스 계통의 압전 세라믹 소재를 제공하므로 환경 친화적이며, 전계 유도 변형율이 상온 부근에서 매우 안정되어, 온도 안정성이 요구되는 정밀기기용 액추에이터 소재로 유용하게 사용될 수 있다.

대표도 - 도2



(72) 발명자

찬 부 디엠 옥

베트남, 하노이시티 동다 디스트릭트 하오남 스트리트 86/20 45번

이한복

울산광역시 북구 두부곡7길 3, 3층 (연암동)

강진규

울산광역시 남구 야음2동 우방유화아파트 105동 703호

윤창호

부산광역시 부산진구 동평로223번길 98, D03호 (초읍동, 세호 스카이빌)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2011-0017993

부처명 교육과학기술부

연구사업명 핵심연구지원사업

연구과제명 전계유기 변형율이 700 pm/V 이상인 Bi계 무연 압전세라믹 적층형 액추에이터 연구

주관기관 울산대학교산학협력단

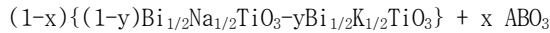
연구기간 2010.05.01 ~ 2013.04.30

특허청구의 범위

청구항 1

하기의 식 1과 같은 조성을 갖는 전왜성 무연 세라믹 조성물:

[식 1]



상기 ABO_3 는 $\text{Sr}(\text{K}_{0.25}\text{Nb}_{0.75})\text{O}_3$, BaZrO_3 , LaFeO_3 , CaZrO_3 및 LiTaO_3 로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상의 화합물이고, x 는 0.03 내지 0.08 이며, y 는 0 내지 0.4이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 ABO_3 는 $\text{Sr}(\text{K}_{0.25}\text{Nb}_{0.75})\text{O}_3$ 이고, x 는 0.04 내지 0.08인 전왜성 무연 세라믹 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 ABO_3 는 LiTaO_3 이고, x 는 0.05 내지 0.08인 전왜성 무연 세라믹 조성물.

청구항 4

Bi_2O_3 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 및 TiO_2 와,

SrCO_3 , SrO , Nb_2O_5 , BaCO_3 , BaO , ZrO_2 , La_2O_3 , FeO , CaCO_3 , Li_2CO_3 및 Ta_2O_5 로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 이상의 금속산화물 분말을 각각 칭량하고 혼합한 후 밀링하는 단계;

상기 밀링한 분말을 건조시키고 700 ~ 1000℃에서 1 ~ 3시간 동안 하소시켜 고상 화학반응을 일으키는 단계;

상기 하소된 세라믹 분말을 습식 분쇄하고 건조시킨 후, 성형하는 단계; 및

상기 성형체를 1100 ~ 1200℃의 온도범위에서 1 ~ 5시간 동안 소결하여 판상의 시편을 제조하는 단계를 포함하는 전왜성 무연 세라믹 조성물의 제조방법.

명세서

기술분야

[0001]

본 발명은 전왜성 무연 세라믹 조성물에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 납을 함유하지 않고, 주변 온도의 변화에 따른 전계유도 변형율의 변화가 작은 전왜성 무연 세라믹 조성물 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002]

일반적으로 압전성 (piezoelectric) 및 전왜성 (electrostrictive) 세라믹은 전자산업과 메카트로닉스 분야에서 중요한 역할을 하며, 도 1과 같은 전계 유기 변형 특성을 이용하여 카메라 렌즈 제어, 자동차 연료 분사 장치, 반도체 공정용 정밀 제어 스테이지 등에 사용되는 액추에이터 부품으로 널리 응용되고 있다, 현재 주로 이용되

는 압전소재는 강유전체로, 이를 이용하여 전왜소재와의 차이를 살펴보면 도 1과 같이 전계-변형율 (S-E) 이력 곡선에 확인한 차이를 보인다. 압전 소재는 도 1의 a와 같이 나비모양의 전계 유도 변형율 이력곡선을 보이며, 최대 전계인 E_{max} 에서 유도되는 변형율인 S_{max} 가 중요한 성능지수이다. 또한 전계 방향을 변화시키면 이력곡선을 나타내게 되고 이때 나비 꼬리 점에 해당하는 음의 변형율 S_{neg} 가 관찰되는 것이 특징이다. 이는 현재 주로 이용되는 강유전체의 압전소재 내부에 존재하는 강유전성 분역의 회전에 의한 것으로 알려져 있다. 반면에 도 1의 b에 나타낸 전왜성 소재는 강유전성 분역이 존재하지 않아 S-E 곡선에서 이력이 거의 나타나지 않으며, 변형율 S가 E^2 에 비례하는 곡선을 보인다. 따라서 전계의 방향에 상관없이 거의 동일한 변형율 S를 보이는 특징을 가지고, 강유전체의 이력곡선에서 관찰되는 S_{neg} 가 나타나지 않는다.

[0003] 현재 강유전성 압전 소재로는 $Pb(Zr,Ti)O_3$ (이하, 'PZT'라고 함) 계 세라믹 소재가 가장 많이 이용되고 있으며, 전왜성 소재로는 $Pb(Mg,Nb)O_3$ (이하, 'PMN'라고 함)계 세라믹 소재가 가장 널리 이용되고 있다. 이 두 가지 종류의 소재 모두 중량비로 50% 이상의 납을 포함하고 있기 때문에, 인체에 해롭고 환경오염을 유발시킨다는 문제점이 있다. 최근 전 세계적으로 전자산업을 중심으로 납이 함유된 소재의 사용이 규제되고 있으나, PZT 계 압전소재와 PMN계 전왜소재를 대체할 수 있는 무연 소재가 아직 개발되지 않아 규제 대상에서 제외되고 있지만, 전계유도 변형특성이 우수한 무연 소재가 개발되면 PZT계 압전 소재와 PMN계 전왜소재의 사용은 제한될 전망이다.

[0004] 이를 근본적으로 해결하기 위한 방안으로 원천적으로 납을 포함하지 않는 무연(Pb-free)계통의 재료들의 활용을 고려할 수 있지만, 현시점에서 무연 계통의 재료들은 그 특성들이 기존의 PZT를 대체할 수준에 미치지 못하고 있는 실정이다.

[0005] 한편, 최근까지 개발된 무연 압전 세라믹스 중에서 Bi계 무연 압전 세라믹스 재료는 크게 $(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$ (BNT)와 $(Bi_{0.5}K_{0.5})TiO_3$ (BKT)가 있으며, 이들은 페로브스카이트(Perovskite) 구조를 가지며 우수한 압전 특성을 가진다. 강한 압전성, 실온에서 큰 잔류분극(remnant polarization), 높은 상전이점을 갖고 있다는 장점이 있지만, 항전계(coercive field)가 높고 절연과괴전압(breakdown voltage)이 낮아서 분극이 어렵다는 단점으로 인하여 실용적인 소자로 활용되기에는 압전 특성이 미흡하다는 문제점이 있다. 또한 전계 유도 변형율이 주변 온도의 변화에 따라 크게 변한다는 문제점을 가지고 있다. 실제 반도체 장비나 원자현미경과 같은 정밀 기기에 사용되는 액추에이터의 경우에는 주변 온도 변화나 내부 소자의 발열에 의해 작동 중에 액추에이터의 온도가 변화하므로 변형율의 온도 의존성이 매우 중요하다.

[0006] 따라서, 납이 함유된 PZT나 PMN 등의 소재를 대체할 수 있고, 전계 유도 변형율의 온도 의존성이 작은 친환경 무연 세라믹스의 개발이 절실히 요구되고 있는 실정이다. 이에 본 발명자들은 이러한 종래기술의 문제점을 해결하고자 여러 가지 압전특성 중에서도 압전 및 전왜 액추에이터 분야에 적용하기 위해서 Bi계 perovskite 화합물에 다른 perovskite 화합물을 첨가하여 단일 상의 고용체를 합성하는 방법으로 전계를 인가할 때 높은 변형율을 나타내고, 변형율의 온도안정성이 우수한 무연 전왜성 소재를 제조하는데 착안하여 연구를 계속하여 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 따라서 본 발명은 인체에 유해하고 환경오염을 유발시키는 종래의 납 계통의 PZT나 PMN과는 달리 비스무스 계통의 압전 세라믹 소재로써, 환경 친화적이고, 소량의 무연 ABO_3 구조의 산화물을 첨가함으로써 인하여 전계를 인가할 때 높은 변형율을 나타내고, 상온 부근에 변형율의 온도변화에 따른 변동폭이 작은 전왜성 무연 세라믹 조성물을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0008] 상기 과제를 해결하기 위해서, 본 발명은 $(1-x)\{(1-y)Bi_{1/2}Na_{1/2}TiO_3-yBi_{1/2}K_{1/2}TiO_3\} + xABO_3$ 조성을 가지는 전왜성 무연 세라믹 조성물을 제공한다.

[0009] 상기 ABO_3 는 $Sr(K_{0.25}Nb_{0.75})O_3$, $BaZrO_3$, $LaFeO_3$, $CaZrO_3$ 및 $LiTaO_3$ 로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상의 화합물이고, x 는 0.03 내지 0.08 이며, y 는 0 내지 0.4이다.

[0010] 또한 본 발명은 Bi_2O_3 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 및 TiO_2 와,

[0011] $SrCO_3$, SrO , Nb_2O_5 , $BaCO_3$, BaO , ZrO_2 , La_2O_3 , FeO , $CaCO_3$, Li_2CO_3 및 Ta_2O_5 로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 이상의 금속산화물 분말을 각각 칭량하고 혼합한 후 밀링하는 단계; 상기 밀링한 분말을 건조시키고 700 ~ 1000 °C에서 1 ~ 3시간 동안 하소시켜 고상 화학반응을 일으키는 단계; 상기 하소된 세라믹 분말을 습식 분쇄하고 건조시킨 후, 성형하는 단계; 및 상기 성형체를 1100 ~ 1200°C의 온도범위에서 1 ~ 5시간 동안 소결하여 판상의 시편을 제조하는 단계를 포함하는 전왜성 무연 세라믹 조성물의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0012] 본 발명에 따른 전왜성 무연 세라믹 조성물은 인체에 유해하고 환경오염을 유발시키는 종래의 납 계통의 PZT나 PMN과는 달리 비스무스 계통의 압전 세라믹 소재를 제공하므로 환경 친화적이며, 전계 유도 변형율이 상온 부근에서 매우 안정되어, 온도 안정성이 요구되는 정밀기기용 액추에이터 소재로 유용하게 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0013] 도 1은 강유전성 압전 소재와 전왜소재의 S-E (전계유도 변형율) 이력 곡선을 비교하여 나타낸 것이다.

도 2는 상온부근에서 BNT-BKT- ABO_3 의 상태도와 전계유도 변형 특성의 변화를 나타낸 것이다.

도 3은 본 발명의 일실시예에 따른 25-100°C 구간에서 각각 온도를 변화시키면서 측정한 $(1-x)\{0.82Bi_{1/2}Na_{1/2}TiO_3-0.18Bi_{1/2}K_{1/2}TiO_3\} + x Sr(K_{0.25}Nb_{0.75})O_3$ ($x=0, 0.02, 0.05$) 세라믹스의 S-E 이력곡선의 변화를 나타낸 것이다.

도 4는 본 발명의 다른 실시예에 따른 BNT-BKT-LT 삼성분계 상태도 및 S-E 특성의 변화를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0014] 본 발명은 하기의 식 1과 같은 조성을 갖는 전왜성 무연 세라믹 조성물을 제공한다.

[0015] [식 1]

[0016] $(1-x)\{(1-y)Bi_{1/2}Na_{1/2}TiO_3-yBi_{1/2}K_{1/2}TiO_3\} + x ABO_3$

[0017] 상기 ABO_3 는 $Sr(K_{0.25}Nb_{0.75})O_3$, $BaZrO_3$, $LaFeO_3$, $CaZrO_3$ 및 $LiTaO_3$ 로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상의 화합물이고, x 는 0.03 내지 0.08 이며, y 는 0 내지 0.4이다.

[0018] 비스무스(Bi)계 무연 압전 세라믹스 재료는 크게 $Bi_{1/2}Na_{1/2}TiO_3$ (BNT)와 $Bi_{1/2}K_{1/2}TiO_3$ (BKT)로 대변된다. 조성적으로 ABO_3 로 표현되며, BNT의 경우는 A자리에 Bi^{3+} 와 Na^+ 이 공존하고, BKT의 경우는 A자리에 Bi^{3+} 와 K^+ 이 공존하는 A위치 복합 페로브스카이트(perovskite) 구조를 갖는다.

[0019] 본 발명에 따른 $Bi_{1/2}Na_{1/2}TiO_3 - Bi_{1/2}K_{1/2}TiO_3$ 고용체를 X선 회절 분석으로 결정구조를 분석해 보면 능면정 또는 정방정 구조를 나타내고 전기적으로는 강유전성을 나타낸다. 그러나 이러한 고용체에 조성이 다른 ABO_3 페로브스카이트 화합물을 고용시키면 능면정이나 정방정 구조에서 비극성의 전왜특성을 나타내는 유사입방정으로 상전이가 일어난다. 능면정이나 정방정의 강유전상은 전계유도 변형율이 높은 장점은 있지만 온도를 변화시킬 때 변형율의 변화가 심하게 일어난다. 따라서 본 발명의 발명자들은 BNT-BKT 고용체에 다른 ABO_3 화합물을 첨가하여 도 2와 같이 상변태를 유도하여 전왜성 상으로 변성하는 방법을 발명하였다.

- [0020] 도 2를 참조하면, 조성 x_1 과 같이 강유전성이나 상경계 영역의 조성물은 온도가 올라가면 강유전성-비극성 상경계를 지나므로 전계유도 변형 특성이 심한 변화를 보이므로 변형율의 온도특성이 매우 불량한 문제를 보이거나, 도 2의 x_2 와 같은 전왜성 조성물은 온도가 올라가더라도 상온부근에서 상전이가 일어나지 않으므로 변형율의 온도 특성이 양호한 특징을 보인다.
- [0021] 본 발명에 따른 미량의 ABO_3 를 고용한 전왜성 유사입방정 상은 강유전상에 비해 전계유도 변형율이 다소 낮아지지만 액추에이터가 주로 이용되는 25℃ 에서 100℃ 구간에서 온도 변화에 따라 변형율의 변화가 15% 미만으로 우수한 온도특성을 나타낸다. 온도 특성이 우수한 전왜성 상의 영역은 추가되는 ABO_3 변성제의 종류에 따라 다르지만 3~8 mol% ($x=0.03\sim0.08$)의 범위가 바람직하며, 이보다 낮으면 온도 특성이 불량한 문제가 발생되고 이 영역보다 더 함량이 높으면 최대 변형율 S_{max} 가 낮아지는 문제가 발생한다.
- [0022] 또한, $Bi_{1/2}Na_{1/2}TiO_3$ 및 $Bi_{1/2}K_{1/2}TiO_3$ 의 함량 비율을 결정짓는 y 값은 0 내지 0.4임이 바람직하며, 이에 제한되는 것은 아니나, $Bi_{1/2}K_{1/2}TiO_3$ 의 함량이 0.4 이상이면 역시 최대 변형율 S_{max} 가 낮아지는 문제가 발생한다.
- [0023] 본 발명의 한 구체예에서 추가되는 ABO_3 가 $Sr(K_{0.25}Nb_{0.75})O_3$ 인 경우, 상기 x 는 0.04 내지 0.08일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0024] 본 발명의 다른 구체예에서, 추가되는 ABO_3 가 $LiTaO_3$ 인 경우, x 는 0.05 내지 0.08일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0025] 한편, 본 발명에 따르면 상기 식 1과 같은 조성을 갖는 전왜성 무연 세라믹 조성물은 고상반응법(solid-state process)으로 합성하는 것이 바람직하며, 따라서 본 발명은
- [0026] Bi_2O_3 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 및 TiO_2 와,
- [0027] $SrCO_3$, SrO , Nb_2O_5 , $BaCO_3$, BaO , ZrO_2 , La_2O_3 , FeO , $CaCO_3$, Li_2CO_3 및 Ta_2O_5 로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 이상의 금속산화물 분말을 각각 칭량하고 혼합한 후 밀링하는 단계;
- [0028] 상기 밀링한 분말을 건조시키고 700 ~ 1000℃에서 1 ~ 3시간 동안 하소시켜 고상 화학반응을 일으키는 단계;
- [0029] 상기 하소된 세라믹 분말을 습식 분쇄하고 건조시킨 후, 성형하는 단계; 및
- [0030] 상기 성형체를 1100 ~ 1200℃의 온도범위에서 1 ~ 5시간 동안 소결하여 판상의 시편을 제조하는 단계를 포함하는 전왜성 무연 세라믹 조성물의 제조방법을 제공한다.
- [0031] 이하 각 단계를 상세히 설명한다.
- [0032] 우선, 원료 분말들로서 Bi_2O_3 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 , TiO_2 , $SrCO_3$ (SrO 로 대체 가능), Nb_2O_5 , $BaCO_3$ (BaO 로 대체 가능), ZrO_2 , La_2O_3 , FeO , $CaCO_3$, Li_2CO_3 , Ta_2O_5 중 선택된 어느 하나 이상의 금속산화물 분말을 첨가하여 각 조성에 따라 각각 칭량하고 혼합한 후 밀링한다. 본 발명의 일실시예에서는 볼 밀링방법으로 24시간 동안 습식 혼합을 하였으며, 용매로는 무수 에탄올, 에탄올, 아세톤 등과 같은 유기용매를 사용할 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0033] 이때, 상기 Na_2CO_3 와 K_2CO_3 는 흡습성을 갖기 때문에 보관 중 주변 환경으로부터 수분을 흡수하여 무게가 증가하므로 칭량 전 건조가 충분하지 않으면 함유하고 있는 수분의 양만큼 조성이 틀려지게 되고 그에 따라 압전 특성도 변하게 된다. 따라서, Na_2CO_3 와 K_2CO_3 분말을 건조오븐에 넣어 80~100℃에서 24시간 동안 충분히 건조시키면서 이미 함유된 수분의 건조에 따른 무게감소가 더 이상 없는 상태, 즉 완전 건조의 상태를 확인한 후 칭량하는 것이 바람직하다.

- [0034] 다음으로, 밀링한 분말을 60-100℃의 온도에서 건조시키고 고상 화학반응을 일으키기 위하여 700-1000℃에서 2 시간 동안 하소한다. 이때, 분말의 균질성을 높이기 위하여 밀링과 건조를 반복한 후 1차 하소보다 높은 온도에서 2차 하소할 수 있다.
- [0035] 다음으로, 하소된 세라믹 분말을 습식 분쇄하고 건조시킨 후, 건조된 분말의 성형한다. 이 때 성형을 위한 결합제로서 PVA (Polyvinyl alcohol)을 5 중량% 첨가하여 혼합하고 성형할 수 있다. 본 발명의 일실시예에서는 성형시 직경이 15 mm인 금형을 사용하여 약 100 MPa의 압력을 가하여 성형하였다.
- [0036] 다음으로, 성형체를 1100 ~ 1200℃의 온도범위에서 1 ~ 5시간 동안 소결하여 판상의 시편을 제조한다.
- [0037] 이하 실시예에서는, 상기 시편의 양면에 고전압을 인가하면서 선형가변 미분변환기(LVDT : linear variable differential transducer)를 이용하여 전계유도 변형율을 측정하였다.
- [0038] 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.
- [0039] <실시예 1>
- [0040] $(1-x)\{0.82\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3-0.18\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2}\text{TiO}_3\} + x \text{Sr}(\text{K}_{0.25}\text{Nb}_{0.75})\text{O}_3$ 의 조성을 갖는 전왜성 무연 세라믹 조성물을 대상으로 실험을 수행하였다 (이하 $\text{Sr}(\text{K}_{0.25}\text{Nb}_{0.75})\text{O}_3$ 을 'SKN'이라 약칭함). x 값을 0, 0.02, 0.05로 변화시키며 각 시편에 따른 전계유도 변형율을 측정하였다.
- [0041] 시편의 양면에 고전압을 인가하면서 선형가변 미분변환기(LVDT : linear variable differential transducer)를 이용하여 전계유도 변형율을 측정하였으며, 도 1과 같이 측정된 전계유도 변형 곡선에서 최대변형율 $S_{\max}$ 를 구하였다.
- [0042] 도 3에 상기 화합물의 S-E 곡선의 온도에 따른 변화를 나타내었다.
- [0043] 먼저 x=0인 SKN이 함유되지 않은 BNT-BKT 상의 S-E 곡선을 살펴보면 25-100℃의 온도 범위에서 모두 나비모양의 이력곡선을 나타내고 음의 변형율 S_{neg} 가 관찰된다. 이는 25-100℃ 온도 범위에서 BNT-BKT가 강유전성을 가짐을 의미한다. 그러나 SKN으로 2 mol% 치환한 x=0.02인 조성물에 대한 결과를 보면, 상온에서는 나비모양의 S-E 이력곡선을 나타내지만 50℃에서 음의 변형율 S_{neg} 가 사라지고 100℃에서는 이력이 거의 없어지고 도 1의 우측과 같은 전왜성 S-E 곡선을 나타냄을 알 수 있었다. 이는 50-75℃ 부근에서 강유전상에서 비극성 전왜성 상으로 상변태가 일어남을 의미한다. 반면에 SKN으로 5 mol% 치환한 x=0.05 경우의 S-E 곡선의 온도의존성을 보면 $S_{\max}$ 가 다소 낮아졌지만 25-100℃의 범위에서 거의 동일한 전왜성 S-E 곡선을 나타냄을 알 수 있었다. 따라서 SKN을 2 mol% 이상 첨가하여 BNT-BKT-SKN 고용체를 제조하면 온도특성이 우수한 변형율을 나타내는 전왜성 소재를 얻을 수 있음을 알 수 있었다.
- [0044] <실시예 2>
- [0045] 실시예 1에 대한 실험을 BaZrO_3 , LaFeO_3 , CaZrO_3 , LiTaO_3 등에 대해서도 확장하여 이의 BNT-BKT 화합물에 대한 첨가량(x 값) 변화에 따른 전계 유도 변형율의 온도 특성을 알아보았다. 결과를 표 1에 나타내었다. 표 1을 참조하면, 많은 경우에 25-100℃ 구간에서 6 kV/mm의 전계를 인가한 경우 최대변형율 $S_{\max}$ 가 15% 이내의 작은 변화를 보이는 것을 알 수 있다.

표 1

시료	조성			25-100 °C 구간에서 6 kV/mm 전계 하에서 측정된 전계유기 변형률 (%)				상온 값 기준 변화율 (%)
	y	변성제 조성	x	상온값 (25 °C)	최저값	최고값	변동폭	
1	0.18	$\text{Sr}(\text{K}_{0.25}\text{Nb}_{0.75})\text{O}_3$	0	0.122	0.122	0.201	0.079	64.8
2			0.02	0.233	0.233	0.398	0.165	70.8
3			0.05	0.204	0.189	0.204	0.015	7.3
4	0.18	BaZrO_3	0.01	0.212	0.177	0.294	0.117	55.2
5			0.02	0.266	0.266	0.3	0.034	12.8
6			0.04	0.256	0.240	0.256	0.016	6.3
7			0.05	0.218	0.213	0.227	0.014	6.4
8	0.22	LaFeO_3	0	0.198	0.198	0.270	0.071	35.8
9			0.02	0.373	0.347	0.387	0.040	10.7
10			0.03	0.326	0.281	0.326	0.045	13.9
11			0.06	0.163	0.163	0.166	0.003	1.9
12	0.22	CaZrO_3	0.03	0.406	0.172	0.406	0.235	57.8
13			0.06	0.220	0.211	0.227	0.016	7.3

<실시예 3>

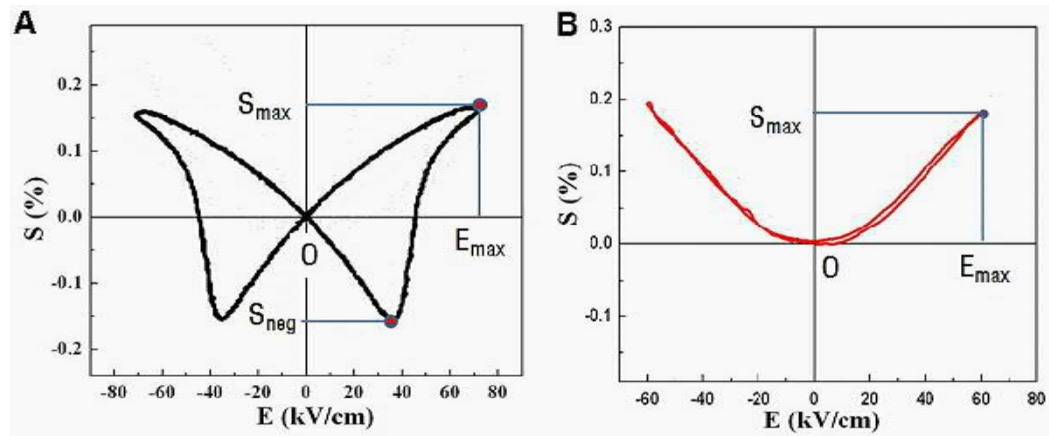
본 발명의 발명자들은 상기 상변태 현상이 일어나는 범위를 파악하기 위하여 LiTaO_3 (LT)를 치환한 BNT-BKT-LT 삼성분계 상태도를 조사하여 그 결과를 도 4에 나타내었다.

그 결과 $(1-x)\{(1-y)\text{BNT}-y\text{BKT}\} + x \text{LT}$ 의 조성에서 $x < 0.06$ 이고 $y < 0.18$ 인 영역에서는 결정구조가 능면정 (rhombohedral)이고 전기적으로는 강유전성(FE: ferroelectric)인 영역 (도 4에서 Region I (FE_R)이라고 구분함)이 존재하고, $x < 0.04$ 이고 $y > 0.18$ 인 영역 (도 3에서 Region II (FE_T)이라고 구분함)에서는 결정구조가 정방정 (tetragonal)이고 전기적으로는 역시 강유전성이고, 그 이상의 LT가 치환되면 (도 3에서 Region III (NP_{PC})이라고 구분함), 결정구조가 유사입방정 (pseudo-cubic)이고 전기적으로는 비극성(non-polar)이면서 전왜성 S-E 거동을 보이는 것으로 밝혀졌다. 이러한 현상을 표 1의 시료들에 대해서는 전계 유도 변형율이 가장 높은 영역인 $y=0.18 \sim 0.22$ 의 좁은 영역에서만 확인했지만 넓은 y 조성 영역에서도 유사한 거동을 나타낼 것임을 쉽게 유추 할 수 있다.

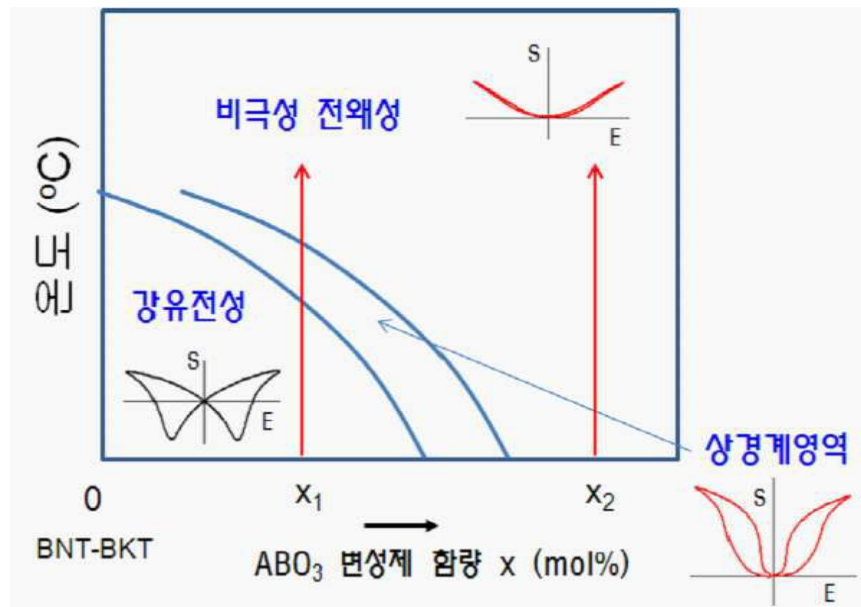
이상으로 본 발명의 특정한 부분을 상세히 기술하였는 바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서, 이러한 구체적 기술은 단지 바람직한 실시예일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서, 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

도면

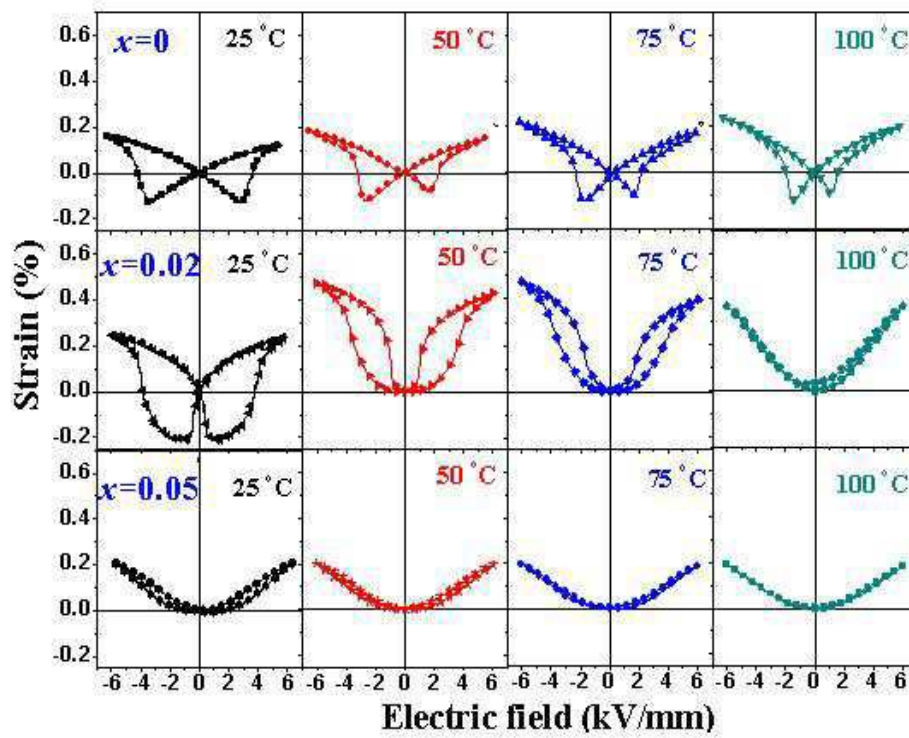
도면1



도면2



도면3



도면4

