(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0130286
(43) 공개일자 2023년09월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C04B 35/63 (2006.01) *C01G 23/00* (2006.01)
C01G 33/00 (2006.01) *C04B 35/495* (2006.01)
C04B 35/626 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C04B 35/6303 (2013.01)
C01G 23/006 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-0027242
(22) 출원일자 2022년03월03일
심사청구일자 2022년03월03일

(71) 출원인
한국재료연구원
경상남도 창원시 성산구 창원대로 797 (상남동)
(72) 발명자
최종진
부산광역시 해운대구 마린시티3로 51, 아델리스아파트 101동3001호
민유호
경상남도 창원시 성산구 원이대로878번길 9 창원가음한화꿈에그린
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인(유한) 대아

전체 청구항 수 : 총 11 항

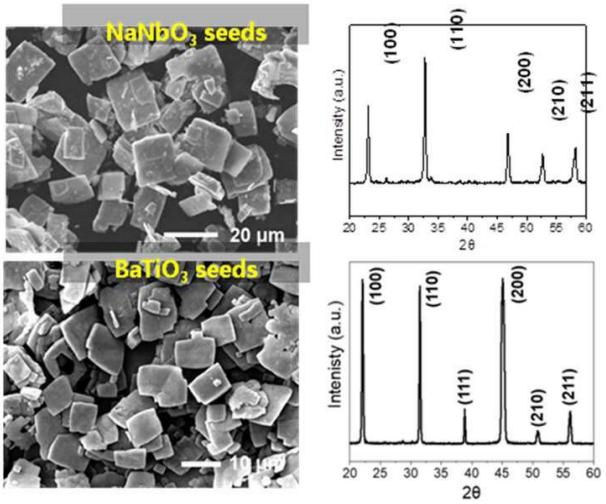
(54) 발명의 명칭 **나노 입자가 흡착된 이종 구조의 페로브스카이트 시드, 그 제조 방법 및 이를 이용하여 제조된 KNN 배향 세라믹**

(57) 요 약

Pb계 페로브스카이트 시드 및 그 제조 방법에 대하여 개시한다.

본 발명에 따른 Pb계 페로브스카이트 시드는 Na, Mg 및 Pb를 포함하고, $(Na_xBi_{0.4-x}Pb_{0.6})(Ti_{1-y}Mg_y)O_3$ 의 조성을 가진다. (단, $0 < x \leq 0.2$, $0.12 \leq y < 0.15$ 이다.)

대 표 도 - 도4



(52) CPC특허분류
C01G 33/00 (2013.01)
C04B 35/495 (2013.01)
C04B 35/62605 (2013.01)
H10N 30/8542 (2023.02)
C01P 2002/34 (2013.01)
C04B 2235/3236 (2013.01)
C04B 2235/768 (2013.01)

(72) 발명자
안철우
경상남도 창원시 성산구 삼정자로 79 유니온빌리지 아파트
차현애
경상남도 창원시 의창구 창원천로94번길 19
한병동
경상남도 창원시 성산구 삼정자로 79 유니온빌리지 아파트
김정환
경상남도 김해시 금관대로599번길 11 대동아파트

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711126620
과제번호	2020M3H4A310559312
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	나노 및 소재 기술개발사업 국가핵심소재연구단(플랫폼형)
연구과제명	TGG 기반 압전 다결정 제조를 위한 seed 합성기술 개발(1단계)(2/3)
기 여 율	1/1
과제수행기관명	한국재료연구원
연구기간	2021.01.25 ~ 2021.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

페로브스카이트(ABO_3) 구조를 가지는 시드이며,

상기 시드의 표면에 흡착된 나노입자들을 포함하는 이종구조(hetero-structure) 시드.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 시드는 판상형상(template)을 가지는 시드.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 페로브스카이트 구조는 $BaTiO_3$ (BT), $(K,Na)NbO_3$ (KNN), $NaNbO_3$ (NN) 중 적어도 하나를 포함하는 시드.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 나노입자는 $(K,Na)NbO_3$ (KNN) 조성을 가지는 시드.

청구항 5

(a) 페로브스카이트(ABO_3) 구조의 시드를 제조하는 단계;

(b) 상기 페로브스카이트 시드와 나노입자용 원료분말을 혼합한 후 용매열(solvo-thermal) 합성하는 단계;

(c) 상기 (b) 합성하는 단계에서 형성된 상기 페로브스카이트 구조의 시드 표면에 흡착된 나노입자를 포함하는 이종구조 시드를 세척하는 단계;

를 포함하는 이종구조 시드의 제조 방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 (a) 단계에서 제조된 페로브스카이트 구조의 시드는 $BaTiO_3$ (BT), $(K,Na)NbO_3$ (KNN), $NaNbO_3$ (NN) 중 적어도 하나를 포함하는 제조 방법.

청구항 7

제5항에 있어서,

상기 나노입자는 $(K,Na)NbO_3$ (KNN) 조성을 가지는 제조 방법.

청구항 8

제1항 내지 제4항의 어느 한 항의 이종구조 시드로 배향되고,

기지(matrix)는 $(K,Na)NbO_3$ (KNN) 성분을 가지는 압전소자.

청구항 9

기지(matrix)는 $(K,Na)NbO_3$ (KNN) 성분을 가지고,

92% 이상의 Lotgering factor(L.F.) 값을 가지며,

압전상수 (d_{33})는 150 이상인 압전소자.

청구항 10

제8항의 압전소자를 포함하는 기능성 소자.

청구항 11

제9항의 압전소자를 포함하는 기능성 소자.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 나노 입자가 그 표면에 흡착된 이종 구조의 페로브스카이트 시드, 그 제조 방법 및 이를 이용하에 제조된 KNN 세라믹에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 압전 소자는 사용자의 기계적 에너지를 전기적 에너지로 변환하거나 또는 이와는 반대로 전기적 에너지를 압전 소자에 가하여 기계적 에너지로 변환시킬 수 있는 소자이다.

[0003] 압전 소자는 우수한 압전 특성에 기인하여, 변압기, 액추에이터, 트랜스듀서, 센서, 레조네이터, 필터 등의 기능 소자(functional device) 용도로 광범위하게 응용되고 있다.

[0004] 압전 소자로는 일반적으로 페로브스카이트 구조가 가장 널리 사용되고 있다.

[0005] 상기 페로브스카이트 구조를 가지는 압전 소자는 대부분 납을 주성분으로 하는 $Pb(Zr,Ti)O_3$계 조성 또는 $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})TiO_3$계 조성이 사용되고 있다.

[0006] 그러나 상기 조성물들은 납(Pb) 성분의 환경 및 인체 독성으로 인해 근본적인 사용 한계를 가진다.

[0007] 한편, $K_{1-x}Na_xNbO_3$계 (이하, KNN계라 한다) 페로브스카이트는 기존의 납 성분을 가지는 페로브스카이트를 대체할 수 있는 친환경 무연계(Pb free) 압전 소재이다. 그러나, 일반적인 다결정의 세라믹의 경우 특성이 낮은 단점이 있다.

[0008] 상기 페로브스카이트 소재를 제조하는 방식 중 TGG(Templated Grain Growth) 방식은 고배향성을 지닌 시드를 템플레이트(template)로 활용하여 다결정 분말이 배향성을 가지도록 성장시키는 방법이다.

[0009] 상기 TGG 방식에서의 배향 성장을 통해 제조된 다결정 세라믹의 압전 특성은 무배향 다결정 압전 세라믹의 압전

특성 대비 배향 성장으로 인해 크게 증가하는 것으로 알려져 있다.

[0010] 현재까지 무연 (Pb-free) 압전세라믹 제조를 위해 TGG 공정에 사용되는 seed의 종류는 대표적으로 $BaTiO_3$ (BT), $NaNbO_3$ (NN), $K_{1-x}Na_xNbO_3$ (KNN) 등이 주로 사용되었다.

[0011] 상기와 같은 기존의 시드를 사용하는 방법의 가장 큰 문제는 시드 자체의 제작이 어렵거나(KNN 시드), 기지(matrix, 매트릭스) 분말과 시드의 조성 성분이 서로 다르다는 것이다($BaTiO_3$ (BT), $NaNbO_3$ (NN) 시드).

[0012] 특히 시드와 기지의 조성 성분이 크게 다른 경우($BaTiO_3$ (BT), $NaNbO_3$ (NN) 시드), 상기 TGG공정을 통해 다결정 세라믹을 배향 시키기 어려우며 나아가 만일 배향이 된다 해도 시드와 기지 사이의 조성 성분의 차이로 인한 성분간의 상호 확산으로 인해 압전 소결체 내부에 다수의 기공을 포함할 수 있다.

[0013] 또한 시드와 기지 분말 사이의 격자상수의 불일치도가 크게 되면($BaTiO_3$ (BT), $NaNbO_3$ (NN) 시드), 시드와 기지 사이의 계면에서 배향성장이 일어나기 어려운 문제가 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0014] 본 발명의 목적은 상기의 문제점을 극복한 새로운 구조의 페로브스카이트 시드, 상기 시드의 제조 방법 및 이을 이용한 KNN 배향 세라믹을 제공하는 것이다.

[0015] 구체적으로 본 발명의 목적은 세라믹 기지(매트릭스)와 유사한 조성을 가지는 이종 구조(hetero-structured)의 페로브스카이트 시드, 상기 시드의 제조 방법 및 이을 이용한 KNN 배향 세라믹을 제공하는 것이다.

[0016] 보다 구체적으로 본 발명의 목적은 시드와 세라믹 기지(매트릭스) 사이에 시드와 기지의 조성 차이에 대한 버퍼층(buffer layer)을 제공하는 페로브스카이트 시드, 상기 시드의 제조 방법 및 이을 이용한 KNN 배향 세라믹을 제공하는 것이다.

[0018] 본 발명의 목적들은 이상에서 언급한 목적으로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 본 발명의 다른 목적 및 장점들은 하기의 설명에 의해서 이해될 수 있고, 본 발명의 실시예에 의해 보다 분명하게 이해될 것이다. 또한, 본 발명의 목적 및 장점들은 특허 청구 범위에 나타낸 수단 및 그 조합에 의해 실현될 수 있음을 쉽게 알 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0019] 본 발명에 따른 이종구조(hetero-structure) 시드는 페로브스카이트(ABO_3) 구조를 가지는 시드이며, 상기 시드의 표면에 흡착된 나노입자들을 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0020] 바람직하게는 상기 시드는 판상형상을 가질 수 있다.

[0021] 바람직하게는 상기 페로브스카이트 구조는 $BaTiO_3$ (BT), $(K,Na)NbO_3$ (KNN), $NaNbO_3$ (NN) 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[0022] 바람직하게는 상기 나노입자는 $(K,Na)NbO_3$ (KNN) 조성을 가질 수 있다.

[0024] 본 발명에 따른 이종구조 시드의 제조 방법은 (a) 페로브스카이트(ABO_3) 구조의 시드를 제조하는 단계; (b) 상기 페로브스카이트 시드와 나노입자용 원료분말을 혼합한 후 용매열(solvo-thermal) 합성하는 단계; (c) 상기 (b) 합성하는 단계에서 형성된 상기 페로브스카이트 구조의 시드 표면에 흡착된 나노입자를 포함하는 이종구조 시드를 세척하는 단계;를 포함할 수 있다.

[0025] 바람직하게는 (a) 단계에서 제조된 페로브스카이트 구조의 시드는 $BaTiO_3$ (BT), $(K,Na)NbO_3$ (KNN), $NaNbO_3$ (NN) 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[0026] 바람직하게는 상기 나노입자는 $(K,Na)NbO_3$ (KNN) 조성을 가질 수 있다.

[0028] 본 발명에 따른 압전소자는 기지(matrix)는 $(K,Na)NbO_3$ (KNN) 성분을 가지며, 92% 이상의 Lotgering factor(L.F.) 값을 가지며, 압전상수 (d_{33})는 150 이상일 수 있다.

[0029] 본 발명에 따른 기능성 소자는 상기 압전소자를 포함한다.

발명의 효과

[0030] 본 발명에서는 새로운 구조 및 조성을 가지는 이종구조(hetero-structure) 시드를 제공할 수 있다.

[0031] 또한 본 발명의 상기 새로운 구조 및 조성을 가지는 이종구조(hetero-structure) 시드는 KNN 세라믹의 배향성과 압전특성을 획기적으로 향상시키는 효과를 제공할 수 있다.

[0032] 또한 본 발명은 매우 단순하면서도 배향성 및 압전 특성이 우수한 페로브스카이트 시드의 제조 방법을 제공할 수 있다.

[0034] 상술한 효과와 더불어 본 발명의 구체적인 효과는 이하 발명을 실시하기 위한 구체적인 사항을 설명하면서 함께 기술한다.

도면의 간단한 설명

[0035] 도 1은 토포 케미컬 용융염(Topochemical molten-salt) 공정의 개념도이다.

도 2는 나노입자가 흡착된 이종구조(hetero-structure) 시드의 배향성장 향상 메커니즘을 도시한 것이다.

도 3은 본 발명의 이종구조(hetero-structure) 시드의 제조 순서도이다.

도 4는 토포 케미컬 용융염(Topochemical molten-salt) 공정으로 제조된 페로브스카이트 시드의 주사전자현미경(SEM) 이미지 및 X선 회절(XRD) 측정 결과이다.

도 5는 $NaNbO_3$ 시드(seed)의 함량 변화에 따른 $(K,Na)NbO_3$ 나노입자가 흡착된 이종구조(hetero-structure) 시드(seed)의 XRD 측정 결과이다.

도 6은 $NaNbO_3$ 시드(seed)의 함량 변화에 따른 $(K,Na)NbO_3$ 나노입자가 흡착된 이종구조(hetero-structure) 시드(seed)의 SEM 이미지이다.

도 7은 $BaTiO_3$ seed 함량 변화에 따른 $(K,Na)NbO_3$ 나노입자가 흡착된 이종구조(hetero-structure) 시드(seed)의 XRD 측정 결과이다.

도 8은 $BaTiO_3$ seed 함량 변화에 따른 $(K,Na)NbO_3$ 나노입자가 흡착된 이종구조(hetero-structure) 시드(seed)의 SEM 이미지이다.

도 9는 Templated Grain Growth (TGG) 공정의 개념도이다.

도 10은 $NaNbO_3$ seed 함량을 변화시켜 제조한 KNN 배향세라믹의 XRD 측정 결과이다.

도 11은 $NaNbO_3$ 기반 이종구조(hetero-structure) 시드(seed)를 활용하여 제조한 KNN 배향세라믹의 XRD 측정 결과이다.

도 12는 종래의 시드와 본 발명의 이종구조(hetero-structure) 시드(seed) 함량에 따른 배향세라믹의 밀도 및 d_{33} 변화를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0036] 전술한 목적, 특징 및 장점은 첨부된 도면을 참조하여 상세하게 후술되며, 이에 따라 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 본 발명의 기술적 사상을 용이하게 실시할 수 있을 것이다. 본 발명을 설명함

에 있어서 본 발명과 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 상세한 설명을 생략한다. 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명에 따른 바람직한 실시예를 상세히 설명하기로 한다. 도면에서 동일한 참조부호는 동일 또는 유사한 구성요소를 가리키는 것으로 사용된다.

[0037] 이하에서 구성요소의 "상부 (또는 하부)" 또는 구성요소의 "상 (또는 하)"에 임의의 구성이 배치된다는 것은, 임의의 구성이 상기 구성요소의 상면 (또는 하면)에 접하여 배치되는 것뿐만 아니라, 상기 구성요소와 상기 구성요소 상에 (또는 하에) 배치된 임의의 구성 사이에 다른 구성이 개재될 수 있음을 의미할 수 있다.

[0038] 또한 어떤 구성요소가 다른 구성요소에 "연결", "결합" 또는 "접속"된다고 기재된 경우, 상기 구성요소들은 서로 직접적으로 연결되거나 또는 접속될 수 있지만, 각 구성요소 사이에 다른 구성요소가 "개재"되거나, 각 구성요소가 다른 구성요소를 통해 "연결", "결합" 또는 "접속"될 수도 있는 것으로 이해되어야 할 것이다.

[0039] 이하에서는, 본 발명의 몇몇 실시예에 따른 페로브스카이트 시드 및 그 제조 방법을 설명하도록 한다.

[0041] 도 1은 토포 케미컬 용융염(Topochemical molten-salt) 공정의 개념도이다.

[0042] 도 1에 도시한 바와 같이, 토포 케미컬 용융염 공정은 먼저 2차원 형상의 중간체를 만든 다음, 상기 중간체를 반응분말 및 염과 혼합한 후 온도를 염의 용융점(melting point) 이상으로 올려서 액상을 만들어 준 후, 상기 액상의 내부에서 성분 원소간의 치환, 제거 등을 통해 상기 중간체가 페로브스카이트 구조로 변환되는 공정이다.

[0043] 상기 토포 케미컬 용융염 공정은 중간체의 형상은 유지시킨 상태에서 조성을 변화시킬 수 있는 공정 방법이다.

[0044] 페로브스카이트 시드의 제조에 있어서 상기 토포 케미컬 용융염 공정을 사용하는 이유는 중간체가 layered 구조(층상 구조)를 가지기 때문에 열역학적 관점에서 2차원 형상을 가지기에 유리하기 때문이다.

[0045] 상기의 이유로 토포 케미컬 용융염 공정을 이용하면 $BaTiO_3$ (BT), $NaNbO_3$ (NN), $PbTiO_3$ 등 다양한 조성의 페로브스카이트 구조의 시드를 제조할 수 있다.

[0046] 본 발명에서는 상기 토포 케미컬 용융염 공정을 통해 제조된 시드(seed) 표면에 나노 입자들을 균일하게 흡착하고(이하, 표면에 나노 입자들이 균일하게 흡착된 시드는 이종구조(hetero-structure) 시드라고 한다), 이를 후속 TGG(Templated Grain Growth) 에서의 시드(seed)로 활용하게 되면, 나노 입자들을 표면에 흡착하지 않은 일반 시드(seed)를 사용한 경우보다 압전 세라믹스의 배향도 및 압전 특성이 향상할 수 있음을 확인하였다.

[0048] 도 2는 나노입자가 흡착된 이종구조(hetero-structure) 시드의 배향성장 향상 메커니즘을 도시한 것이다.

[0049] 나노입자가 흡착되지 않은 종래의 시드는 후속 TGG(Templated Grain Growth) 공정 중에 시드와 세라믹 기지(matrix)와의 조성 차이로 인해 격자 불일치(lattice mismatch)가 발생하여 그 결과 최종 생성물인 압전 세라믹스의 배향성이 저하되고 압전 특성이 나빠지게 된다.

[0050] 반면 본 발명에서의 나노입자가 흡착된 이종구조(hetero-structure) 시드에서는 상기 나노 입자가 후속 TGG(Templated Grain Growth) 공정 중에 시드와 세라믹 기지 사이에서 격자 불일치를 상쇄해주는 일종의 버퍼층(buffer layer)의 역할을 할 수 있다. 그 결과 본 발명에 의한 압전 세라믹스는 배성향과 함께 압전 특성이 향상될 수 있다.

[0052] 도 3은 본 발명의 이종구조(hetero-structure) 시드의 제조 순서도이다.

[0053] 도 3에서 도시하는 바와 같이, 본 발명의 이종구조 시드는 먼저 토포케미컬 용융염 공정을 이용하여 페로브스카이트 구조의 시드를 제조하는 단계를 포함한다.

[0054] 본 발명에서의 이종구조 시드에서 활용 가능한 페로브스카이트 구조의 시드는 $BaTiO_3$ (BT), $NaNbO_3$ (NN), $(K,Na)NbO_3$(이하, KNN)계 일 수 있다.

[0055] 상기 시드들 가운데 $BaTiO_3$ (BT)의 경우, Ba을 함유하는 분말, Ti를 함유하는 분말을 칭량 및 혼합하여 제조된

다.

[0056] 이 때 BT 시드의 Ba함유 화합물은 $BaCO_3$ 가 될 수 있고, Ti 함유 화합물은 TiO_2가 될 수 있다.

[0057] BT seed를 토포케미컬 용융염(topochemical molten salt) 공정으로 제조하기 위해서는 3 가지 단계를 필요로 한다.

[0058] 먼저 Bi_2O_3와 TiO_2가 반응하여 $Bi_4Ti_3O_{12}$가 되도록 조성비에 맞추어 칭량한 후 KCl과 NaCl 염을 활용하여 혼합 후 1130 ℃에서 4내지 10시간 열처리하는 단계를 포함하는 방법으로 제조될 수 있다.

[0059] 그 다음 단계에서는 잔류염을 제거한 후 (제거과정은 DI water를 사용하여 여러 차례 세척하는 방법이 수행될 수 있다) $Bi_4Ti_3O_{12}$와 $BaCO_3$및 TiO_2를 $BaBi_4Ti_4O_{15}$가 되도록 조성비에 맞추어 칭량한 후, $BaCl_2$ 및 KCl을 염으로 사용하여 1080℃에서 4내지 10시간 열처리하는 단계를 포함하는 방법으로 제조될 수 있다.

[0060] 마지막으로 잔류염을 제거한 후, $BaBi_4Ti_4O_{15}$와 $BaCO_3$를 $BaTiO_3$가 되도록 조성비에 맞추어 칭량한 후 KCl 및 NaCl 염과 혼합하여 마지막 950 ℃에서 4내지 10시간 열처리하는 단계를 포함하는 방법으로 $BaTiO_3$ seed가 제조될 수 있다.

[0061] $BaTiO_3$ 시드 제조

STEP 1. $2Bi_2O_3 + 3TiO_2 \rightarrow Bi_4Ti_3O_{12}$ + 1 KCl + 1 NaCl Cal. @ 1130°C

STEP 2. $Bi_4Ti_3O_{12} + BaCO_3 + TiO_2 \rightarrow BaBi_4Ti_4O_{15} + CO_2$ + 1 BaCl2 + 1 KCl Cal. @ 1080°C

STEP 3. $BaBi_4Ti_4O_{15} + BaCO_3 \rightarrow 2BaTiO_3 + 2Bi_2O_3 + CO_2$ + 4 KCl + 1 NaCl Cal. @ 950°C

[0062]

[0063] 한편 상기 시드들 가운데 NN의 경우, Na를 함유하는 분말, Nb를 함유하는 분말을 칭량 및 혼합하여 제조된다.

[0064] 이 때 Na함유 화합물은 Na_2CO_3가 될 수 있고, Nb함유 화합물은 Nb_2O_5가 될 수 있다.

[0065] NN seed를 토포케미컬 용융염(topochemical molten salt) 공정으로 제조하기 위해서는 2 가지 단계를 필요로 한다.

[0066] 첫 번째 step으로 $Bi_{2.5}Na_{3.5}Nb_5O_{18}$의 중간체를 제조하기 위해서 $NaCO_3$, Bi_2O_3, Nb_2O_5를 조성비에 맞추어 칭량한 후, NaCl염과 혼합한 다음 1125 ℃에서 2 내지 10시간 열처리한다.

[0067] 그 다음, 잔류염을 제거하는 세척 공정을 거친 후, $Bi_{2.5}Na_{3.5}Nb_5O_{18}$, Na_2CO_3를 반응식에 맞추어 칭량한 후, NaCl염과 혼합 후 1000 ℃에서 2 내지 10시간 열처리를 통해 $NaNbO_3$ seed를 제조하게 된다.

[0069] 1. Molten salt synthesis of BiNN5 precursor

$1.25Bi_2O_3 + 2.5Nb_2O_5 + 1.75Na_2CO_3 \rightarrow Na_{3.5}Bi_{2.5}Nb_5O_{18} + 1.75CO_2\uparrow$

2. Topochemical Molten salt from BiNN5 to NN

$Na_{3.5}Bi_{2.5}Nb_5O_{18} + 1.5Na_2CO_3 \rightarrow \mathbf{5NaNbO_3} + 1.2Bi_2O_3 + 0.75CO_2$

[0071] 도 4는 토포 케미컬 용융염((Topochemical molten-salt) 공정으로 제조된 페로브스카이트 시드의 주사전자현미경(SEM) 이미지 및 X선 회절(XRD) 측정 결과이다.

[0072] 도 4에서 도시하는 바와 같이 상기 도 3의 첫 번째 단계에서 제조된 NN 및 BT 시드는 모두 층상 형상을 가지며 페로브스카이트 결정 구조를 가짐을 확인하였다.

[0074] 본 발명의 이종구조의 시드의 표면에 흡착되는 KNN 나노입자의 함량을 조절하기 위해, 본 발명의 일 실시예에서는 KNN 나노입자 합성 조건은 고정하고 이종구조 시드 제조 시 초기에 포함되는 NN 및 BT 각각의 seed 함량을 약 0.8~5.0 wt.%의 비율로 조절하였다.

[0075] 보다 구체적으로 상기 NN, BT seed를 반응기에 넣고 KNN 나노입자를 흡착하기 위한 원료로 KOH (29 g), NaOH (5.3 g), Nb_2O_5 (1.5 g)를 DI water 15ml와 Ethylene glycol 45ml와 혼합한 후 반응기에 넣어준 후 그 다음 반응기를 200 ℃에서 20시간 동안 용매열 합성법(solvo-thermal 합성)으로 반응시켰다.

[0076] 합성된 이종구조 시드는 물과 에탄올을 사용해서 원심분리기로 여러 차례 세척과정을 진행하여 제조되었다.

[0078] 상기와 같은 본 발명의 이종구조 시드 및 그 제조 방법에 대하여 그 구체적인 실시예를 살펴보면 다음과 같다.

[0080] **1. 시드 제작**

[0082] 비교예 1 : $NaNbO_3$ (NN) seed 제조

[0083] Na 함유 화합물로 Na_2CO_3, Nb 함유 화합물로 Nb_2O_5를 Bi함유물로 Bi_2O_3를 사용하여 각각의 몰비가 1.75: 2.5: 1.25가 되도록 무게를 측정하고 NaCl 염과 혼합한 다음, 1125 ℃에서 2 내지 10시간 열처리하여 $Bi_{2.5}Na_{3.5}Nb_5O_{18}$의 중간체를 제조하였다.

[0084] 그 다음, DI water를 활용해서 잔류염을 세척한 후 중간체 $Bi_{2.5}Na_{3.5}Nb_5O_{18}$와 Na_2CO_3를 1:1.5의 몰비로 혼합한 다음 NaCl 염과 혼합하여 1000 ℃에서 2 내지 10시간 열처리한다. 이 후 DI water를 활용해서 잔류염을 제거하고 $NaNbO_3$ seed를 제조하였다.

[0086] 비교예 2 : $BaTiO_3$ (BT) seed 제조

[0087] Bi 함유 화합물로 Bi_2O_3, Ti 함유 화합물로 TiO_2를 2:3의 몰비로 혼합 후, KCl과 NaCl염을 1대1로 혼합하여 1130 ℃에서 2 내지 10시간 열처리하여 $Bi_4Ti_3O_{12}$를 제조하였다.

[0088] 그 다음 $Bi_4Ti_3O_{12}$, $BaCO_3$, TiO_2를 1:1:1 몰비가 되도록 칭량한 다음 $BaCl_2$와 KCl 염 1:1 무게비로 혼합한 다음 1080 ℃에서 2 내지 10시간 열처리하여 $BaBi_4Ti_4O_{15}$를 제조하였다.

[0089] 마지막으로 $BaBi_4Ti_4O_{15}$와 $BaCO_3$를 1:1 몰비로 칭량한 후, KCl, NaCl 염을 4:1 무게 비로 칭량 후 전체 혼합하여 950 ℃에서 2 내지 10시간 열처리해서 $BaTiO_3$ seed를 제조하였다.

[0091] 실시예 1: $(K,Na)NbO_3$ 나노입자가 흡착된 $NaNbO_3$ (NN) 이종구조의 seed제조

[0092] KNN 나노입자를 NN seed에 흡착하기 위해서, 나노입자의 원료분말로 KOH (29 g), NaOH (5.3 g), Nb_2O_5 (1.5 g)를 DI water 15ml 와 Ethylene glycol 45ml에 녹인 다음, 나노입자와 시드 무게의 합인 전체 무게 대비 약 0.8~5wt%의 NN seed와 혼합한 후에 반응기에 넣고 200 ℃에서 20시간 동안 반응시켰다.

[0093] 그 후, 물과 에탄올을 사용해서 seed를 세척하여 $NaNbO_3$ seed에 KNN 나노입자가 흡착된 이종구조 시드를 제조하였다.

[0095] 실시예 2 : $(K,Na)NbO_3$ 나노입자가 흡착된 $BaTiO_3$ (BT) 이종구조의 seed제조

[0096] 실시예 1에서 NaNbO3 seed대신 $BaTiO_3$ seed를 사용한 것을 제외하고 동일한 공정을 통해 BaTiO3 seed에 KNN 나노입자가 흡착된 이종구조 시드를 제조하였다.

[0098] **2. 물성 평가 방법 및 그 결과**

[0099] 도 5는 $NaNbO_3$ 시드(seed)의 함량 변화에 따른 $(K,Na)NbO_3$ 나노입자가 흡착된 이종구조(hetero-structure) 시드(seed)의 XRD 측정 결과이다.

[0100] 도 6은 $NaNbO_3$ 시드(seed)의 함량 변화에 따른 $(K,Na)NbO_3$ 나노입자가 흡착된 이종구조(hetero-structure) 시드(seed)의 SEM 이미지이다.

[0101] 도 5의 XRD 측정 결과는 $NaNbO_3$ (NN) 시드의 함량이 0.8 → 2.2 → 4.3 wt.%로 증가할수록 NN에 $(K,Na)NbO_3$ (KNN) 나노입자가 흡착된 이종구조 시드에서 나노입자의 피크(peak)가 감소하는 경향을 가짐을 보여준다.

[0102] 다시 말하면 도 5의 XRD 측정 결과는 NN 시드의 함량이 0.8 → 2.2 → 4.3 wt.%로 증가할수록 NN 시드의 표면에 흡착되는 KNN 나노입자의 수가 적어짐을 의미하며, 도 5의 XRD 상기 측정 결과는 도 6의 SEM 이미지에서 관찰된 이종구조 시드 표면에 흡착되는 나노입자의 경향과도 일치한다.

[0104] 도 7은 $BaTiO_3$ (BT) seed 함량 변화에 따른 $(K,Na)NbO_3$ (KNN) 나노입자가 흡착된 이종구조(hetero-structure) 시드(seed)의 XRD 측정 결과이다.

[0105] 도 8은 $BaTiO_3$ (BT) seed 함량 변화에 따른 $(K,Na)NbO_3$ (KNN) 나노입자가 흡착된 이종구조(hetero-structure) 시드(seed)의 SEM 이미지이다.

[0106] 도 5에서의 XRD 측정 결과와 유사하게 도 7의 XRD 측정 결과도 BT 시드의 함량이 1.6 → 4.7 wt.%로 증가할수록 BT에 KNN 나노입자가 흡착된 이종구조 시드에서 나노입자의 피크(peak)가 감소하는 경향을 가짐을 보여준다.

[0107] 다시 말하면 도 7의 XRD 측정 결과는 BT 시드의 함량이 1.6 → 4.7 wt.%로 증가할수록 BT 시드의 표면에 흡착되는 KNN 나노입자의 수가 적어짐을 의미하며, 도 7의 XRD 상기 측정 결과는 도 8의 SEM 이미지에서 관찰된 이종구조 시드 표면에 흡착되는 나노입자의 경향과도 일치한다.

[0109] 도 9는 Templated Grain Growth (TGG) 공정의 개념도이다.

[0110] TGG공정은 도 9에서와 같이 비등방성 형태(주로 평판형태, template)의 시드(seed)를 첨가하여 그레인(grain)을 정렬시키는 방법이다.

[0111] 구체적으로 먼저 제조하고자 하는 조성의 세라믹 matrix(기지, 본 발명에서는 KNN 세라믹) 분말과 시드를 혼합하여 슬러리를 제조한다.

[0112] 다음으로, 테이프 캐스팅(tape casting)으로 그린 시트(green sheet)가 제조될 때, 상기 슬러리에 포함된 평판형태의 시드는 블레이드(blade)의 틈을 통과하면서 전단 응력(shear stress)를 받아서 그린 시트(green sheet) 면과 평행하면서 균일하게 누운 형태로 분포하게 되고, 상기 시드들의 사이사이에는 기지 분말이 위치하게 된다.

[0113] 상기 테이프 캐스팅으로 제조된 그린 시트들은 커팅된 후 적층되어 성형체를 형성하게 된다.

[0114] 상기 성형체는 후속 소결 공정을 통해 상기 시드를 따라서 상기 기지 분말이 배향성장하게 되어 최종 생성물(product)인 배향성장 소결체로 제조될 수 있다.

[0115] 2차원 형상의 seed가 균일하게 누운 형태로 분포하고 그 사이사이에 matrix 분말이 위치하도록 성형체를 제조하는 것이 우선적으로 필요하므로, 이를 위해서 테이프 케스팅(tape casting)을 통해 tape형태로 뽑은 다음, 커팅하고 적층하여 성형체를 만든다. 그 다음 소결을 진행해서 seed를 따라서 matrix 분말이 배향성장하도록 하여 배향성장 소결체를 제조할 수 있다.

[0116] 도 10은 $NaNbO_3$ seed(비교예 1에 해당) 함량을 변화시켜 제조한 KNN 배향세라믹의 XRD 측정 결과이다.

[0117] 도 11은 $NaNbO_3$ 기반 이종구조(hetero-structure) 시드(seed)(실시예 1에 해당)를 활용하여 제조한 KNN 배향세라믹의 XRD 측정 결과이다.

[0118] 먼저 도 10에서와 도시하는 바와 같이 비교예 1에서의 $NaNbO_3$ seed(다시 말하면 시드 표면에 KNN 나노 입자를 흡착하지 않은 시드)만 이용하여 KNN matrix분말과 함께 TGG 공정을 거치면, seed 함량이 증가할수록 Lotgering factor (LF)가 증가하여 배향성장이 더 잘 이루어 짐을 알 수 있다.

[0119] 반면 도 11에서와 같이 본 발명의 실시예 1에서의 $NaNbO_3$ 기반 이종구조(hetero-structure) 시드를 이용하여 KNN matrix 분말과 함께 TGG 공정을 거치면, 동일한 시드 함량 조건에서 실시예 1의 시드에 의한 KNN 배향 세라믹이 비교예 1의 시드에 의한 KNN 배향 세라믹 대비 더 높은 Lotgering factor (LF) 값을 가짐을 알 수 있다.

[0120] 상기 배향도, 즉, 로저링 팩터(Lotgering factor, LF)는 하기의 식으로 정의될 수 있다.

$$F_{00l} = \frac{P - P_o}{1 - P_o}, P = \frac{\sum I_{(00l)}}{\sum I_{(hkl)}}, P_o = \frac{\sum I_{o(00l)}}{\sum I_{o(hkl)}}$$

[0122]

[0124] Lotgering factor(LF)는 상기 식에서 F(001)로 표현될 수 있으며, 샘플이 (001) 방향으로 얼만큼 배향이 되어있는지를 X선 회절(X-ray diffraction) 데이터 기반으로 계산된다.

[0125] 상기 식에서 Po는 랜덤으로 존재하는 분말 XRD 결과라 할 수 있는데, 이 때 분모는 모든 hkl 면에서 측정되는 XRD 피크(peak)의 강도(intensity) 합을 나타내고, 분자는 그 중에서 (001) 면의 피크 강도(peak intensity)의 합(예를 들면 001, 002, 003, 등등)을 나타낸다.

[0126] 다시 말하면 Po는 랜덤(random)으로 존재하는 분말의 X선 회절 데이터에서 (001)면이 전체 면의 강도(intensity)의 합 대비 얼마만큼 나타나는 가를 의미하며, 상기 Po의 값이 기준 값이 된다.

[0127] 만약 샘플이 랜덤하게 배향되어 있다면(즉 무배향), P = Po로 계산될 것이므로 F001은 상기 식에 의해서 분자가 zero가 되어 0의 값을 가지게 된다.

[0128] 반면 샘플이 모두 (001) 피크만 관찰되어서 P값이 1이 된다면, F001 = 1 (100%)로 계산된다.

[0129] 결국 샘플이 시드(seed)인지 배향된 세라믹인지에 상관없이, LF값을 측정하면 샘플의 (001) 방향으로 배향된 정도를 알 수 있게 된다.

[0131] 도 10 및 11의 결과는, 본 발명에서의 상기 이종구조(hetero-structure) 시드가 종래의 시드 대비 KNN 배향 세라믹의 배향성장에 있어 더 우수함(LF값 증가)을 직접적으로 입증하는 것이다.

[0133] 도 12는 종래의 시드와 본 발명의 이종구조(hetero-structure) 시드(seed) 함량에 따른 배향세라믹의 밀도 및 압전상수(d_{33}) 변화를 나타낸다.

[0134] 제조된 배향세라믹의 압전특성을 비교해보면, 시드의 함량이 동일한 경우 본 발명에서의 상기 이종구조(hetero-structure) 시드를 활용한 경우가 종래의 NN 시드를 활용한 경우보다 더 높은 압전상수(d_{33}) 값을 보이는 것을 확인하였다.

[0135] 다만 시드 함량이 6에서 10wt%로 증가할 때 본 발명에서의 상기 이종구조(hetero-structure) 시드를 활용한 경우와 종래의 NN 시드를 활용한 경우에서 모두 압전 특성이 다소 감소하는 것으로 측정되었다.

[0136] 이는 본 발명에서의 상기 실시예에서의 이종구조(hetero-structure) 시드와 종래의 NN 시드 모두 NN 시드 자체가 압전특성이 매우 낮기 때문에 시드의 함량 증가 시 비록 배향성은 소폭 증가한다 하더라도 시드 자체의 낮은 압전특성으로 인해 배향된 세라믹의 압전특성은 감소하게 되는 것으로 판단된다.

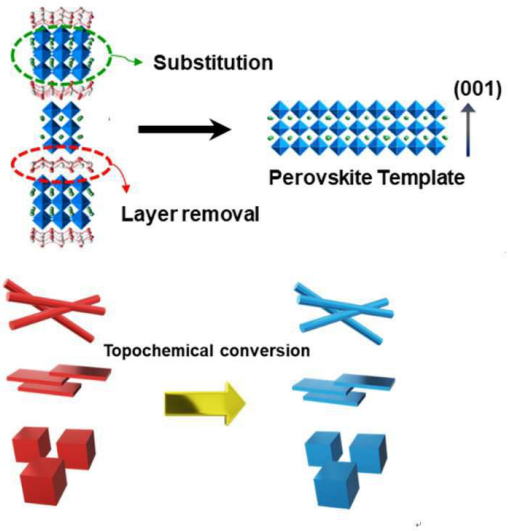
[0137] 한편 도 10과 도 12의 결과로부터 비교예 1에서의 $NaNbO_3$ 시드(다시 말하면 시드 표면에 KNN 나노 입자를 흡착하지 않은 시드)를 이용하에 제조된 KNN 세라믹은 시드의 함량을 10% 이상 포함하여도 배향도를 나타내는 L.F 값이 91%를 넘기지 않음을 알 수 있다. 나아가 최종 KNN 세라믹의 압전상수(d_{33}) 값도 최대 130 이하인 것을 확인하였다.

[0138] 반면 도 11과 도 12의 결과로부터 본 발명의 실시예 1에서의 $NaNbO_3$ 기반 이종구조(hetero-structure) 시드를 이용하여 제조된 KNN 세라믹은 시드의 함량이 6% 이상인 경우부터 비교예에서는 달성할 수 없는 L.F 값 기준 92% 이상의 높은 배향도를 가지는 것으로 측정되었다. 나아가 최종 KNN 세라믹의 압전상수(d_{33}) 값도 150 이상을 안정적으로 확보할 수 있는 것으로 확인하였다.

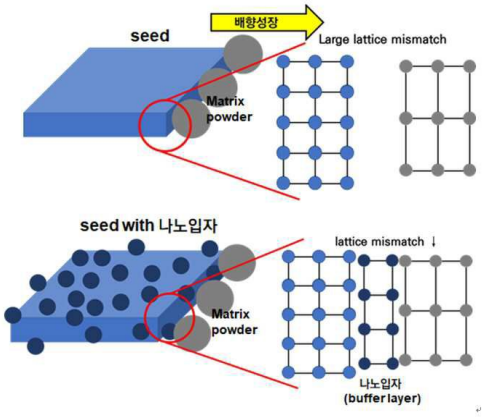
[0140] 이상과 같이 본 발명에 대해서 예시한 도면을 참조로 하여 설명하였으나, 본 명세서에 개시된 실시 예와 도면에 의해 본 발명이 한정되는 것은 아니며, 본 발명의 기술사상의 범위 내에서 통상의 기술자에 의해 다양한 변형이 이루어질 수 있음은 자명하다. 아울러 앞서 본 발명의 실시 예를 설명하면서 본 발명의 구성에 따른 작용 효과를 명시적으로 기재하여 설명하지 않았을 지라도, 해당 구성에 의해 예측 가능한 효과 또한 인정되어야 함은 당연하다.

도면

도면1



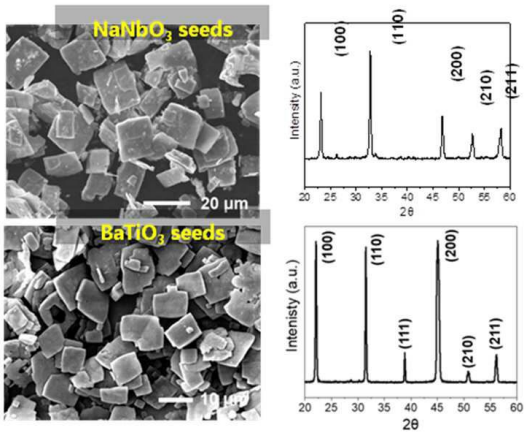
도면2


seed
배향성장
Large lattice mismatch
Matrix powder
seed with 나노입자
lattice mismatch ↓
Matrix powder
나노입자
(buffer layer)

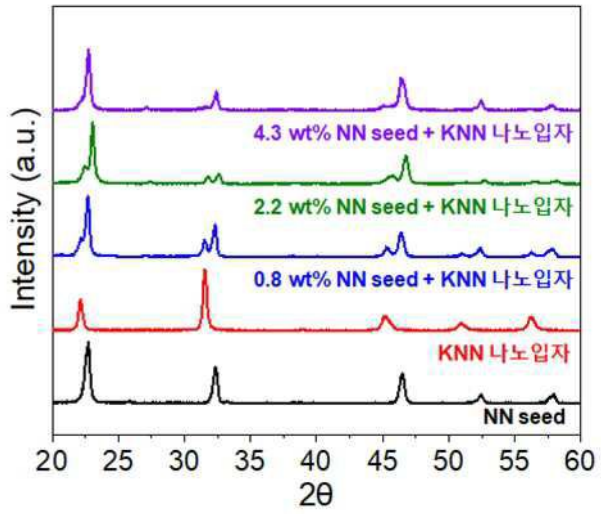
도면3


Topochemical molten salt를 통한 페로브스카이트 구조의 seed 제조 (BaTiO3, NaNbO3 등)
나노입자용 원료분말과 seed비율에 따라 혼합 후 solvothermal합성 진행
이종구조 시드 세척 (washing) 및 수집 (collection)

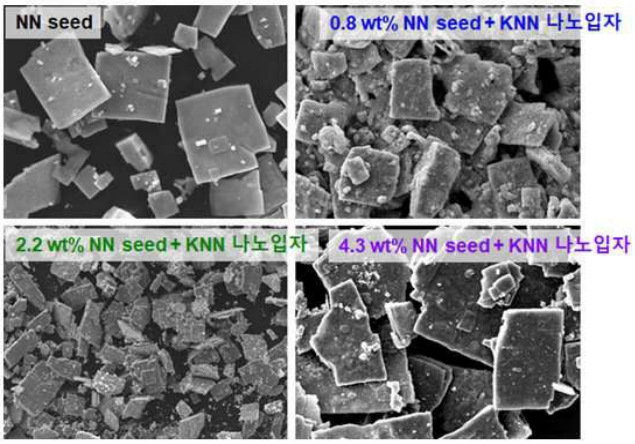
도면4


NaNbO3 seeds
20 μm
BaTiO3 seeds
Intensity (a.u.)
(100)
(110)
(200)
(210)
(211)
(111)
2θ

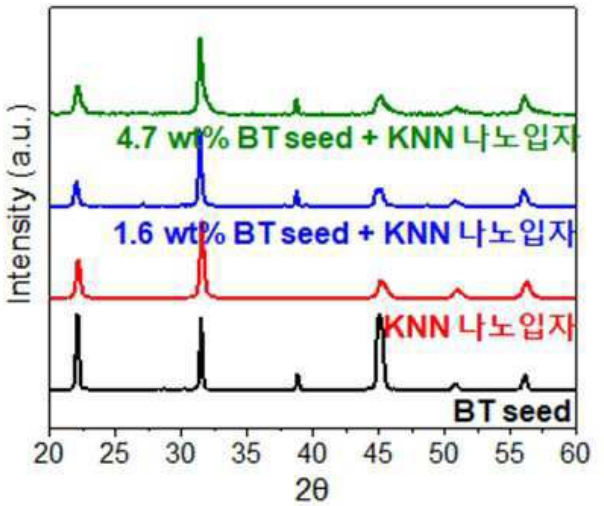
도면5


Intensity (a.u.)
4.3 wt% NN seed + KNN 나노입자
2.2 wt% NN seed + KNN 나노입자
0.8 wt% NN seed + KNN 나노입자
KNN 나노입자
NN seed
20 25 30 35 40 45 50 55 60
2θ

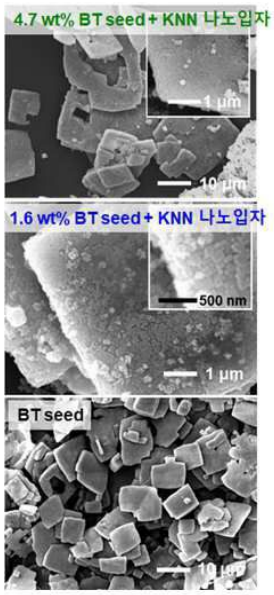
도면6


NN seed
0.8 wt% NN seed + KNN 나노입자
2.2 wt% NN seed + KNN 나노입자
4.3 wt% NN seed + KNN 나노입자

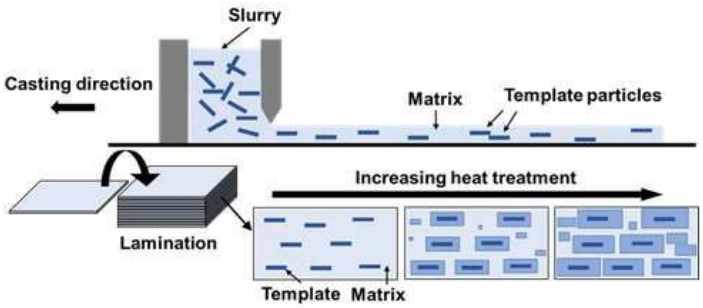
도면7


Intensity (a.u.)
4.7 wt% BT seed + KNN 나노입자
1.6 wt% BT seed + KNN 나노입자
KNN 나노입자
BT seed
20 25 30 35 40 45 50 55 60
2θ

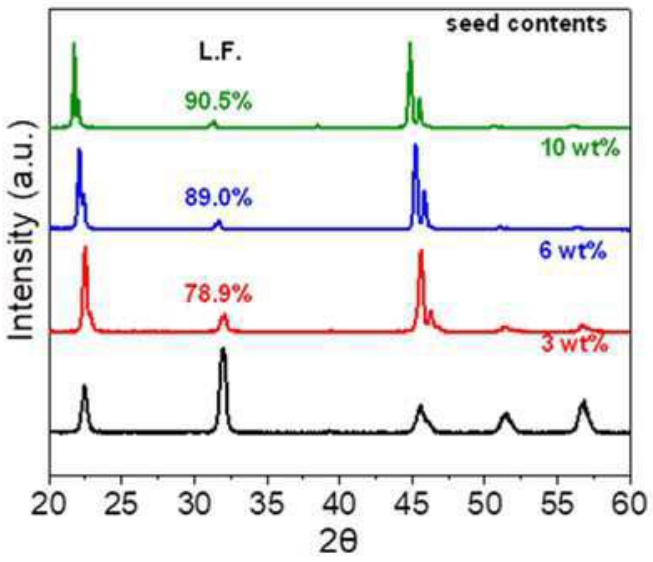
도면8


4.7 wt% BT seed + KNN 나노입자
1 μm
10 μm
1.6 wt% BT seed + KNN 나노입자
500 nm
1 μm
BT seed
10 μm

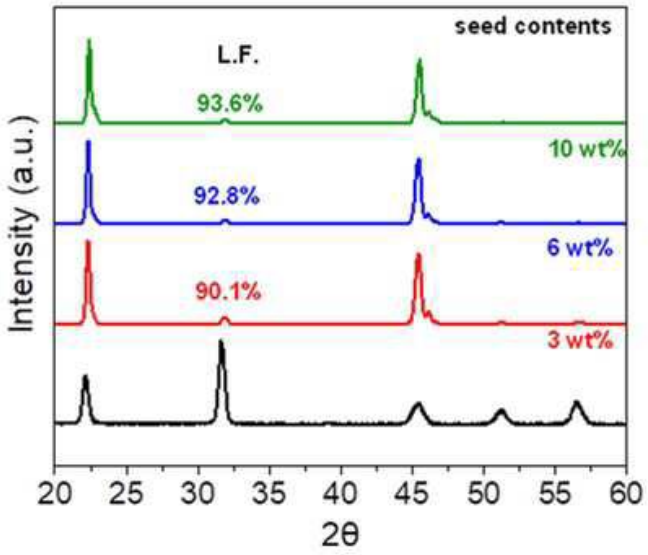
도면9


Slurry
Casting direction
Matrix
Template particles
Increasing heat treatment
Lamination
Template
Matrix

도면10


seed contents
L.F.
90.5%
10 wt%
89.0%
6 wt%
78.9%
3 wt%
Intensity (a.u.)
20
25
30
35
40
45
50
55
60
2θ

도면11



도면12

	NN seed				NN+NPs seed				
seed content (wt %)	0	3	6	10	seed content (wt %)	0	3	6	10
Density (g/cm^3)	4.53	3.89	4.09	4.47	Density (g/cm^3)	4.53	4.19	4.28	4.26
d_{33} (pC/N)	35	87	104	126	d_{33} (pC/N)	35	111	167	155