



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0062066
(43) 공개일자 2017년06월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 41/43 (2013.01) H01L 41/22 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01L 41/43 (2013.01)
H01L 41/1871 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0167453
(22) 출원일자 2015년11월27일
심사청구일자 2015년11월27일

(71) 출원인
창원대학교 산학협력단
경상남도 창원시 의창구 창원대학교 20(퇴촌동)
(72) 발명자
이명환
경상남도 창원시 성산구 반송로82번길 12-6 (반지동)
송태권
경상남도 창원시 성산구 대암로77번길 41(대방동 336-7)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김정수

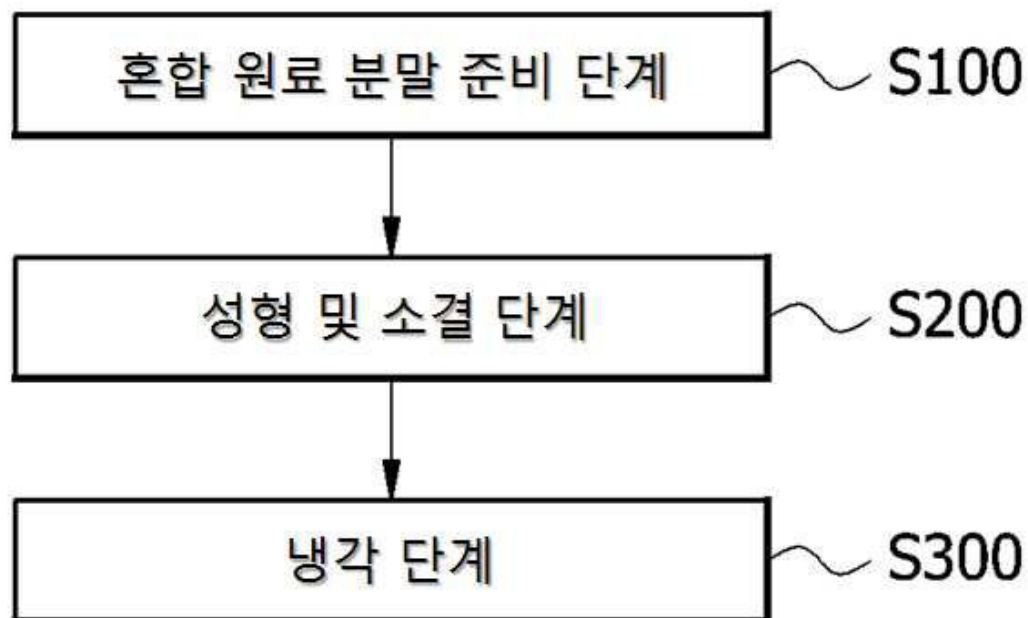
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 압전 및 강유전 특성이 향상된 BiFeO₃-BaTiO₃ 세라믹스의 제조방법 및 이를 이용하여 제조된 무연 압전 세라믹스

(57) 요약

본 발명은 (a) Bi₂O₃ 분말, Fe₂O₃ 분말, BaCO₃ 분말 및 TiO₂ 분말을 포함하는 혼합 원료 분말을 준비하는 단계; (b) 상기 단계 (a)에서 준비된 혼합 원료 분말을 이용해 성형체를 제조한 후, 940 내지 1100 °C에서 소결하는 단계; 및 (c) 상기 단계 (b)에서 얻어진 소결체를 냉각하는 단계를 포함하되, 상기 단계 (c)에서 447 내지 767 °C (뒷면에 계속)

대표도 - 도1



미만의 온도 범위를 포함하는 구간에서는 급냉(quenching)을 수행하는 것을 특징으로 하는 BiFeO₃-BaTiO₃ 세라믹스의 제조방법을 제공한다.

본 발명에 따른 무연 압전 세라믹스의 제조방법은, 소결 후 940 내지 1100 ℃의 온도를 가지는 압전 세라믹스를 단시간(5 내지 30 분) 내에 20 내지 30 ℃의 온도로 급속히 냉각할 수 있도록 구성하여, BiFeO₃가 불안정한 상을 나타내는 447 내지 767 ℃ 미만의 온도 범위를 단시간에 회피함으로써, 세라믹스 내의 격자 뒤틀림이 형성되어 누설 전류가 감소하는 특성을 나타내고, 망간 또는 구리를 소결조제로 사용하지 않고도 높은 상전이 온도와 압전성을 나타내는 효과가 있다.

(52) CPC특허분류

H01L 41/22 (2013.01)

(72) 발명자

김다정

경상남도 김해시 분성로302번길 3, 403호 (서상동, 마루빌라)

김명호

경상남도 창원시 성산구 대암로77번길 41(대방동 336-7)

도달현

대구광역시 달서구 월서로 31, 106동 1602호 (상인동, 상인신일해피트리아파트)

김원정

경상남도 창원시 의창구 외동반림로282번길 6, 2층 (용호동)

김상수

경상남도 창원시 성산구 비읍로151번길 32, 대동한 마음타운 112동 306호 (사과정동)

박진수

경상남도 창원시 마산회원구 회원남19길 15, 1동 309호 (회원동, 새한아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2011-0030805

부처명 한국연구재단

연구관리전문기관 창원대학교 산학협력단

연구사업명 기능성 소재/물성 제어 기술

연구과제명 기능성 소재/물성 제어 기술

기 여 율 25/100

주관기관 창원대학교 산학협력단

연구기간 2011.09.07 ~ 2018.08.31이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2012-045424

부처명 창원대학교

연구관리전문기관 창원대학교 산학협력단

연구사업명 중점연구소 지원사업

연구과제명 차세대 다기능성 산화물 하이브리드 재료개발 및 특성 연구

기 여 율 25/100

주관기관 창원대학교 산학협력단

연구기간 2007.09.01 ~ 2016.08.31이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 10047914

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 창원대학교 산학협력단

연구사업명 핵심소재원천기술개발사업

연구과제명 전기기계 결합계수K(33)가 0.85 이상인 무연압전 재료 개발

기 여 율 25/100

주관기관 창원대학교 산학협력단

연구기간 2013.11.01 ~ 2016.08.31이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2013R1A1A4A01010612

부처명 한국연구재단

연구관리전문기관 창원대학교 산학협력단

연구사업명 지역대학우수과학자

연구과제명 친환경 압전 BiFeO₃-BaTiO₃ 박막 및 물성연구

기 여 율 25/100

주관기관 창원대학교 산학협력단

연구기간 2013.06.01 ~ 2016.05.31

명세서

청구범위

청구항 1

- (a) Bi_2O_3 분말, Fe_2O_3 분말, BaCO_3 분말 및 TiO_2 분말을 포함하는 혼합 원료 분말을 준비하는 단계;
- (b) 상기 단계 (a)에서 준비된 혼합 원료 분말을 이용해 성형체를 제조한 후, 940 내지 1100 °C에서 소결하는 단계; 및
- (c) 상기 단계 (b)에서 얻어진 소결체를 냉각하는 단계를 포함하되,
- 상기 단계 (c)에서 447 내지 767 °C 미만의 온도 범위를 포함하는 구간에서는 급냉(quenching)을 수행하는 것을 특징으로 하는 $\text{BiFeO}_3\text{-BaTiO}_3$ 세라믹스의 제조방법.

청구항 2

- 제 1항에 있어서,
- 상기 단계 (a)에서 상기 혼합 원료 분말을 준비하는 단계는,
- (1) Bi_2O_3 분말, Fe_2O_3 분말, BaCO_3 분말 및 TiO_2 분말을 혼합하는 단계;
- (2) 상기 혼합된 원료 분말을 분쇄하는 단계; 및
- (3) 상기 분쇄된 분말을 하소하는 단계;를 포함하며,
- 상기 단계 (1) 내지 (3)을 1회 이상 반복하여 수행하는 것을 특징으로 하는 $\text{BiFeO}_3\text{-BaTiO}_3$ 세라믹스의 제조방법.

청구항 3

- 제 2항에 있어서,
- 상기 단계 (3)은 650 내지 750 °C에서 수행되는 것을 특징으로 하는 $\text{BiFeO}_3\text{-BaTiO}_3$ 세라믹스의 제조방법.

청구항 4

- 제 1항에 있어서,
- 상기 단계 (c)에서의 급냉은 수냉(water quenching) 또는 공냉(air cooling)에 의해 이루어지는 것을 특징으로 하는 $\text{BiFeO}_3\text{-BaTiO}_3$ 세라믹스의 제조방법.

청구항 5

- 제 1항에 있어서,
- 상기 단계 (c)에서는 소결체를 소결온도로부터 상온(room temperature)까지 수냉하는 것을 특징으로 하는 $\text{BiFeO}_3\text{-BaTiO}_3$ 세라믹스의 제조방법.

청구항 6

- 제 1항에 있어서,
- 상기 단계 (c)에서는 소결체를 소결온도로부터 상온까지 공냉하는 것을 특징으로 하는 $\text{BiFeO}_3\text{-BaTiO}_3$ 세라믹스의 제조방법.

청구항 7

- 제 1항에 있어서,

상기 단계 (c)에서는 소결체를 소결온도로부터 $T^{\circ}\text{C}$ (단, $767^{\circ}\text{C} \leq T^{\circ}\text{C} \leq$ 소결온도)까지 노냉(furnace cooling)한 후, $T^{\circ}\text{C}$ 로부터 상온까지 수냉하는 것을 특징으로 하는 $\text{BiFeO}_3\text{-BaTiO}_3$ 세라믹스의 제조방법.

청구항 8

제 1항에 있어서,

상기 단계 (c)에서는 소결체를 소결온도로부터 $T^{\circ}\text{C}$ (단, $767^{\circ}\text{C} \leq T^{\circ}\text{C} \leq$ 소결온도)까지 노냉한 후, $T^{\circ}\text{C}$ 로부터 상온까지 공냉하는 것을 특징으로 하는 $\text{BiFeO}_3\text{-BaTiO}_3$ 세라믹스의 제조방법.

청구항 9

제 1항에 있어서,

상기 단계 (c)는 5 내지 30 분 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 $\text{BiFeO}_3\text{-BaTiO}_3$ 세라믹스의 제조방법.

청구항 10

제 1항 내지 제 9항 중 어느 한 항에 기재된 방법으로 제조된 $\text{BiFeO}_3\text{-BaTiO}_3$ 세라믹스.

청구항 11

제 10항에 있어서,

$0.67\text{Bi}_{1.05}\text{FeO}_3\text{-}0.33\text{BaTiO}_3$ 인 것을 특징으로 하는 $\text{BiFeO}_3\text{-BaTiO}_3$ 세라믹스.

청구항 12

제 11항에 있어서,

상기 $0.67\text{Bi}_{1.05}\text{FeO}_3\text{-}0.33\text{BaTiO}_3$ 는 최대 정압전 상수가 338 pC/N, 최대 역압전 상수가 264 pm/V인 것을 특징으로 하는 $\text{BiFeO}_3\text{-BaTiO}_3$ 세라믹스.

청구항 13

제 11항에 있어서,

상기 $0.67\text{Bi}_{1.05}\text{FeO}_3\text{-}0.33\text{BaTiO}_3$ 는 상전이 온도(Curie temperature)가 450°C 이상인 것을 특징으로 하는 $\text{BiFeO}_3\text{-BaTiO}_3$ 세라믹스.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 압전 및 강유전 특성이 향상된 $\text{BiFeO}_3\text{-BaTiO}_3$ 세라믹스의 제조방법 및 이를 이용하여 제조된 무연 압전 세라믹스에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 종래의 연료분사기, 센서 또는 액추에이터 등은 납(Pb)을 기반으로 한 $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ (PZT)의 조성을 가진 압전 세라믹스를 이용하여 제조되었다.

[0003] PZT 기반의 압전 세라믹스는 지르코늄(Zr)과 티타늄(Ti)의 비율에 따라서 다양한 특성을 나타내며, 능면체(rhombohedral) 구조와 정방정계(tetragonal) 구조가 동시에 존재하는 상공존 영역(morphotropic phase boundary, MPB)을 형성하여 높은 압전 상수와 높은 상전이 온도를 가지는 것으로 알려져 있다.

[0004] 하지만, PZT 기반의 압전 세라믹스의 경우, 납이 소결 온도보다 낮은 온도에서부터 납산화물(oxide, PbO)의 형

태로 휘발됨에 따라 정확한 조성의 비율의 압전 세라믹스를 제조하기 어려운 단점이 있다.

- [0005] 또한, 납은 대표적인 중금속으로 인체에 대한 유독성을 가지고 있고, 환경오염을 유발시킨다는 문제점을 가지고 있다.
- [0006] 특히, 유럽 연합을 중심으로 2003년 2월에 '특정 유해물질 사용제한에 관한 지침(Restriction of Hazardous Substance, RoHS)'이 공포되어 2006년 7월부터 납의 사용을 금지하였다.
- [0007] 이에 따라, 납을 포함하지 않는 소재를 이용하여 무연 압전 세라믹스를 제조하기 위한 다양한 연구가 활발히 이루어지고 있으며, 최근에는 페로브스카이트(perovskite) 구조를 가지는 비스무스(Bi)계 재료를 기반으로 한 압전 세라믹스가 주목받고 있다.
- [0008] 일례로, $\text{BiFeO}_3(\text{BF})$ 의 경우 PZT 기반의 압전 세라믹스보다 월등히 높은 상전이 온도를 가지고 있으며, 강유전성 또한 상당히 우수한 물질로 알려져 있다.
- [0009] 하지만, BF 기반의 압전 세라믹스는 낮은 압전성이 문제점으로 지적되고 있으며, 이를 해결하기 위하여 $\text{BaTiO}_3(\text{BT})$ 를 약 33% 고용시키면 두 개의 상이 공존하는 상공존 영역이 형성되어 높은 상전이 온도와 높은 압전 및 강유전성이 나타난다고 알려져 있다.
- [0010] 상기한 $0.67\text{BiFeO}_3-0.33\text{BaTiO}_3(\text{BF-BT})$ 기반의 압전 세라믹스는 호스트(host) 물질인 BF가 높은 누설전류를 나타내는 단점이 있으며, 첨가물이 들어가지 않은 순수한 BF-BT 조성을 가진 세라믹스의 경우, 높은 누설전류로 인해 강유전성을 관찰하기 힘들다고 알려져 있다.
- [0011] 이를 해결하기 위하여, 망간(Mn) 및 구리(Cu)를 소결조제(sintering additive)로 사용하여 제조한 BF-BT 기반의 압전 세라믹스는 높은 정압전 상수를 나타내지만, 이러한 첨가물로 인해 정확한 조성의 비율을 정의하기 힘든 부분이 있고, BF가 가지는 누설전류의 문제를 근본적으로 해결할 수 있는 방법으로 보기 어렵다.
- [0012] 따라서, 상기한 누설전류가 발생되지 않는 BF-BT 기반의 세라믹스에 관한 연구가 필요한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0013] (특허문헌 0001) 한국 등록특허공보 제1086674호 (공개일 : 2011.11.24)
- (특허문헌 0002) 한국 공개특허공보 제2015-0090853호 (공개일 : 2015.08.06)
- (특허문헌 0003) 일본 공개특허공보 제2013-179110호 (공개일 : 2013.09.09.)
- (특허문헌 0004) 한국 공개특허공보 제2011-0034563호 (공개일 : 2011.04.05)

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0014] 본 발명이 해결하고자 하는 기술적 과제는 누설전류의 발생을 최소화 할 수 있는 $\text{BiFeO}_3\text{-BaTiO}_3$ 세라믹스의 제조 방법에 관한 기술 내용을 제공하고자 하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0015] 본 발명은 (a) Bi_2O_3 분말, Fe_2O_3 분말, BaCO_3 분말 및 TiO_2 분말을 포함하는 혼합 원료 분말을 준비하는 단계, (b) 상기 단계 (a)에서 준비된 혼합 원료 분말을 이용해 성형체를 제조한 후, 940 내지 1100 °C 에서 소결하는 단계 및 (c) 상기 단계 (b)에서 얻어진 소결체를 냉각하는 단계를 포함하되, 상기 단계 (c)에서 447 내지 767 °C 미만의 온도 범위를 포함하는 구간에서는 급냉(quenching)을 수행하는 것을 특징으로 하는 $\text{BiFeO}_3\text{-BaTiO}_3$ 세라믹스의 제조방법을 제공한다.
- [0016] 또한, 상기 단계 (a)에서 상기 혼합 원료 분말을 준비하는 단계는, (1) Bi_2O_3 분말, Fe_2O_3 분말, BaCO_3 분말 및

TiO₂ 분말을 혼합하는 단계, (2) 상기 혼합된 원료 분말을 분쇄하는 단계 및 (3) 상기 분쇄된 분말을 하소하는 단계를 포함하며, 상기 단계 (1) 내지 (3)을 1회 이상 반복하여 수행하는 것을 특징으로 한다.

[0017] 또한, 상기 단계 (3)은 650 내지 750 °C에서 수행되는 것을 특징으로 한다.

[0018] 또한, 상기 단계 (c)에서의 급냉은 수냉(water quenching) 또는 공냉(air cooling)에 의해 이루어지는 것을 특징으로 한다.

[0019] 또한, 상기 단계 (c)에서는 소결체를 소결온도로부터 상온(room temperature)까지 수냉하는 것을 특징으로 한다.

[0020] 또한, 상기 단계 (c)에서는 소결체를 소결온도로부터 상온까지 공냉하는 것을 특징으로 한다.

[0021] 또한, 상기 단계 (c)에서는 소결체를 소결온도로부터 T °C (단, 767 °C ≤ T °C ≤ 소결온도)까지 노냉(furnace cooling)한 후, T °C로부터 상온까지 수냉하는 것을 특징으로 한다.

[0022] 또한, 상기 단계 (c)에서는 소결체를 소결온도로부터 T °C (단, 767 °C ≤ T °C ≤ 소결온도)까지 노냉한 후, T °C로부터 상온까지 공냉하는 것을 특징으로 한다.

[0023] 또한, 상기 단계 (c)는 5 내지 30 분 동안 수행되는 것을 특징으로 한다.

[0024] 본 발명은 상기와 같은 방법으로 제조된 BiFeO₃-BaTiO₃ 세라믹스를 제공한다.

[0025] 또한, 상기 BiFeO₃-BaTiO₃ 세라믹스는 0.67Bi_{1.05}FeO₃-0.33BaTiO₃인 것을 특징으로 한다.

[0026] 또한, 상기 0.67Bi_{1.05}FeO₃-0.33BaTiO₃는 최대 정압전 상수가 338 pC/N, 최대 역압전 상수가 264 pm/V인 것을 특징으로 한다.

[0027] 또한, 상기 0.67Bi_{1.05}FeO₃-0.33BaTiO₃는 상전이 온도(Curie temperature)가 450 °C 이상인 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0028] 본 발명의 BiFeO₃-BaTiO₃ 세라믹스의 제조방법에 따르면, 소결 후 980 °C의 온도를 가지는 압전 세라믹스를 단시간(5 내지 30 분) 내에 상온(room temperature)으로 급속히 냉각할 수 있도록 구성하여, BiFeO₃가 불안정한 상을 나타내는 447 내지 767 °C 미만의 온도 범위를 단시간에 회피함으로써, 세라믹스 내의 격자 뒤틀림이 형성되어 누설 전류의 발생량이 적은 특성을 나타내고, 망간 또는 구리를 소결조제로 사용하지 않고도 높은 상전이 온도와 압전성을 나타내는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0029] 도 1은 본 발명에 따른 BiFeO₃-BaTiO₃ 세라믹스의 제조방법을 나타낸 순서도이다.

도 2는 본 발명에 따른 BiFeO₃-BaTiO₃ 세라믹스의 제조방법에서 냉각 단계의 온도 프로파일(profile)을 나타낸 그래프이다.

도 3은 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 4에 따른 방법에 의해 제조된 BiFeO₃-BaTiO₃ 세라믹스의 X-ray 회절 패턴 분석(XRD) 결과를 나타낸 그래프이다.

도 4는 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 4에 따른 방법에 의해 제조된 BiFeO₃-BaTiO₃ 세라믹스의 XRD 구조 분석 결과를 나타낸 그래프이다.

도 5는 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 4에 따른 방법에 의해 제조된 BiFeO₃-BaTiO₃ 세라믹스를 25 °C에서 700 °C의 온도로 승온하는 조건에서 전기기계결합계수(Kp)를 측정한 그래프이다.

도 6은 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 4에 따른 방법에 의해 제조된 BiFeO₃-BaTiO₃ 세라믹스의 강유전 특성 및 양극성 역압전상수를 측정한 그래프이다.

도 7은 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 4에 따른 방법에 의해 제조된 BiFeO₃-BaTiO₃ 세라믹스의 역압전 및

정압전상수를 측정한 그래프이다.

도 8은 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 4에 따른 방법에 의해 제조된 $\text{BiFeO}_3\text{-BaTiO}_3$ 세라믹스의 25 내지 150 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 강유전 이력곡선을 측정한 그래프이다.

도 9는 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 4에 따른 방법에 의해 제조된 $\text{BiFeO}_3\text{-BaTiO}_3$ 세라믹스를 25 내지 700 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도로 승온 및 냉각처리한 후, XRD 회절 패턴 분석의 결과를 나타낸 그래프이다.

도 10은 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 4에 따른 방법에 의해 제조된 $\text{BiFeO}_3\text{-BaTiO}_3$ 세라믹스를 25 $^{\circ}\text{C}$ 에서 700 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도로 승온하는 조건에서 온도에 따른 주파수별(1kHz, 10kHz, 100kHz) 유전 상수를 측정한 그래프이다.

도 11은 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 4에 따른 방법에 의해 제조된 $\text{BiFeO}_3\text{-BaTiO}_3$ 세라믹스를 700 $^{\circ}\text{C}$ 에서 25 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도로 냉각하는 조건에서 온도에 따른 주파수별 유전 상수를 측정한 그래프이다.

도 12는 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 4에 따른 방법에 의해 제조된 $\text{BiFeO}_3\text{-BaTiO}_3$ 세라믹스를 25 $^{\circ}\text{C}$ 내지 700 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도로 승온 및 냉각하는 조건에서 100kHz 주파수로 측정한 유전 상수를 나타낸 그래프이다.

도 13은 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 4에 따른 방법에 의해 제조된 $\text{BiFeO}_3\text{-BaTiO}_3$ 세라믹스를 25 내지 700 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도로 승온 및 냉각하는 조건에서 100kHz 주파수로 측정한 유전 손실을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0030]

이하, 본 발명을 자세히 설명한다.

[0031]

도 1은 본 발명에 따른 $\text{BiFeO}_3\text{-BaTiO}_3$ 세라믹스의 제조방법을 나타낸 순서도이다.

[0032]

도 1에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 $\text{BiFeO}_3\text{-BaTiO}_3$ 세라믹스의 제조방법은, (a) Bi_2O_3 분말, Fe_2O_3 분말, BaCO_3 분말 및 TiO_2 분말을 포함하는 혼합 원료 분말을 준비하는 단계, (b) 상기 단계 (a)에서 준비된 혼합 원료 분말을 이용해 성형체를 제조한 후, 940 내지 1100 $^{\circ}\text{C}$ 에서 소결하는 단계 및 (c) 상기 단계 (b)에서 얻어진 소결체를 냉각하는 단계를 포함하되, 상기 단계 (c)에서 447 내지 767 $^{\circ}\text{C}$ 미만의 온도 범위를 포함하는 구간에서는 급냉(quenching)을 수행하는 것을 특징으로 한다.

[0033]

단계 (a)는 목표한 조성의 무연 압전 세라믹스를 제조하기 위한 혼합 원료 분말을 준비하는 단계이다(S100).

[0034]

상기 단계 (a)에서 혼합 원료 분말을 준비하는 단계는 (1) Bi_2O_3 분말, Fe_2O_3 분말, BaCO_3 분말 및 TiO_2 분말을 혼합하는 단계, (2) 상기 혼합된 원료 분말을 분쇄하는 단계 및 (3) 상기 분쇄된 분말을 하소하는 단계를 포함하도록 구성할 수 있다.

[0035]

상기 단계 (1)에서는 무연 압전 세라믹스를 제조하기 위한 원료 분말로 Bi_2O_3 분말, Fe_2O_3 분말, BaCO_3 분말 및 TiO_2 분말을 혼합하여 제조할 수 있다.

[0036]

본 단계에서 Bi_2O_3 분말 및 Fe_2O_3 분말은 1.05 대 1의 몰 비로, BaCO_3 분말 및 TiO_2 분말은 1 대 1의 몰 비로 포함할 수 있다. 또한, Bi_2O_3 분말 및 Fe_2O_3 분말과 BaCO_3 분말 및 TiO_2 분말을 각각 67 대 33의 비율로 혼합하도록 구성할 수 있다.

[0037]

상기 단계 (2)에서는 상기와 같은 원료 분말이 혼합된 혼합 원료 분말을 공지된 다양한 방법을 이용하여 균일하게 분쇄됨과 동시에 충분히 혼합되도록 구성할 수 있다.

[0038]

혼합 원료 분말을 분쇄하는 방법으로는 지르코니아(ZrO_2) 볼 및 에탄올(ethanol)을 함께 날진(Nalgene) 재질의 볼통에 혼합하고, 밀링기를 이용하여 볼 밀(ball mill)을 진행하여 분쇄하는 볼 밀링 방법을 대표적인 예로 들 수 있다.

[0039]

또한, 상기한 원료 분말은 균일한 크기의 입자로 분쇄될 수 있도록, 공지된 다양한 방법을 이용하여 건조하도록 구성할 수 있다.

[0040]

상기 단계 (3)에서는 상기와 같이 분쇄된 혼합 분말을 건조한 후 하소하여 상기 혼합 분말에 포함된 유기물, 불

순물 또는 휘발성 가스 등을 제거하도록 구성할 수 있다.

- [0041] 이를 위해, 본 단계에서는 상기 혼합 원료 분말을 공지된 다양한 방법을 이용하여 하소하도록 구성할 수 있고, 특히, 뚜껑을 덮은 알루미늄 도가니에 넣어 하소하는 방법을 대표적인 예로 들 수 있으나, 이에 제한받지 않는다.
- [0042] 본 단계에서는 650 내지 750 °C에서 상기 혼합 분말을 하소하도록 구성할 수 있으며, 바람직하게는 700 °C에서 진행할 수 있고, 1 시간 이상 하소하도록 구성할 수 있다.
- [0043] 또한, 분말 입자의 균질성을 높이기 위해서 상기 단계 (1) 내지 (3)을 1 회 이상 반복하도록 구성할 수 있으며, 각 단계를 반복한 후 밀링 및 건조 단계를 거쳐 최종적인 혼합 원료 분말을 준비할 수 있다.
- [0044] 상기 단계 (b)에서는 상기와 같이 준비한 혼합 원료 분말을 가압하여 성형체를 제조하고, 제조한 성형체를 소결하는 단계이다(S200).
- [0045] 본 단계에서는 상기와 같이 하소한 혼합 원료 분말에 PVA(polyvinyl alcohol) 등의 결합제를 첨가한 후 체로 체 거름(sieving)하도록 구성하여, 균일한 입자 크기를 가지는 분말을 수득하도록 구성할 수 있다.
- [0046] 상기 체 거름은 공지된 다양한 크기의 메쉬(mesh)를 이용하여 수행할 수 있으며, 바람직하게는 120 내지 180 μm 의 메쉬인 것을 사용할 수 있고, 더욱 바람직하게는 150 μm 의 메쉬를 사용할 수 있다.
- [0047] 상기와 같이 체 거름을 통해 얻어진 분말은 용도 및 특성에 따라 다양한 모양과 크기를 가지는 성형틀에 공급하고 압축하여 성형체를 제조할 수 있으며, 바람직하게는 직경 10 mm 및 두께 1 mm의 디스크(disk) 형태로 제조할 수 있다.
- [0048] 상기와 같이 성형된 성형체는 소결하여 분말 형태로 압축된 입자들이 결정립(grain)을 형성하도록 구성할 수 있다.
- [0049] 소결은 940 내지 1100 °C에서 수행할 수 있으며, 바람직하게는 980 °C에서 소결하도록 구성할 수 있다. 또한, 소결은 1 내지 5 시간 동안 수행할 수 있으며, 바람직하게는 3 시간 동안 수행하도록 구성할 수 있다. 그리고, 소결은 상기 혼합 원료 분말에 포함된 비스무스와 같은 휘발성 원소들의 휘발을 최소화하기 위하여, 상기와 동일한 조성의 분말을 성형체에 뿌려주어 휘발성 원소들의 손실을 최소화하도록 구성할 수 있다.
- [0050] 상기 단계 (c)에서는 상기 단계 (b)에서 소결된 소결체를 냉각시키는 단계로서, 본 단계를 통해 상기 무연 압전 세라믹스의 기계적 특성을 향상시킬 수 있다(S300).
- [0051] 본 단계에서는 상기와 같이 소결한 성형체를 공지된 다양한 방법으로 급냉시킬 수 있으며, 수냉(water quenching) 또는 공냉(air cooling)을 대표적인 예로 들 수 있다.
- [0052] 수냉으로 소결체를 급냉하는 방법은 소결이 끝난 소결체를 전기로에서 꺼내 물에 침지시켜 소결온도로부터 상온(room temperature)까지 냉각되도록 구성할 수 있다.
- [0053] 또는, 소결이 끝난 소결체를 전기로에서 꺼내 물을 분사하여 냉각시킬 수 있으며, 분사되는 물은 20 내지 30 °C를 유지하여 냉각의 효율을 높이도록 구성할 수 있다.
- [0054] 또한, 공냉으로 소결체를 냉각하는 방법은 소결이 끝난 소결체를 전기로에서 꺼내 대기 중에서 소결온도로부터 상온까지 냉각되도록 구성할 수 있다.
- [0055] 본 단계의 수냉 또는 공냉은 5 내지 30 분 이내의 단시간에 수행되어 소결체를 급냉하도록 구성할 수 있다.
- [0056] 또한, 본 단계에서 소결체를 소결온도로부터 T °C (단, $767\text{ }^{\circ}\text{C} \leq T\text{ }^{\circ}\text{C} \leq \text{소결온도}$)까지 노냉(furnace cooling)한 후, T °C로부터 상온까지 수냉 또는 공냉할 수 있다.
- [0057] 상기와 같이 767 °C 이상의 범위에서 냉각하는 이유는 BiFeO_3 가 불안정한 상을 나타내는 447 내지 767 °C 미만의 온도 범위를 단시간에 회피하여 $\text{BiFeO}_3\text{-BaTiO}_3$ 세라믹스를 제조하기 위함이다.
- [0058] 상기한 온도 범위를 회피한 세라믹스는 내부에 격자 뒤틀림이 형성되어 누설 전류가 감소하는 특성을 나타내고, 망간 또는 구리를 소결조제로 사용하지 않고도 높은 상전이 온도와 압전성을 나타낼 수 있다.
- [0059] 또한, 압전 세라믹스 제조 시 소결 온도에서부터 상온까지 전기로에서 냉각시켜 제조 시간이 오래 걸리던 종래의 제조방법에 비해, 압전 세라믹스를 단시간 내에 냉각하여 전체 공정시간을 단축할 수 있고, 이로 인해 압전

세라믹스의 생산 단가를 낮출 수 있으며, 대량 생산이 가능하도록 구성할 수 있다.

- [0060] 또한, 상기와 같이 소결체는 표면을 연마하여 균질성을 높이도록 구성할 수 있으며, 연마되는 성형체는 0.4 내지 0.8 mm의 두께로 연마할 수 있고, 바람직하게는 0.5 mm의 두께를 가지도록 연마할 수 있다.
- [0061] 연마된 소결체는 압전 물성 측정을 위하여 전극을 형성시킬 수 있으며, 전극은 공지된 다양한 방법으로 형성시킬 수 있다.
- [0062] 일례로, 전극은 백금 이온 스퍼터(Pt Ion-Sputter)를 이용하여 1차 코팅을 하고, 실버 페이스트를 소결체 앞과 뒤, 양면에 2 차 코팅하여, 80 ℃이상의 고온에서 충분한 시간 동안 가열하여 생성시킬 수 있다.
- [0063] 전극이 형성된 소결체는 공지된 다양한 방법을 이용하여 분극을 유도해 강유전 분역들을 한 방향으로 정렬해 영구 압전 특성을 나타내는 무연 압전 세라믹스를 제조할 수 있으며, 세라믹스의 유전 파괴를 방지할 수 있도록 유전 파괴 강도가 높은 실리콘 오일 내에서 직류 전압을 공급하여 분극하는 방법을 대표적인 예로 들 수 있다.
- [0064] 상기한 바와 같은 본 발명에 따른 무연 압전 세라믹스의 제조방법을 이용하여 누설전류가 감소되고, 높은 압전성을 나타내는 무연 압전 세라믹스를 제조할 수 있다.
- [0065] 또한, 본 발명은 상기와 같은 방법으로 제조된 BiFeO₃-BaTiO₃ 세라믹스를 제공한다.
- [0066] 상기 무연 압전 세라믹스는 페롭스카이트 구조를 가지며 BiFeO₃-BaTiO₃ (BF-BT)의 조성을 갖는 압전 세라믹스로서, 상기한 방법에 의해 제조되어 누설전류가 감소되고 높은 압전성을 나타낸다.
- [0067] 보다 상세히 설명하면, 상기 BiFeO₃-BaTiO₃ (BF-BT)의 조성을 갖는 압전 세라믹스는 0.67Bi_{1.05}FeO₃-0.33BaTiO₃의 조성을 가지는 무연 압전 세라믹스일 수 있으며, 상기 0.67Bi_{1.05}FeO₃-0.33BaTiO₃는 급냉 처리를 거치면서 격자 뒤틀림이 발생하여 누설전류가 감소되고, 압전성이 향상되어 최대 정압전 상수가 338 pC/N, 최대 역압전 상수가 264 pm/V 이상이며, 또한, 상전이 온도가 450 ℃ 이상으로 우수한 압전 특성을 나타낸다.
- [0068] 따라서, 상기와 같은 특성을 보이는 무연 압전 세라믹스는 연료분사기, 센서 또는 액추에이터 등과 같은 다양한 분야에 압전 세라믹스로 사용 가능하다.
- [0069] 이하, 실시예 및 실험예를 들어 본 발명을 더욱 상세히 설명하도록 한다. 제시된 실시예 및 실험예는 본 발명의 구체적인 예시일 뿐이며, 본 발명의 범위를 제한하기 위한 것이 아니다.
- [0070] <실시예 1>
- [0071] (1) 무연 압전 세라믹스의 시편 제조 및 소결 공정
- [0072] 고상 반응법(solid state reaction)을 이용하여 0.67Bi_{1.05}FeO₃-0.33BaTiO₃의 조성을 갖는 세라믹스를 제조하였다.
- [0073] 이를 위해 상업적으로 활용 가능한 등급의 산화물 시약인 Bi₂O₃, Fe₂O₃, BaCO₃ 및 TiO₂의 무게를 칭량하여 혼합 원료 분말을 제조하였다.
- [0074] 제조한 혼합 원료 분말을 에탄올에 첨가하고 지르코니아 볼을 이용하여 12 시간동안 볼 밀링(ball milling)을 하였다. 볼 밀링이 완료된 혼합 분말을 건조한 후, 700 ℃에서 2 시간 동안 하소하고, 하소한 혼합 분말은 분말 입자의 균질성을 높이기 위하여 상기 볼 밀링, 건조 및 하소 공정을 다시 반복하였다.
- [0075] 두 번의 하소를 거친 혼합 분말은 다시 볼 밀링 및 건조하여 최종적으로 혼합 분말을 제조하였다.
- [0076] 건조된 혼합 분말은 결합제로서 PVA를 첨가하여 150 μm의 체로 체거름(sieving)을 하였다.
- [0077] 상기와 같이 걸러진 혼합 분말은 직경 10 mm 및 두께 1 mm의 디스크(disk) 모양 틀에 넣어 일축 가압 성형하여 혼합 분말을 디스크 형상의 시편으로 성형하였다.
- [0078] 성형된 시편을 알루미늄 판 위에 놓고 Box형 전기로에 넣은 후, 결합제인 PVA의 휘발을 위하여 300 ℃의 온도에서 1 시간 유지 후 분당 10 ℃/분의 승온 속도로 980 ℃의 소결 온도까지 올린 다음 3 시간 동안 유지하여 시편을 소결하였다.
- [0079] (2) 소결한 시편의 냉각 단계

- [0080] 시편의 소결이 끝난 후, 시편을 즉시 전기로에서 꺼내 물에 침지하여 980 °C에서 25 °C까지 냉각시켰다(도 2 참조).
- [0081] **(3) 시편의 연마 및 전극 형성 공정**
- [0082] 냉각 단계를 거쳐 제조된 시편을 균질성의 향상을 위해 2000번 연마지를 이용하여 두께 0.5 mm의 두께로 표면의 양면을 연마하여 압전 세라믹스(WQ980)를 제조하였다.
- [0083] **<실시예 2>**
- [0084] 시편의 소결이 끝난 후, 시편을 즉시 전기로에서 꺼내 대기 중에서 25 °C까지 냉각시킨 것을 제외하고는 실시예와 동일한 방법으로 제조된 시편을 사용하여 압전 세라믹스(Q980)를 제조하였다(도 2 참조).
- [0085] **<실시예 3>**
- [0086] 전기로 내에서 980 °C에서 900 °C까지 냉각시키고, 900 °C에 도달하였을 때, 전기로에서 꺼내 대기 중에서 25 °C까지 냉각하는 것을 제외하고는 실시예와 동일한 방법으로 제조된 시편을 사용하여 압전 세라믹스(Q900)를 제조하였다(도 2 참조).
- [0087] **<비교예 1>**
- [0088] 시편을 전기로 내에서 25 °C까지 냉각하는 것을 제외하고는 실시예와 동일한 방법으로 제조된 시편을 사용하여 압전 세라믹스(F.C)를 제조하였다(도 2 참조).
- [0089] **<비교예 2>**
- [0090] 전기로 내에서 980 °C에서 700 °C까지 냉각시키고, 700 °C에 도달하였을 때, 전기로에서 꺼내 대기 중에서 25 °C까지 냉각하는 것을 제외하고는 실시예와 동일한 방법으로 제조된 시편을 사용하여 압전 세라믹스(Q700)를 제조하였다(도 2 참조).
- [0091] **<비교예 3>**
- [0092] 전기로 내에서 980 °C에서 500 °C까지 냉각시키고, 2시간 동안 500 °C를 유지한 후, 전기로에서 꺼내 대기 중에서 25 °C까지 냉각하는 것을 제외하고는 실시예와 동일한 방법으로 제조된 시편을 사용하여 압전 세라믹스(Q500H)를 제조하였다(도 2 참조).
- [0093] **<비교예 4>**
- [0094] 전기로 내에서 980 °C에서 400 °C까지 냉각시키고, 400 °C에 도달하였을 때, 전기로에서 꺼내 대기 중에서 25 °C까지 냉각하는 것을 제외하고는 실시예와 동일한 방법으로 제조된 시편을 사용하여 압전 세라믹스(Q400)를 제조하였다(도 2 참조).
- [0095] **<실험예 1> 제조된 압전 세라믹스의 구조적 특성 분석**
- [0096] **(1) XRD 회절 패턴 분석**
- [0097] 제조된 압전 세라믹스의 구조적 변화를 관찰하기 위해 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 4의 XRD 회절 패턴을 분석하였으며, 분석 결과를 도 3에 나타내었다.
- [0098] 도 3에 나타난 바와 같이, 모든 압전 세라믹스에서 불순물 상이 없는 단일상의 페로프스카이트(perovskite) 구조를 관찰할 수 있었으며, 소결 후 냉각 단계를 수행하는 온도가 높을수록 세라믹스 내의 격자 상수가 커지는 것을 관찰할 수 있었다.
- [0099] 또한, 호스트 물질인 BiFeO_3 (BF)이 불안정한 상을 가지는 447 내지 767 °C 미만의 범위를 회피하여 급냉한 실시예 1(WQ980), 실시예 2(Q900) 및 실시예 3(Q900)에서 그 구조적 특성이 바뀌는 것을 도 3의 우측 그래프의 (111) 및 (211)을 통해서 확인할 수 있었다.
- [0100] 또한, 비교예 3(Q500H)의 경우 비교예 1(F.C)과 거의 유사한 구조적인 변화를 관찰할 수 있었으며, (111)을 비교한 결과 비교예 1에 비해 더욱 대칭인 XRD 패턴을 관찰할 수 있었다.
- [0101] **(2) 격자 구조 분석**
- [0102] 제조된 압전 세라믹스의 구조를 분석하기 위해 Fullprof 프로그램을 이용하여 XRD rietveld refinement를 이용

하여 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 4의 격자 상수(lattice constant, a), 능면체 뒤틀림(Rhombohedral distortion, $90^\circ - \alpha$) 및 정방정계 뒤틀림(Tetragonality, C_T/a_T) 분석하였고, 분석 결과를 도 4에 나타내었다.

[0103] 도 4에 나타난 바와 같이, 소결 후 냉각 단계를 수행하는 온도가 높을수록 격자의 뒤틀림이 강하게 나타나는 것을 알 수 있었다.

[0104] 일반적으로 BiFeO_3 를 기반으로 하는 세라믹의 경우, 능면체 뒤틀림이 강할수록 높은 강유전성을 기대할 수 있으며, BaTiO_3 를 기반으로 하는 세라믹의 경우, 높은 정방정계 뒤틀림을 가질 경우 높은 압전성과 상전이 온도를 가질 수 있다고 알려져 있다.

[0105] 실시예 1(WQ980)의 경우, 격자의 뒤틀림이 가장 큰 것으로 나타났으며 정방정계 뒤틀림은 1.022 및 능면체 뒤틀림은 0.143° 를 나타냈다.

[0106] 하지만, 비교예 3(Q500H)의 경우, 호스트 물질인 BF가 불안정한 상을 가지는 447 내지 767°C 미만의 범위 내의 500°C 에서 2 시간동안 유지되었기 때문에 격자의 뒤틀림이 가장 낮은 것으로 예측되었다.

[0107] <실험예 2> 압전 세라믹스의 냉각 조건에 따른 영향 분석

[0108] (1) 전기기계결합계수(K_p) 측정

[0109] 압전 세라믹스의 온도 안전성을 알아보기 위하여 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 4를 25°C 에서 700°C 의 온도까지 $1^\circ\text{C}/\text{분}$ 의 속도로 승온시켜 전기기계결합계수(K_p)를 측정하고, 그 결과를 도 5에 나타내었다.

[0110] 일반적으로 K_p 값은 강유전성을 유지할 때까지는 K_p 값을 유지하지만 강유전성을 잃어버리는 상전이 온도를 지나면 값을 측정할 수 없다고 알려져 있어 이를 통해 상전이 온도를 확인할 수 있다.

[0111] 도 5에 나타난 바와 같이, 냉각 단계를 수행한 온도가 높으면 높을수록 K_p 값이 높게 나오며, 동시에 상전이 온도 또한 높게 나오는 것을 확인할 수 있었다.

[0112] (2) 강유전 및 역압전 상수 측정

[0113] 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 4의 전기장(electric field)에서의 강유전 및 양극성 역압전상수를 측정하여 도 6에 나타내었다.

[0114] 도 6에 나타난 바와 같이 전기장에서의 분극(polarization) 및 변화율(strain)을 측정한 결과, 소결 후 냉각 단계를 수행한 온도가 높으면 높을수록 잔류분극(P_r) 및 양극성 역압전 상수가 높아지는 것을 확인할 수 있었다.

[0115] 실시예 1(WQ980)의 경우, 가장 높은 잔류분극인 $28.6 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 및 양극성 역압전 상수 $264 \text{ pm}/\text{V}$ 의 값을 나타내는 것을 확인할 수 있었다.

[0116] 하지만, 비교예 3(Q500H)의 경우, 양극성 역압전 상수의 값이 $218 \text{ pm}/\text{V}$ 로 낮은 값을 나타내는데, 이는 실험예 1-(2)에서 예측된 바와 일치하는 경향을 보인다.

[0117] (3) 역압전 및 정압전 상수 측정

[0118] 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 4의 전기장에서의 역압전 및 정압전 상수를 측정하여 도 7에 나타내었다.

[0119] 도 7에 나타난 바와 같이, 소결 후 냉각 단계를 수행한 온도가 높으면 높을수록 역압전 및 정압전 상수가 높아지는 것을 확인할 수 있었다.

[0120] 또한, 비교예 3(Q500H)의 경우, 역압전 및 정압전 상수의 값이 다른 실시예 및 비교예에 비해 낮게 나오는데, 이는 실험예 1-(2) 및 실험예 2-(2)에서 예측된 바와 일치하는 경향을 보인다.

[0121] 또한, 실시예 1(WQ980)의 경우, 정압전 상수 값이 $338 \text{ pC}/\text{N}$ 을 나타내는데 이는 현재까지 알려진 BiFeO_3 - BaTiO_3 세라믹스 중 가장 높은 값을 나타내는 망간과 구리를 소결조제로 사용한 BiFeO_3 - BaTiO_3 세라믹스의 정압전 상수 값인 $170 \text{ pC}/\text{N}$ 보다 2배 이상인 것을 확인할 수 있었다.

[0122] (4) 온도에 따른 강유전 이력곡선 측정

[0123] 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 4의 온도에 따른 강유전 이력곡선을 측정하여 도 8에 나타내었다.

[0124] 도 8에 나타난 바와 같이, 모든 실시예 및 비교예에서 25 내지 150°C 의 온도까지 절연과괴 또는 큰 누설전류가

없는 이력곡선을 확인할 수 있었다.

[0125] 일반적으로 강유전체의 경우, 측정 온도가 높아질수록 항전계(Coercive electric field, $2E_c$)의 값은 감소하고, 잔류분극의 값은 일정하거나 감소하는 것으로 알려져 있다.

[0126] 하지만, 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 4에서 측정 온도가 증가할수록 항전계 값이 감소하며, 또한, 잔류분극의 값이 증가하는 것을 확인할 수 있는데, 이는 후술할 실험예 3-(4)에 나타난 바와 같이 50 °C 이후부터 150 내지 200 °C의 온도 범위 내에서 유전 손실의 값이 급격히 감소하는 것과 일치하는 결과를 확인할 수 있었다.

[0127] 또한, 비교예 3(Q500H)의 경우, 150 °C의 온도에서 가장 큰 누설전류를 포함하는 강유전 이력곡선을 가지고 있는 것을 확인할 수 있었다.

[0128] <실험예 3> 제조된 압전 세라믹스의 후열처리에 따른 영향 분석

[0129] (1) 후열처리 후 XRD 회절 패턴 분석

[0130] 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 4를 25 °C에서 700 °C의 온도까지 1 °C/분의 속도로 승온 및 냉각 단계를 수행하여 후열처리를 하였다.

[0131] 후열처리한 압전 세라믹스의 구조적 변화를 관찰하기 위해 XRD 회절 패턴을 관찰하고, 이를 도 9에 나타내었다.

[0132] 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 4는 냉각 단계를 수행된 온도와 무관하게 동일한 peak position을 가지고 있는 것을 확인할 수 있었다.

[0133] 이는 냉각 단계를 거치면서 생기는 격자의 뒤틀림과 응력이 후열처리로 인해 사라지는 것이라고 예측할 수 있었다.

[0134] (2) 승온 시 온도에 따른 유전 상수(Dielectric constant) 측정

[0135] 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 4에 따른 압전 세라믹스를 25 °C에서 700 °C의 온도까지 1 °C/분의 속도로 승온하면서 1 kHz, 10 kHz, 100kHz의 주파수 영역에서 유전 상수(Dielectric constant, $\epsilon/10^3$)를 측정하여 도 10에 나타내었다.

[0136] 도 10에 나타난 바와 같이, 냉각 단계를 수행한 온도가 높을수록 상전이 온도가 높아지는 경향을 보이며, 실시예 1(WQ980)의 상전이 온도가 다른 실시예 및 비교예보다 높은 460 °C(100 kHz)를 가지는 것으로 측정되었으며, 이는 비교예 1(F.C)의 상전이 온도인 425 °C와 비교하여 35 °C가 높은 것임을 확인할 수 있었다.

[0137] 이와 같은 상전이 온도의 차이는 실시예 1(WQ980)이 소결 후 급랭으로 인해 격자의 뒤틀림이 강하게 일어났기 때문으로 분석되었다.

[0138] (3) 냉각 시 온도에 따른 유전 상수(Dielectric constant) 측정

[0139] 상기 실험예 3-(2)에서 승온시킨 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 4를 700 °C에서 25 °C의 온도까지 1 °C/분의 속도로 냉각하면서 1 kHz, 10 kHz, 100kHz의 주파수 영역에서 유전 상수(Dielectric constant, $\epsilon/10^3$)를 측정하여 도 11에 나타내었다.

[0140] 도 11에 나타난 바와 같이, 냉각 단계를 수행한 온도와 무관하게 모든 실시예 및 비교예에서 거의 유사한 상전이 온도를 관찰할 수 있었으며, 이는 실험예 3-(1)에서 나타난 바와 같이, 후열처리로 인하여 냉각 단계에서 생겼던 격자의 뒤틀림이 완화되었다고 예측할 수 있다.

[0141] (4) 승온 및 냉각 간의 유전 상수(Dielectric constant) 측정

[0142] 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 4를 100 kHz의 주파수에서 25 °C에서 700 °C까지 1 °C/분의 속도로 승온(Heating run) 한 후, 다시 700 °C에서 25 °C까지 1 °C/분의 속도로 냉각(Cooling run)하면서 측정한 유전 상수(Dielectric constant, $\epsilon/10^3$)를 도 12에 나타내었다.

[0143] 도 12에 나타난 바와 같이, 모든 실시예 및 비교예는 승온 시 상전이 온도가 냉각 시 상전이 온도보다 높은 것으로 관찰되었다.

[0144] 또한, 소결 후 냉각 단계를 수행한 온도가 높을수록 승온 및 냉각 간의 상전이 온도 차이가 큰 것을 알 수 있으며, 특히, 시편을 급랭한 실시예 1(WQ980)의 경우, 승온 및 냉각 시 상전이 온도의 차이가 가장 큰 것을 확인할

수 있었다.

[0145] 이는 실험예 3-(1), 3-(2) 및 3-(3)에서 나타난 바와 같이, 냉각 단계로 인해 압전 세라믹스의 격자 뒤틀림이 일어났으며 후열처리를 거치면서 세라믹스 내부에 존재하던 격자의 뒤틀림이 완화된 것이라 예측할 수 있었다.

[0146] (5) 승온 및 냉각 간의 유전 손실(Dielectric loss) 측정

[0147] 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 4를 100 kHz의 주파수에서 25 ℃에서 700 ℃까지 1 ℃/분의 속도로 승온 한 후, 다시 700 ℃에서 25 ℃까지 1 ℃/분의 속도로 냉각하면서 측정한 유전 손실(Dielectric loss, $\tan \delta$)을 도 13에 나타내었다.

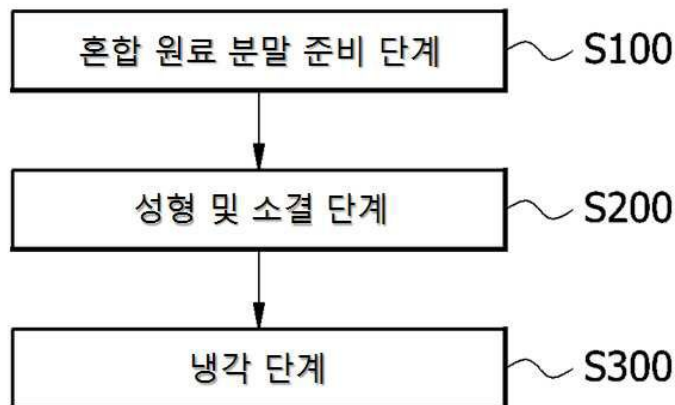
[0148] 도 13에 나타난 바와 같이, 모든 실시예 및 비교예에서 승온 시(Heating run)에 소결 후 냉각 단계를 수행한 온도가 높으면 높을수록 유전 손실이 낮아지는 것을 확인할 수 있었다.

[0149] 특히, 승온 시 유전 손실이 50 ℃를 지나면서 낮아지기 시작하며, 150 내지 200 ℃ 사이에서 가장 낮은 유전 손실을 나타내었다.

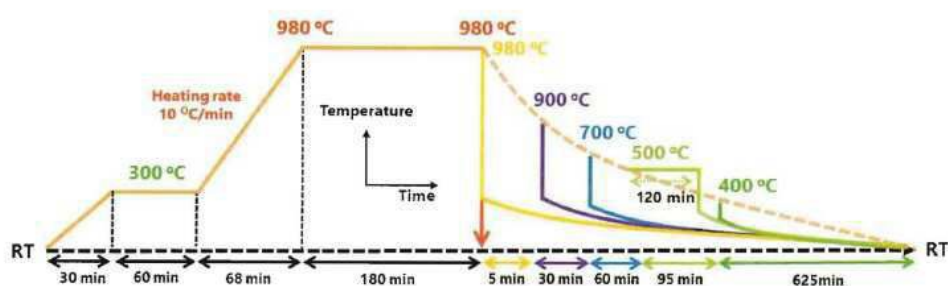
[0150] 모든 실시예 및 비교예에서 냉각 시(Cooling run)에는 냉각 단계를 수행한 온도와 무관하게 유사한 유전 손실이 나타나는 데, 이는 실험예 3에서 나타난 격자 뒤틀림의 완화와 같은 원인일 것으로 예측할 수 있었다.

도면

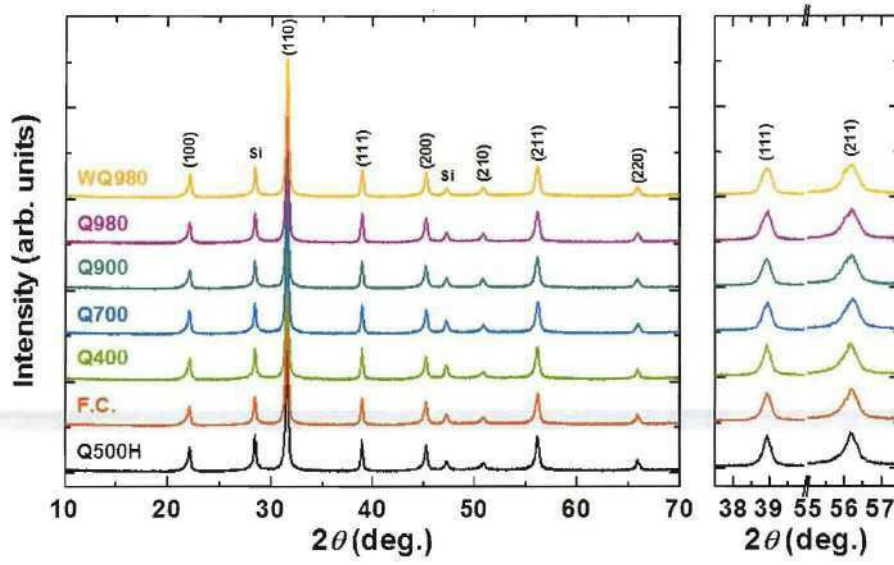
도면1



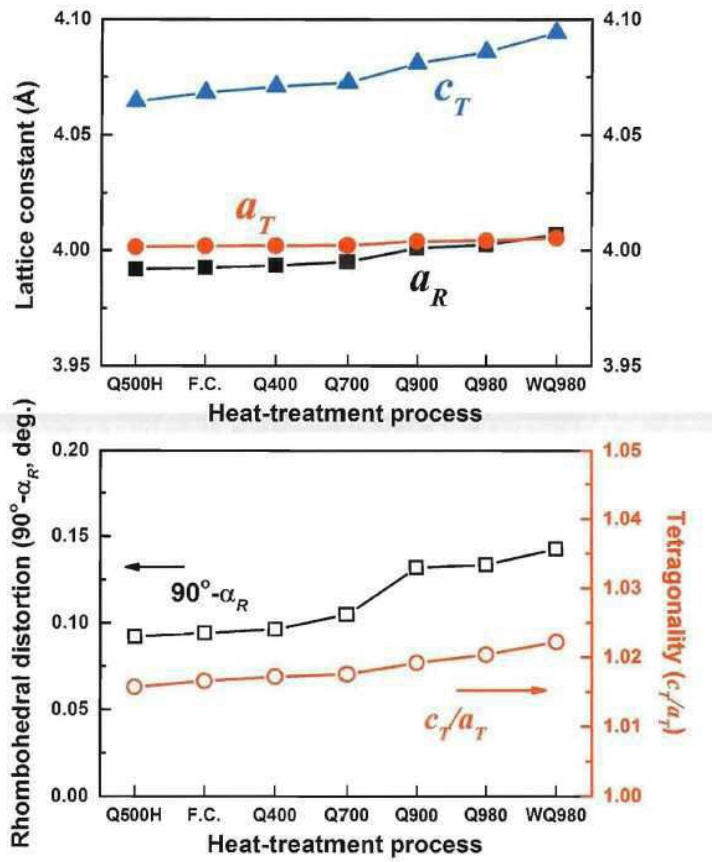
도면2



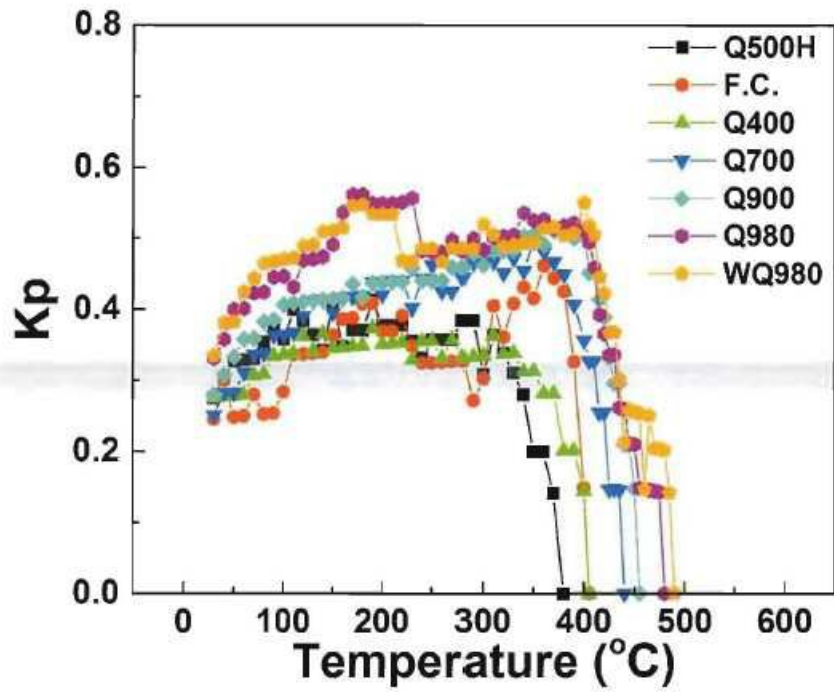
도면3



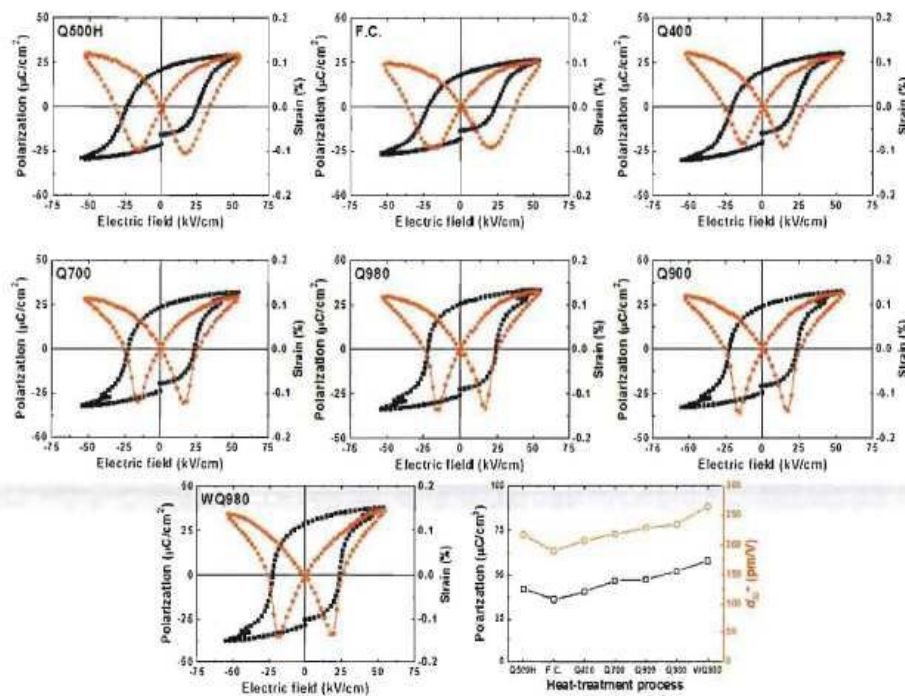
도면4



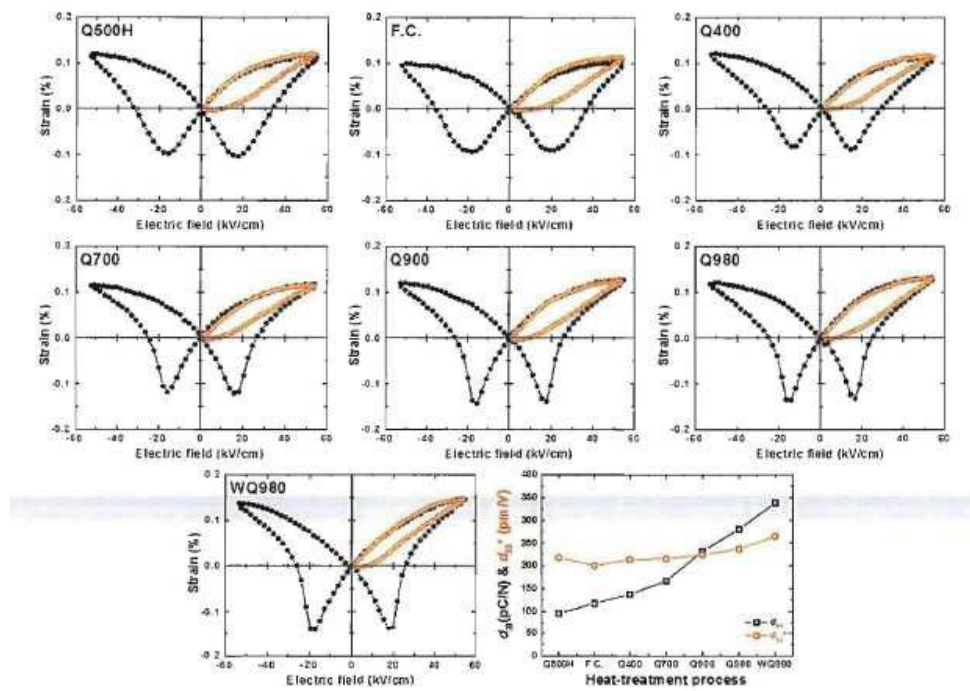
도면5



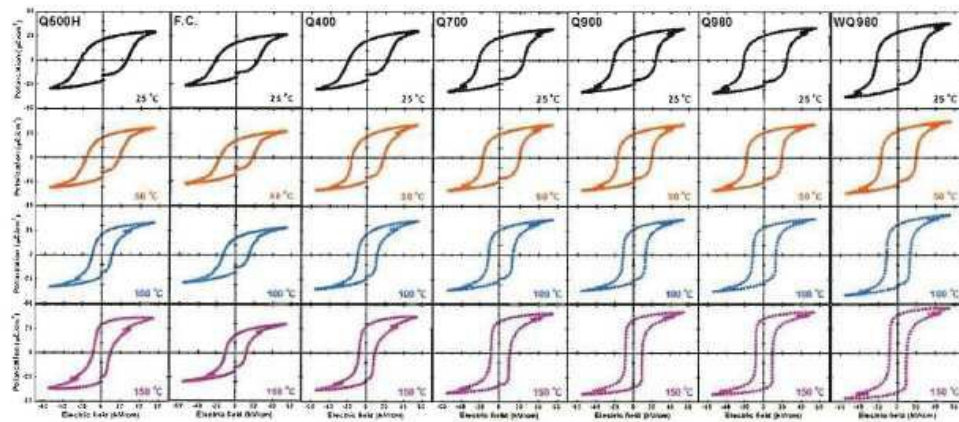
도면6



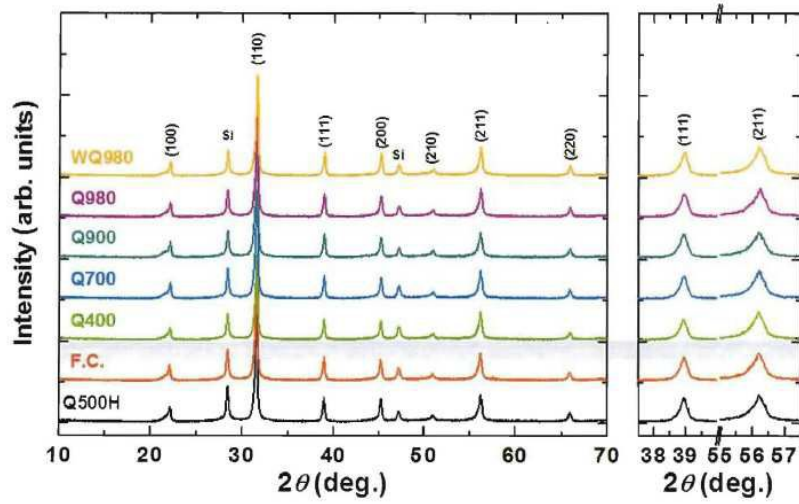
도면7



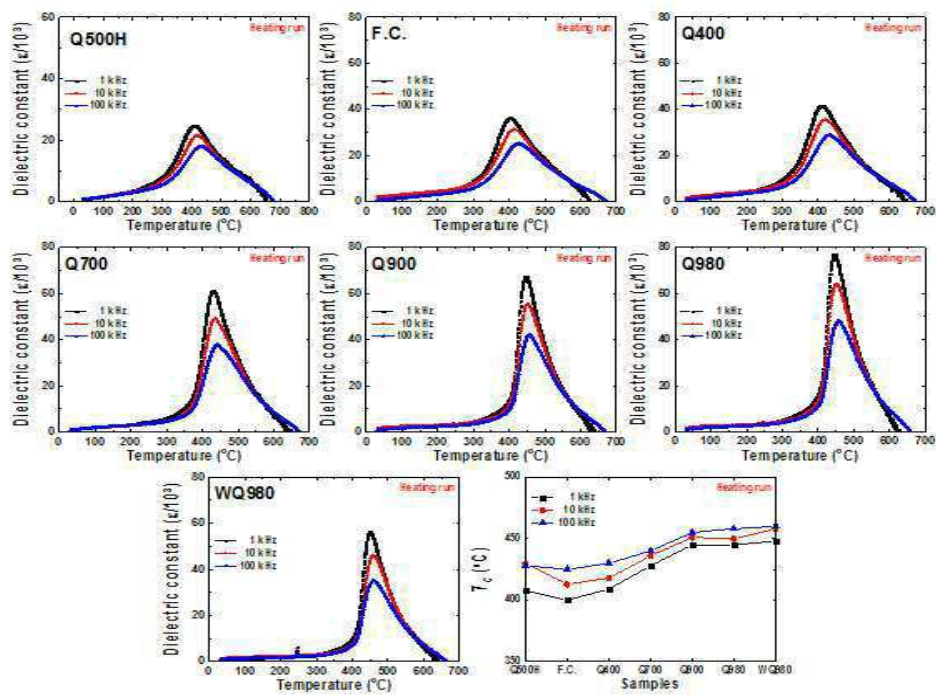
도면8



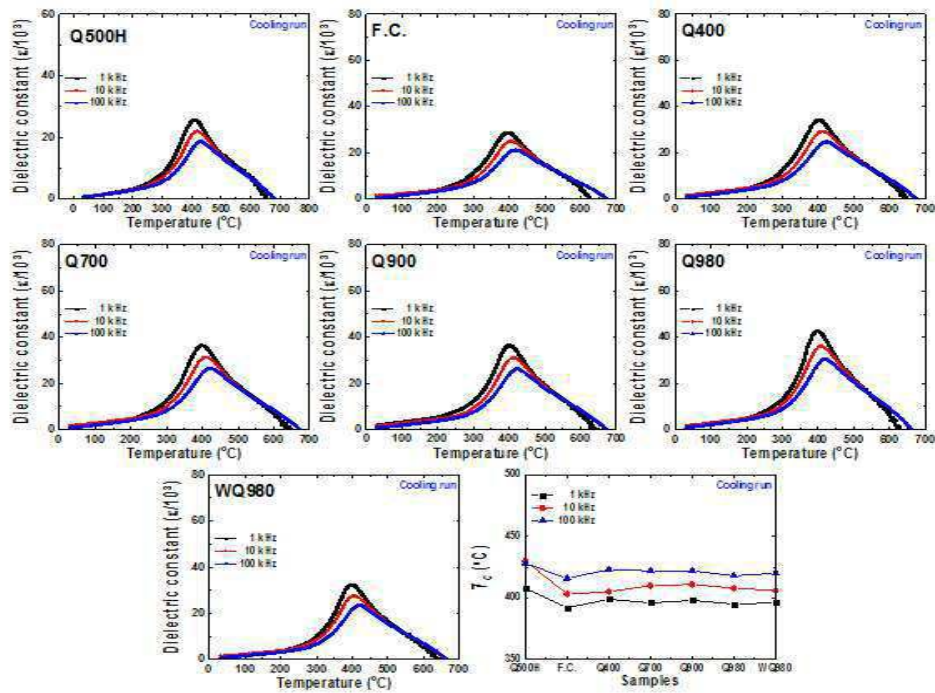
도면9



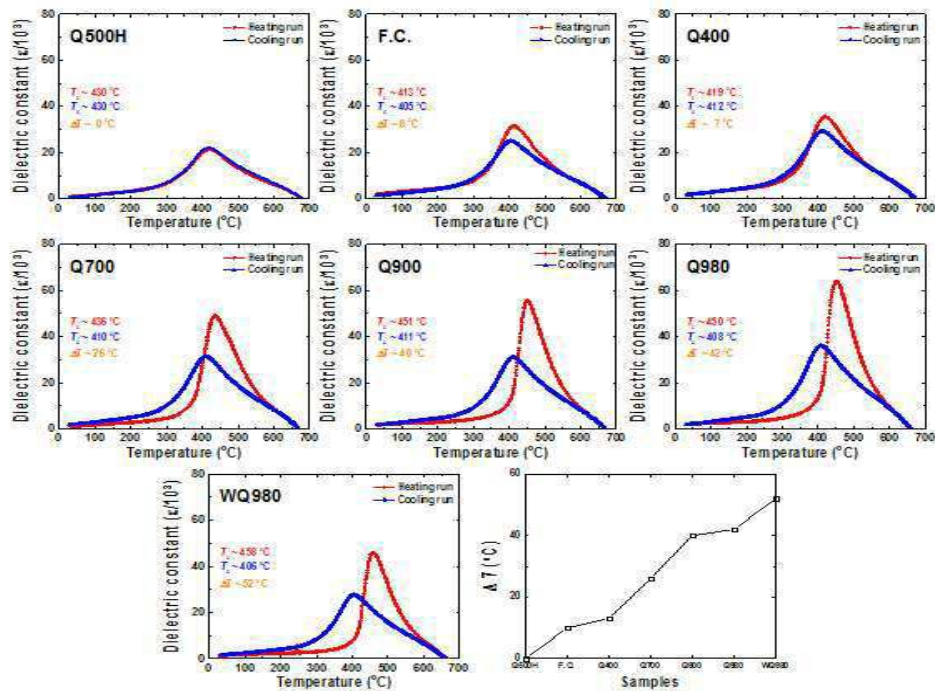
도면10



도면11



도면12



도면13

