(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0119224
(43) 공개일자 2022년08월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 41/187 (2006.01) *C04B 35/468* (2006.01)
C04B 35/622 (2006.01) *H01G 4/12* (2006.01)
H01L 41/43 (2013.01)
(52) CPC특허분류
H01L 41/1871 (2013.01)
C04B 35/4682 (2018.01)
(21) 출원번호 10-2021-0022617
(22) 출원일자 2021년02월19일
심사청구일자 2021년02월19일

(71) 출원인
창원대학교 산학협력단
경상남도 창원시 의창구 창원대학로 20(퇴촌동)
(72) 발명자
조형래
경상남도 창원시 의창구 명지로 71-4(명서동)
이명환
경상남도 창원시 성산구 반송로82번길 12-6(반지동)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김정수

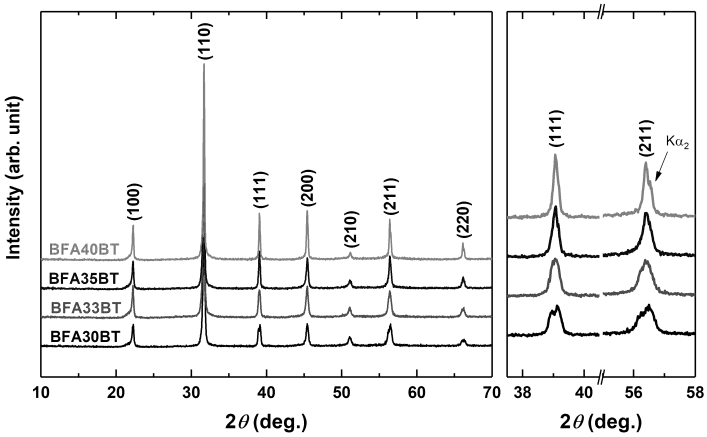
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 **압전 및 강유전 특성이 향상된 무연 압전 세라믹스 및 그 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 $[1-x](Bi_{1.03}Fe_{1-y}Al_y)O_3-x[BaTiO_3]$ (x=0.30~0.40, y=0.01~0.10)로 표시되는 무연 압전 세라믹스 및 그 제조방법에 대한 것으로서, 본 발명에 따른 $[1-x](Bi_{1.03}Fe_{1-y}Al_y)O_3-x[BaTiO_3]$ (x=0.30~0.40, y=0.01~0.10)로 표시되는 무연 압전 세라믹스는 PZT계 압전 세라믹스가 가지는 환경 및 인체에 유해한 납을 포함하지 않으며, 300 ℃ 이상의 높은 상전이 온도와 300 pC/N, 300 pm/V 이상의 정압전(d_{33}) 및 역압전(d_{33}*) 상수를 가지는 압전 및 강유전 특성이 뛰어난 친환경 무연 압전 세라믹스이다.

대 표 도 - 도2



(52) CPC특허분류
C04B 35/622 (2013.01)
H01G 4/1227 (2013.01)
H01L 41/43 (2013.01)
C04B 2235/3217 (2013.01)
C04B 2235/3232 (2013.01)
C04B 2235/3272 (2013.01)
C04B 2235/3286 (2013.01)
C04B 2235/3298 (2013.01)
C04B 2235/442 (2013.01)

(72) 발명자
송태권
경상남도 창원시 성산구 대암로77번길 41(대방동)
김다정
경상남도 김해시 분성로302번길 3, 403호(서상동, 마루빌라)
최해인
경상남도 창원시 의창구 퇴촌로25번길 10-12, 101호(사림동)
정성수
경상남도 창원시 의창구 소봉로20번길 18-1(봉림동)
전호익
경상남도 창원시 마산합포구 진동면 진북산업로 58, 101동 105호(한일유앤아이아파트)
김해진
경상남도 창원시 의창구 퇴촌로25번길 10-26(사림동)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1345323362
과제번호 LINCPLUS-2020-41
부처명 교육부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 사회맞춤형 산학협력 선도대학(LINC+) 육성사업
연구과제명 UNICORN 패키지 프로그램
기 여 율 1/2
과제수행기관명 창원대학교
연구기간 2020.03.01 ~ 2021.02.28
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1345312475
과제번호 2019R1I1A1A01059072
부처명 교육부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 창의도전연구기반지원
연구과제명 결함 제어를 통한 상온 다강성 및 압전 물질연구
기 여 율 1/2
과제수행기관명 창원대학교
연구기간 2020.03.01 ~ 2021.02.28

명 세 서

청구범위

청구항 1

하기 화학식으로 표시되는 무연 압전 세라믹스:

[화학식]

$[1-x](Bi_{1.03}Fe_{1-y}Al_y)O_3-x[BaTiO_3]$

(상기 화학식에서, $0.30 \leq x \leq 0.40$이며, $0.01 \leq y \leq 0.10$임).

청구항 2

제1항에 있어서,

$0.67(Bi_{1.03}Fe_{0.99}Al_{0.01})O_3-0.33BaTiO_3$로 표시되며,

정압전 상수(d_{33})는 323 pC/N이고, 압전 상수(d_{33}^*)는 317 pm/V이고, 상전이 온도(T_C)는 452 ℃인 것을 특징으로 하는 무연 압전 세라믹스.

청구항 3

제1항에 있어서,

$0.60(Bi_{1.03}Fe_{0.99}Al_{0.01})O_3-0.40BaTiO_3$로 표시되며,

정압전 상수(d_{33})는 47 pC/N이고, 압전 상수(d_{33}^*)는 515 pm/V이고, 상전이 온도(T_C)는 344 ℃인 것을 특징으로 하는 무연 압전 세라믹스.

청구항 4

(a) Bi_2O_3 분말, Fe_2O_3 분말, $BaCO_3$ 분말, TiO_2 분말 및 Al_2O_3 분말을 포함하는 혼합 분말을 분쇄하고 하소(calcination)시켜 원료 분말을 제조하는 단계;

(b) 상기 단계 (a)에서 제조한 원료 분말을 이용해 성형체를 제조한 후 980 ~ 1020 ℃에서 소결하는 단계;

(c) 상기 단계 (b)에서 얻어진 소결체를 상온의 물을 이용한 급속 냉각(water quenching)하는 단계; 및

(d) 상기 단계 (c)에서 얻어진 소결체를 분극 처리(poling)하는 단계;를

포함하는 무연 압전 세라믹스의 제조방법.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 단계 (a)에서 원료 분말을 제조하는 공정을 2회 이상 수행하는 것을 특징으로 하는 무연 압전 세라믹스의 제조방법.

청구항 6

제4항에 있어서,

상기 단계 (a)에서 상기 혼합 분말은 $BiCoO_3$, $BiScO_3$ 및 $BiGaO_3$에서 선택된 1종 이상의 금속산화물 분말을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 무연 압전 세라믹스의 제조방법.

청구항 7

제4항에 있어서,

상기 단계 (d)에서, 온도에 따른 유전손실 측정 결과에 기초해 유전손실이 가장 낮은 온도에서 소결체를 분극처리하는 것을 특징으로 하는 무연 압전 세라믹스의 제조방법.

청구항 8

제4항에 있어서,

무연 압전 세라믹스 소결체 표면에 전극을 형성시킨 후, 상전이 온도 이하의 온도인 200 ℃에서 저온 소성하여 축전기 구조체를 제조하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 무연 압전 세라믹스의 제조방법.

청구항 9

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 따른 무연 압전 세라믹스를 포함하는 소자.

청구항 10

제9항에 있어서,

고온용 센서, 엑추에이터 또는 적층형 세라믹 축전기(MLCC)인 것을 특징으로 하는 소자.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 무연 압전 세라믹스 및 그 제조방법에 대한 것으로서, 보다 상세하게는 향상된 물성을 가지는 친환경 $BiFeO_3$-$BaTiO_3$ (BF-BT)계 무연 압전 세라믹스 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 현재, PZT [$Pb(Zr,Ti)O_3$]를 중심으로 납(Pb)이 들어 있는 압전재료는 트랜스듀서, 레조네이터, 연료분사기, 정밀센서, 액추에이터 등과 같은 산업계 전반에 걸쳐 널리 사용되고 있다. 하지만, 무게의 60% 이상을 차지하는 중금속인 납은 인체와 환경에 나쁜 영향으로 최근 유럽을 중심으로 '특정유해물질 사용제한에 관한 지침(Restriction of Hazardous Substance, RoHS), 폐기전기전자제품처리지침(Waste Electrical and Electronic Equipment, WEEE)과 같은 엄격한 환경 규제로 인해 사용이 엄격하게 제한되고 있다.

[0003] 이러한 국제적인 환경 규제를 만족하기 위하여 전자세라믹 특히, 압전체 산업에서 납을 포함한 유해물질이 전혀 사용되지 않는 친환경 비납계 (무연계) 압전재료의 개발이 최근에 활발하게 연구되고 있다.

[0004] 비납계 압전체가 실제 산업체에 응용되기 위해서는 넓은 온도영역에서 안정적으로 사용 할 수 있는 높은 상전이 온도가 요구된다. 산업체에 사용되는 상용 PZT의 경우에도 고온에서 발생하는 누설전류로 인하여 실제 구동온도를 상전이 온도의 절반이하로 권장하고 있다. 이러한 이유로 실제 응용품으로 사용되기 위해서는 300 이상의 압전상수(d_{33}/d_{33}*)와 더불어 300 ℃의 상전이 온도를 만족해야 한다.

[0005] PZT와 동일한 페로브스카이트 (ABO_3) 결정 구조를 가지는 재료인 $(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$(BNT), $(Bi_{0.5}K_{0.5})TiO_3$(BKT), $NaNbO_3$(NN)과 $KNbO_3$(KN)의 고용체인 KNN 와 $Ba(Ti_{0.8}Zr_{0.2})O_3$-$(Ba_{0.7}Ca_{0.3})TiO_3$ (BTZ-BCT)을 중심으로 PZT와 경쟁할 수 있는 우수한 압전상수를 보이고 있어 많은 연구가 진행되었다.

[0006] 하지만, 우수한 압전특성을 나타내는 조성영역이 상온 근처이거나 상전이 온도가 ~ 200 ℃ 아래에서 형성되는 문제로 인하여 실제 응용에 제약이 있다.

[0007] 최근, 새로운 비납계 압전체 후보로 전형적인 굳은(hard) 강유전성을 가지는 $BiFeO_3$ (BF)와 반대로 무른(soft) 강유전성을 가지는 $BaTiO_3$ (BT)의 고용체(BF-BT)에서 마름모계(rhombohedral) 구조와 정방(tetragonal)상이 동시에 존재하는 상공존 영역 (morphotropic phase boundary, MPB)을 형성하여, 상용 PZT와 비교할 수 있는 높은

300 ℃ 이상의 상전이 온도, 0.3 이상의 전기기계결합계수 (k_p) 및 300 pC/N 혹은 300 pm/V이상의 높은 정압전 (d_{33}) 및 역압전(d_{33}*)특성을 가지고 있어서 많은 연구가 진행되고 있다. 특히, BT의 조성에 따라 굳은 강유전성에서 무른 강유전성으로 물성변화를 유도할 수 있어 센서, 액추에이터, 트랜스듀서 등의 넓은 응용품에 적용할 수 있는 큰 가능성을 가지고 있다.

[0008] 하지만, 고온의 열처리 공정에서 발생하는 Bi 이온의 휘발, 산소빈자리 형성, Fe^{3+} 이온이 Fe^{2+}으로 천이 등의 전도성 결함에 의해 높은 누설전류의 문제로 낮은 압전 상수가 단점으로 지적되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) 한국 공개특허공보 제10-2010-0046634호 (공개일 : 2010.05.07.)

(특허문헌 0002) 한국 공개특허공보 제10-2015-0090853호 (공개일 : 2015.08.06.)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명이 해결하고자 하는 기술적 과제는 압전 특성 및 강유전 특성이 향상된 신규한 조성의 BF-BT계 세라믹스, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 소자를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0011] 본 발명은 전술한 기술적 과제를 해결하기 위해, 하기 화학식으로 표시되는 무연 압전 세라믹스를 제공한다:

[0012] [화학식]

[0013] $[1-x](Bi_{1.03}Fe_{1-y}Al_y)O_3-x[BaTiO_3]$

[0014] (상기 화학식에서, $0.30 \leq x \leq 0.40$이며, $0.01 \leq y \leq 0.10$임).

[0015] 또한, 본 발명은 $0.67(Bi_{1.03}Fe_{0.99}Al_{0.01})O_3-0.33BaTiO_3$로 표시되며, 정압전 상수($d_{33}$)는 323 pC/N이고압전 상수 ($d_{33}^*$)는 317 pm/V이고, 상전이 온도($T_C$)는 452 ℃인 것을 특징으로 하는 무연 압전 세라믹스를 제공한다.

[0016] 또한, 본 발명은 $0.60(Bi_{1.03}Fe_{0.99}Al_{0.01})O_3-0.40BaTiO_3$로 표시되며, 정압전 상수($d_{33}$)는 47 pC/N이고압전 상수 ($d_{33}^*$)는 515 pm/V이고, 상전이 온도($T_C$)는 344 ℃인 것을 특징으로 하는 무연 압전 세라믹스를 제공한다.

[0017] 나아가, 본 발명은 상기 무연 압전 세라믹스의 제조방법으로서, (a) Bi_2O_3 분말, Fe_2O_3 분말, $BaCO_3$ 분말, TiO_2 분말 및 Al_2O_3 분말을 포함하는 혼합 분말을 분쇄하고 하소(calcination)시켜 원료 분말을 제조하는 단계, (b) 상기 단계 (a)에서 제조한 원료 분말을 이용해 성형체를 제조한 후 980 ~ 1020 ℃에서 소결하는 단계, (c) 상기 단계 (b)에서 얻어진 소결체를 상온의 물을 이용한 급속 냉각(water quenching)하는 단계, 및 (d) 상기 단계 (c)에서 얻어진 소결체를 분극 처리(poling)하는 단계를 포함하는 무연 압전 세라믹스의 제조방법을 제공한다.

[0018] 또한, 본 발명은 상기 단계 (a)에서 원료 분말을 제조하는 공정을 2회 이상 수행하는 것을 특징으로 하는 무연 압전 세라믹스의 제조방법을 제공한다.

[0019] 또한, 본 발명은 최종적으로 얻어지는 무연 압전 세라믹스 내에 코발트(Co), 스칸듐(Sc) 및/또는 갈륨(Ga) 이온을 도입하기 위해 상기 단계 (a)에서 혼합 분말에 $BiCoO_3$, $BiScO_3$ 및 $BiGaO_3$에서 선택된 1종 이상의 금속산화물 분말을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 무연 압전 세라믹스의 제조방법을 제공한다.

[0020] 또한, 상기 단계 (d)에서, 온도에 따른 유전손실 측정 결과에 기초해 유전손실이 가장 낮은 온도에서 소결체를

분극 처리하는 것을 특징으로 하는 무연 압전 세라믹스의 제조방법을 제공한다.

[0021] 또한, 본 발명은 상기 단계 (a) 내지 (d)를 수행해 얻어진 무연 압전 세라믹스 소결체 표면에 전극을 형성시킨 후, 상전이 온도 이하의 온도인 200 ℃에서 저온 소성하여 축전기 구조체를 제조하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 무연 압전 세라믹스의 제조방법을 제공한다.

[0022] 그리고, 본 발명은 발명의 다른 측면에서 상기 무연 압전 세라믹스를 포함하는 고온용 센서, 엑츄에이터 또는 적층형 세라믹 축전기(MLCC) 등의 소자를 제공한다.

발명의 효과

[0023] 본 발명에 따른 $[1-x](Bi_{1.03}Fe_{1-y}Al_y)O_3-x[BaTiO_3]$ (x=0.30~0.40, y=0.01~0.10)로 표시되는 무연 압전 세라믹스는 PZT계 압전 세라믹스가 가지는 환경 및 인체에 유해한 납을 포함하지 않으며, 300 ℃ 이상의 높은 상전이 온도와 300 pC/N, 300 pm/V 이상의 정압전(d_{33}) 및 역압전(d_{33}*) 상수를 가지는 압전 및 강유전 특성이 뛰어난 친환경 무연 압전 세라믹스이다.

도면의 간단한 설명

[0024] 도 1은 본원 실시예 2에서 제조한, 표면에 백금(Pt) 전극 및 은(Ag) 전극이 코팅된 디스크 형상의 $[1-x](Bi_{1.03}Fe_{1-y}Al_y)O_3-x[BaTiO_3]$ (x=0.3, 0.33, 0.35, 040; y=0.01) 세라믹스 시편의 모식도이다.

도 2는 본원 실시예 1에서 제조한 $[1-x](Bi_{1.03}Fe_{1-y}Al_y)O_3-x[BaTiO_3]$ (x=0.3, 0.33, 0.35, 040; y=0.01)의 조성을 가지는 압전 세라믹스의 X-선 회절 패턴(XRD) 분석 결과를 나타낸 그래프이다.

도 3(a) 및 도 3(b)는 각각 본원 실시예 2에서 제조한 축전기 구조의 무연 압전 세라믹스의 온도에 따른 유전상수(ε_r) 및 유전손실(tan δ) 측정 결과이다.

도 4(a) 및 도 4(b)는 각각 본원 실시예 2에서 제조한 축전기 구조의 무연 압전 세라믹스에 대해 25℃ 및 100℃에서 측정한 강유전 이력곡선이다.

도 5(a) 내지 도 5(d)는 각각 본원 실시예 2에서 제조한 축전기 구조의 무연 압전 세라믹스의 양극성 변위(bipolar strain), 단극성 변위(unipolar strain), 단극성 변형이력, 정압전(d_{33}) 및 역압전(d_{33}^*) 상수의 측정 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0025] 본 발명을 설명함에 있어서 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명을 생략할 것이다.

[0026] 본 발명의 개념에 따른 실시예는 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있으므로 특정 실시예들을 도면에 예시하고 본 명세서 또는 출원에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나 이는 본 발명의 개념에 따른 실시 예를 특정한 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[0027] 본 명세서에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 명세서에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 설시된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0028] 이하, 본 발명을 자세히 설명한다.

[0029] 본 발명은 BNT, BKT, KNN, BCT-BZT와 같은 기존 무연 압전 세라믹에서 나타나는 낮은 상전이 온도 혹은 열 열화 온도를 해결하여 센서, 액추에이터, 트랜스듀서 등의 산업분야에 직접 적용하기 위하여 새로운 비납계 압전체 후보로 관심을 받고 있는 $BiFeO_3-BaTiO_3$(BF-BT)계 고용체에 $BiAiO_3$을 첨가해 BT의 고용량을 변화됨으로써 300 ℃ 이상의 높은 상전이 온도와 300 pC/N, 300 pm/V 이상의 정압전(d_{33}) 및 역압전(d_{33}*) 상수를 가지는 새로운 친환

경 BF-BT계 무연 압전 세라믹스로서, 하기 화학식으로 표시되는 무연 압전 세라믹스를 제공한다.

[0030] [화학식]

[0031] $([1-x](Bi_{1.03}Fe_{1-y}Al_y)O_3-x[BaTiO_3]$

[0032] (상기 화학식에서, $0.30 \leq x \leq 0.40$이며, $0.01 \leq y \leq 0.10$임).

[0033] 상기 무연 압전 세라믹스의 일례로서 $0.67(Bi_{1.03}Fe_{0.99}Al_{0.01})O_3-0.33BaTiO_3$로 표시되는 것을 특징으로 하는 무연 압전 세라믹스를 들 수 있으며, 해당 무연 압전 세라믹스는 정압전 상수(d_{33})는 323 pC/N이고압전 상수(d_{33}^*)는 317 pm/V이고, 상전이 온도(T_C)는 452 ℃로서 본 발명이 달성하고자 하는 목적에 부합하는 물성을 나타낸다.

[0034] 또한, 본 발명에 따른 상기 무연 압전 세라믹스의 또 다른 일례로서 $0.60(Bi_{1.03}Fe_{0.99}Al_{0.01})O_3-0.40BaTiO_3$로 표시되는 것을 특징으로 하는 무연 압전 세라믹스를 들 수 있으며, 해당 무연 압전 세라믹스는 정압전 상수(d_{33})는 47 pC/N이고압전 상수(d_{33}^*)는 515 pm/V이고, 상전이 온도(T_C)는 344 ℃이며, 더불어 30 ℃에서 300 ℃의 넓은 온도 영역에서 유전손실의 변화가 거의 없어 본 발명이 달성하고자 하는 목적에 부합하는 물성을 나타낸다.

[0035] 한편, 상기 본 발명에 따른 무연 압전 세라믹스는, (a) Bi_2O_3 분말, Fe_2O_3 분말, $BaCO_3$ 분말, TiO_2 분말 및 Al_2O_3 분말을 포함하는 혼합 분말을 분쇄하고 하소(calcination)시켜 원료 분말을 제조하는 단계, (b) 상기 단계 (a)에서 제조한 원료 분말을 이용해 성형체를 제조한 후 980 ~ 1020 ℃에서 소결하는 단계, (c) 상기 단계 (b)에서 얻어진 소결체를 상온의 물을 이용한 급속 냉각(water quenching)하는 단계, 및 (d) 상기 단계 (c)에서 얻어진 소결체를 분극 처리(poling)하는 단계를 거쳐 제조할 수 있다.

[0036] 이때, 상기 단계 (a)에서는 상기 화학식으로 표시된 조성의 무연 압전 세라믹스를 제조하기 위한 혼합 원료 분말을 제조한다.

[0037] 먼저, 최종적으로 얻고자 하는 조성에 맞춰 Bi_2O_3 분말, Fe_2O_3 분말, $BaCO_3$ 분말, TiO_2 분말 및 Al_2O_3 분말을 칭량하고 혼합해 혼합 분말을 준비하고, 상기 혼합 분말을 분쇄한다.

[0038] 이때, 상기 혼합 분말을 분쇄하는 방법으로는 지르코니아(ZrO_2) 볼 및 에탄올(ethanol)을 함께 폴리에틸렌(Nalgene) 재질의 볼통에 혼합하고, 밀링기를 이용하여 볼 밀(ball mill)을 진행하여 분쇄하는 볼 밀링 방법을 대표적인 예로 들 수 있다.

[0039] 이어서, 상기 분쇄된 혼합 분말을 건조한 후 하소시켜 상기 혼합 분말에 포함된 유기물, 불순물 또는 휘발성 가스 등을 제거한다.

[0040] 상기 혼합 분말의 하소 공정은 650 내지 750 ℃에서 1 시간 이상 동안 실시하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 700 ℃에서 2 시간 동안 실시할 수 있다.

[0041] 한편, 원료 분말 입자의 분포 및 입도의 균일성을 향상시키기 위해 필요에 따라 본 단계 (a)를 2회 이상 반복하도록 구성할 수 있다.

[0042] 또한, 본 단계 (a)에서는 필요에 따라 상기 혼합 분말에 $BiCoO_3$, $BiScO_3$ 및 $BiGaO_3$에서 선택된 1종 이상의 금속산화물 분말을 더 첨가할 수 있다.

[0043] 상기와 같이 원료 분말에 $BiCoO_3$, $BiScO_3$ 및 $BiGaO_3$에서 선택된 1종 이상의 금속산화물 분말을 추가할 경우, 무연 압전 세라믹스 내에 코발트(Co), 스칸듐(Sc) 및/또는 갈륨(Ga) 이온을 추가로 도핑하여 무연 압전 세라믹스의 압전 특성의 추가적인 향상 및/또는 제어를 꾀할 수 있다.

[0044] 이때, $BiCoO_3$, $BiScO_3$ 및 $BiGaO_3$에서 선택된 1종 이상의 금속산화물 분말은 혼합 분말 전체 함량 기준으로 0.5 ~ 3.0 mol%로 혼합 분말에 첨가되는 것이 바람직하다.

[0045] 다음으로, 상기 단계 (b)에서는 상기 원료 분말을 가압하여 성형체를 제조하고 제조한 성형체를 소결한다.

[0046] 상기 성형체는 최종적으로 얻어지는 무연 압전 세라믹스의 용도 및 특성에 따라 디스크(disk) 형상 등 다양한 모양 및 크기를 가질 수 있다.

[0047] 상기 성형체의 소결 공정은 980 내지 1020 ℃에서 1 내지 5 시간 동안 수행하는 것이 바람직하다.

[0048] 이어서, 상기 단계 (c)에서는 상기 단계 (b)에서 얻어진 무연 압전 세라믹스 소결체를 상온의 물을 이용해 급속 냉각(water quenching)급속 냉각(quenching)시키는 단계로서, 본 단계를 통해 상기 무연 압전 세라믹스의 기계적 특성을 향상시킬 수 있다.

[0049] 마지막으로, 상기 단계 (d)는 급속 냉각된 무연 압전 세라믹스 소결체에 압전 특성을 부여하기 위해 압전 분극(poling)을 수행하는 단계로서, 예를 들어, 압전 세라믹스의 항전계(coercive field, *Ec*) 보다 높은 전압을 특정 온도에서 인가하여 본 단계의 분극을 수행할 수 있다.

[0050] 특히, 본 단계 (d)에서는 분극 처리를 실시하기에 앞서 급속 냉각된 무연 압전 세라믹스 소결체에 대해 온도에 따른 유전손실(tan δ)을 측정하고 해당 유전손실 측정 결과로부터 유전손실이 가장 낮은 온도에서 분극 처리함으로써 정압전 특성 향상을 극대화할 수 있다.

[0051] 앞서 상세히 설명한 본 발명에 따른 $[1-x](Bi_{1.03}Fe_{1-y}Al_y)O_3-x[BaTiO_3]$ (x=0.30~0.40, y=0.01~0.10)로 표시되는 무연 압전 세라믹스는 PZT계 압전 세라믹스가 가지는 환경 및 인체에 유해한 납을 포함하지 않으며, 300 ℃ 이상의 높은 상전이 온도와 300 pC/N, 300 pm/V 이상의 정압전(d_{33}) 및 역압전(d_{33}*) 상수를 가지는 압전 및 강유전 특성이 뛰어난 친환경 무연 압전 세라믹스로서, 고온용 센서, 엑추에이터 또는 적층형 세라믹 축전기(MLCC) 등 각종 소자의 핵심 소재로서 유용하게 사용될 수 있다.

[0052] 이하, 실시예를 들어 본 발명에 대해 보다 상세하게 설명하기로 한다.

[0053] 본 명세서에 따른 실시예들은 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 명세서의 범위가 아래에서 상술하는 실시예들에 한정되는 것으로 해석되지 않는다. 본 명세서의 실시예들은 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 명세서를 보다 완전하게 설명하기 위해 제공되는 것이다.

[0054] **<실시예 1>**

[0055] 1) 출발원료

[0056] $[1-x](Bi_{1.03}Fe_{1-y}Al_y)O_3-x[BaTiO_3]$의 조성을 갖는 세라믹 조성물을 만들기 위하여, 아래 표 1과 같은 조성을 갖기 위하여, 출발원료로서 Bi_2O_3(99.99%), Fe_2O_3(99%), Al_2O_3(99.9), TiO_2(99.9%), $BaCO_3$(99.99%) 분말을 사용하여 일반적인 고상 반응법을 통해 제작하였다.

[0057] 2) 시료의 조성

[0058] 상기 세라믹 조성물의 ($[1-x](Bi_{1.03}Fe_{1-y}Al_y)O_3-x[BaTiO_3]$의 조성에 있어서, x는 0.3 ~ 0.40의 범위가 되도록 원료 분말들의 조성비를 선택하며, y는 0.01의 범위가 되도록 원료 분말들의 조성비를 가지고 있다.

[0059] [표 1] 시료의 세부 조성(단위: 몰분율)

[0060]

실시예	x	y
1-1 (BFA30BT)	0.3	0.01
1-2 (BFA33BT)	0.33	0.01
1-3 (BFA35BT)	0.35	0.01
1-4 (BFA40BT)	0.40	0.01

[0061] 3) 세라믹 제조

[0062] 출발 원료를 에탄올과 혼합시켜 섞어 지름 10 ㎜의 기계적 강도가 우수한 안정화 지르코니아(YSZ) 볼을 1:6의 무게 비율로 칭량 후 폴리에틸렌병 (Nalgene bottle)에 넣은 후 12시간 동안 볼밀링을 하여 분말을 혼합 및 분쇄 하였다. 볼밀링 후 체를 이용하여 볼을 제거 후 에탄올과 혼합된 원료분말을 120 ℃의 오븐에서 건조시키고, 건조된 분말을 700 ℃ 공기 분위기에서 2시간 동안 하소하였다. 바람직하게는 최종 분말 입자의 균질성을 높이기 위하여 볼밀링, 건조, 하소 공정을 각각 두 번 반복하여 최종분말을 얻었다.

[0063]

[0064] 4) 성형

[0065] 최종 분말의 응집력을 높이기 위하여 결합제인 PVA(Polyvinyl Alcohol)를 혼합 하고 120 ℃의 전기 오븐에서 용

매로 사용된 알코올이 충분히 기화될 때까지 충분히 건조하였다. 150 ㎛ 입도로 체가름 한 분말은 일축 가압 성형기를 이용하여 250 MPa의 압력을 가하여 직경 10 mm, 두께 1 mm의 디스크 형태로 제작하였다.

[0066] 5) 소결 공정

[0067] 제작된 시편은 알루미나 판 위에 놓고 Bi이온의 휘발과 알루미나 판과 시편의 직접적인 반응을 막기 위해 조성이 같은 분말에 장입 하였다. 디스크 형태의 벌크 세라믹을 Box형 전기로에 넣고 결합제인 녹는점이 228 ℃로 알려진 PVA의 충분한 휘발을 고려하여 300 ℃ 의 온도에서 1시간 유지 후 분당 10 ℃/min의 승온 속도로 각 조성을 980 ~ 1020 ℃의 온도에서 3시간 동안 소결하였다.

[0068]

[0069] 6) 급속냉각 공정

[0070] $BiFeO_3$ (BF) 기반의 압전 세라믹스의 열역학 연구에 따르면 447 ℃ ~ 767 ℃의 온도 구간에서 $Bi_{25}FeO_{39}$ 와 $Bi_2Fe_4O_9$과 같은 Bi 부족 혹은 Fe 부족과 같은 상당히 불안정한 상(unstable pahse)이 자연적으로 생성된다고 알려져 있다. 이러한 불안정한 상을 효과적으로 회피하여 결함생성을 억제하기 위하여 980 ~ 1020 ℃의 소결온도를 가지는 BFA-BT 세라믹의 소결이 끝난 후 상온의 물을 이용하여 급속냉각 하여 최종 소결체를 제작하였다.

[0071] 7) 표면연마 및 불순물 제거

[0072] 최종 소결공정을 마친 후 급속 냉각 공정을 거쳐 얻어진 세라믹 시편을 최종 소결체를 탄화규소 연마지를 통해서 두께 0.4 mm의 두께로 표면의 양면을 연마 후 #4000 연마지를 통하여 최종적으로 사용하여 표면 잔류응력을 제거하였다. 이후 연마된 세라믹 시편을 초음파 세척기를 통해서 연마 공정에서 발생한 잔여 불순물을 제거 후 90 ℃ 온도에서 건조기에서 30분 건조하였다.

[0073] **<실시예 2>**

[0074] 전기적 특성을 측정을 위해서 상기 실시예 1에서 제조된 세라믹스를 백금 이온 스터퍼 (Pt Ion-Sputter)을 이용하여 1차 코팅을 실시하였다. 이후 은(Ag) 페이스트를 이용하여 2차 코팅 후 200 ℃ 의 건조기에서 60분간 건조하였다. 균일한 전극 표면을 얻기 위하여 1 마이크로 미터의 표면 거칠기를 가지는 연마지를 이용하여 표면을 연마하여, 최종적으로 도 1과 같은 축전기 구조를 만들었다.

[0075] **<실험예>**

[0076] 1) X-ray 회절 측정

[0077] 세라믹 시료의 구조를 분석하기 위해서 CuK α (λK_{a1}=1.540562 Å, λK_{a2}=1.544398 Å) 파장을 가지는 XRD 측정장비(Rigaku, MiniFlex II)를 이용하여 수행하여 도 2에 나타내었다.

[0078] 편의상 고온의 입방(cubic) 구조로 모든 픽(peak)을 인덱스(indexing) 하였으며, Bi 혹은 Fe의 과잉/부족과 같은 불순물상이 없는 단일상을 나타내었다. ABO_3 구조의 페로브스카이트(perovskite)의 $BiFeO_3$에서 6배위수를 가지는 Fe-자리의 Fe 이온이 Fe^{3+}으로 존재할 때 0.654 nm의 알짜 이온반경(effective ionic radius)를 가진다. 따라서 동일한 6배위를 가지는 Al^{3+}은 상대적으로 작은 0.535 nm의 알짜 이온반경을 가지고 있어서 완전한 치환형 고용이 일어났기 때문이다. BT의 고용량이 증가되면서 픽 위치가 낮은 각도로 움직이는 것이 되는데, 이는 BF(α = 0.3960 nm, JCPDS 72-2035)와 비교하여 BT (α = 0.3994 nm, JCPDS 05-0625)의 격자상수가 크기 때문이다. BFA30BT 와 BFA40BT 세라믹은 $38^\circ \leq 2\theta \leq 40^\circ$에 존재하는 [111] 픽과 $56^\circ \leq 2\theta \leq 58^\circ$ 사이에 존재하는 [211] 픽의 형태가 눈에 띄게 서로 다르게 나타났다. 마름모계 구조를 갖는 BF는 $(111)_R$과 $(1\underline{1}1)_R$의 2개의 픽이 있고 정방 구조를 갖는 BT는 $(111)_T$ 하나의 픽을 가진다.

[0079] 특히, BFA30BT는 [111]이 2개로 명확히 구분되는 전형적인 마름모계 구조를 가진다. 반면에, BFA40BT 세라믹은 다른 세라믹과 다르게 정방 구조가 지배적인 XRD 결과를 가지고 있어 가장 무른 강유전성을 가지는 것을 예상할 수 있었다. 또한, BF-BT계의 상공존 영역 조성 부근인 BFA33BT는 $(111)_R$, $(1\underline{1}1)_R$ 와 $(111)_T$ 가 모두 혼재하는 형태의 픽을 가진다.

[0080] 2) 온도에 따른 유전특성 및 상전이 온도 측정

[0081] 도 3(a)는 상전이 온도 T_c를 알아보기 위하여 임피던스 측정 장비(HP4194, Agilent)를 이용하여 30 ℃에서 700 ℃까지의 온도영역에서 BFA-BT 세라믹의 온도에 따른 유전상수(ε_r)를 100 kHz로 측정한 그림이다. BT의 고용량이 증가함에 따라 T_c가 497 ℃에서 344 ℃로 점차 낮아 지며, BFA40BT 조성에서는 유전완화(dielectric relaxation) 현상이 관찰되고 최고 유전상수(maximum dielectric constant, $\varepsilon_{r,max}$)가 가장 낮았다.

[0082] 도 3(b)는 30 ℃에서 700 ℃까지의 온도에서 유전손실(tan δ)의 변화를 나타낸 그림이다. BFA30BT와 BFA33BT는 온도 증가에 따라 비슷한 유전손실의 변화를 보이고 있으며, 약 100 ~ 200 ℃ 부근에서 가장 낮은 유전손실을 보이고 있다. 반면에 BFA40BT는 30 ℃ 에서 ~ 300 ℃ 온도 부근까지 유전손실의 변화가 거의 없었다. 이와 같은 BFA40BT에서 보이는 독특한 유전완화 현상은 향후 적층형 세라믹 축전기(MLCC, multilayer ceramic capacitor)와 같은 소자에 적용 가능성이 크다.

[0083] 3) 강유전 이력곡선 측정

[0084] 도 4는 세라믹 시료의 분극-전기장 (P-E) 이력 곡선을 측정하기 위하여 강유전 이력곡선 측정 장비를 (Radiant, RT6000 HVS) 이용해서 축전기 구조의 세라믹 전극의 양단에 + 극과 - 극을 연결한 후 절연을 위해서 실리콘 기름 용기에 넣은 후 10 Hz 주파수와 최대 55 kV/cm의 전기장의 교류를 이용하여 상온에서 측정한 BF-BT 세라믹의 강유전 이력곡선 (P-E)을 측정한 결과이다.

[0085] 모든 세라믹이 누설전류 없이 포화가 잘 이루어졌으며, BT의 고용량이 증가할 수록 항전기장(E_c)이 감소하였다. 특히, 도 2에서 관찰된 마름모계 구조를 가지는 BFA30BT 세라믹은 가장 큰 항전기장을 가지며 전형적인 굳은 강유전성을 가졌다. 반면에 정방구조를 가지는 BFA40BT는 가장 낮은 T_C와 더불어 가장 작은 E_c를 갖는 전형적인 무른 강유전성을 가졌다.

[0086] 도 4(b)는 100 ℃에서 측정한 BF-BT 세라믹의 P-E 이력곡선이다. 일반적으로 강유전체는 T_c에 도달하기 전까지 온도가 증가할수록 E_c와 P_r은 감소하는 경향을 가진다. 전형적인 무른 강유전성을 가지는 BFA40BT는 상온과 비교하여 E_c와 P_r이 모두 감소하였다. 반면에, 나머지 BF-BT세라믹은 상온과 비교하여 E_c는 감소하지만 P_r이 급격하게 증가하였다. 특히, BF-BT계의 MPB 조성에 Al을 첨가물로 사용한 BFA33BT는 상온에서 가장 작은 $2P_r$ = 33.7 $\mu C/cm^2$을 가졌지만 100 ℃에서 가장 큰 $2P_r$ = 80.2 $\mu C/cm^2$을 가졌다. 이와 같은 이유는 도 3(b)의 온도에 따른 유전손실 측정에서 100 ℃ 부근에서 급격하게 유전손실이 작아지는 경향과 일치한다. 아울러 급격히 작아지는 유전손실의 온도 구간을 이용하면 압전 세라믹 시료 내에 충분히 높은 전기장을 인가할 수 있어 분극정렬 처리를 보다 효과적으로 수행할 수 있다.

[0087] 4) 역압전 상수 및 분극처리 후 정압전 상수 측정

[0088] 도 5(a) 및 도 5(b)는 상온 55 kV/cm의 전기장에서 50 mHz로 선형 가변 차동 변압기를 이용하여 양극성 (bipolar) 및 단극성 (unipolar) 변위 (strain)를 측정한 그림이다. 도 3의 강유전-이력곡선과 유사하게 BT 조성이 증가할수록 즉, 무른 강유전성을 가질수록 E_c은 감소하는 것을 관찰할 수 있으며, 반대로 전기장 유도 최대 변위 (S_{max})는 증가하는 것을 관찰할 수 있다. 가장 굳은 강유전성을 가지는 BFA30BT는 ~ 0.12 % 변위를 가지며, 가장 무른 강유전성을 가지는 BFA40BT는 ~ 0.28 %으로 약 2배 이상 큰 값을 가졌다. 단극성 변위에서 역압전 상수 ($d_{33}^* = S_{max}/E_{max}$)는 각 조성에서 BFA30BT (262 pm/V), BFA33BT (317 pm/V), BFA30BT (410 pm/V), BFA40BT (515 pm/V)으로 측정되었다.

[0089] 압전 세라믹스의 직선 운동을 필요로 하는 액추에이터와 같은 소자로 사용되기 위해서는 높은 변위과 더불어 낮은 변위이력 (strain hysteresis)이 필요하다. 도 5(c)는 단극성 변형이력을 나타낸 그림으로 $\Delta S^{uni}/S^{uni}_{max}$을 이용하여 계산하였으며 개념도를 삽입하였다. 여기서 ΔS^{uni}는 가장 큰 변위이력 값이다. 모든 BFA-BT 조성에서 25 % 이하의 낮은 변위 이력을 가지는데, BFA35BT는 가장 낮은 ~ 17.5 %의 변위이력, 405 pm/V의 역압전 상수와 더불어 400 ℃의 상전이 온도를 가진다. 이러한 결과는 250 ℃의 상전이 온도와 ~ 8 %의 변위이력을 가지는 상용 무른 PZT(PIC151)과 경쟁할 만한 수준의 물성을 가지고 있다.

[0090] 도 5(d)는 정압전(d_{33}) 및 역압전(d_{33}^*) 상수의 측정결과이다. 전극 처리가 된 축전기 구조를 가지는 세라믹 시료의 강유전 분역을 정렬시키기 위해서 직류 고전압 장치(248, Keithley)를 이용해서 세라믹 전극의 양단에 + 극과 - 극을 연결한 후 실리콘 기름 용기에 넣은 후 압전 특성을 극대화하기 위해 도 4(b)에서 관찰된 유전손실이 급격하게 낮아지기 시작하는 100 ℃의 온도 영역에서 분극정렬 공정을 수행하였다. 이후, 정압전 측정 장비(piezo-d_{33}-meter, ZJ-6B, IACAS)를 이용하여 0.25 N의 힘과 110 Hz 주파수를 이용하여 측정하였다. 정압전 상수는 BT 조성이 증가할수록 증가하다가 BFA33BT 조성에서 가장 높은 d_{33} = 323 pC/N를 가지며, 이후 다시 낮아지며 BFA40BT 조성에서 가장 낮은 d_{33} = 47 pC/N을 가졌다. 반면에 역압전 상수는 BT조성이 증가할수록 선형적으로 증가하여 BFA30BT 조성에서 가장 낮은 d_{33}* = 262 pm/V, BFA40BT에서 가장 높은 d_{33}* = 515 pm/V를 가졌다.

[0091] 상기 결과로부터, $BiAlO_3$를 첨가물로 사용한 BF-BT계는 300 ℃의 이상의 매우 높은 상전이 온도를 가지고 있어 고온용 센서, 엑추에이터, 적층 세라믹 축전기 소자로 활용될 수 있는 가능성이 큰 재료임을 알 수 있었다.

[0092] 본 발명은 상기 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 제조될 수 있으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

부호의 설명

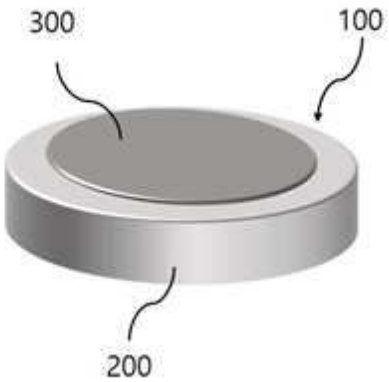
[0093] 100 : 축전기 구조를 가지는 무연 압전 세라믹스 시편

200 : 디스크 모양의 무연 압전 세라믹스 시편

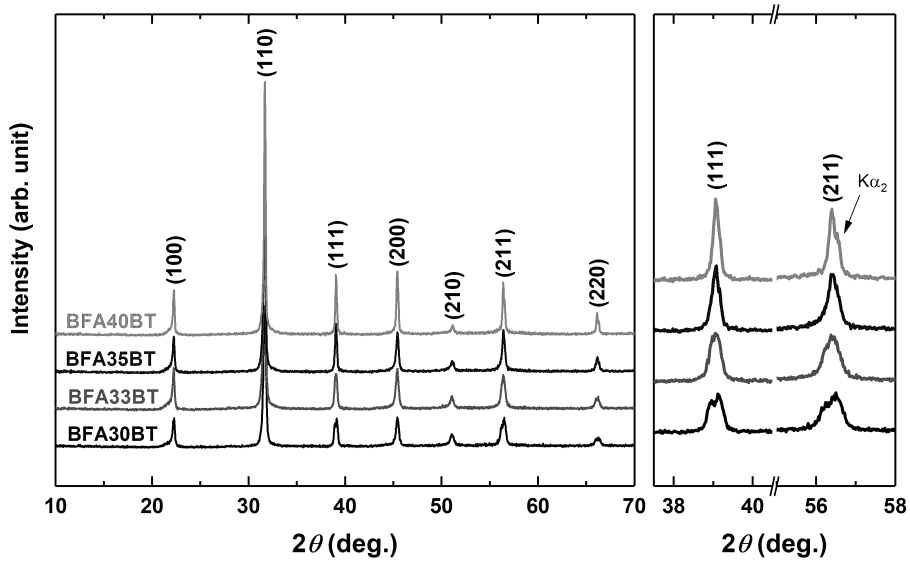
300 : 전극(1차 백금 전극 및 2차 은 전극)

도면

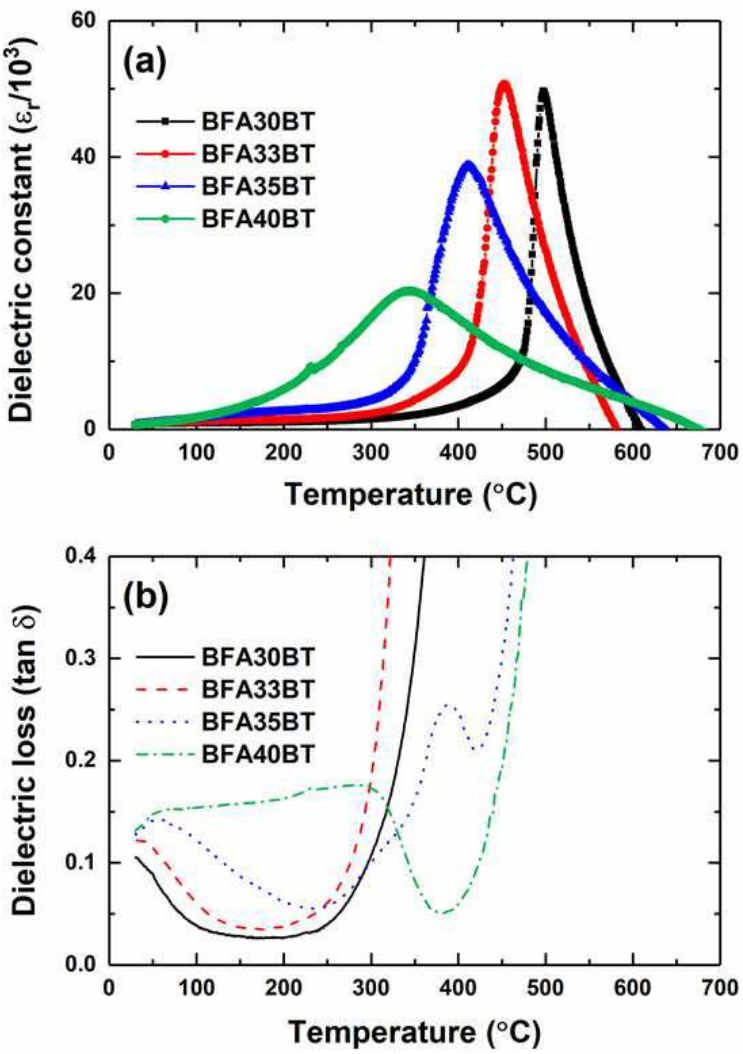
도면1



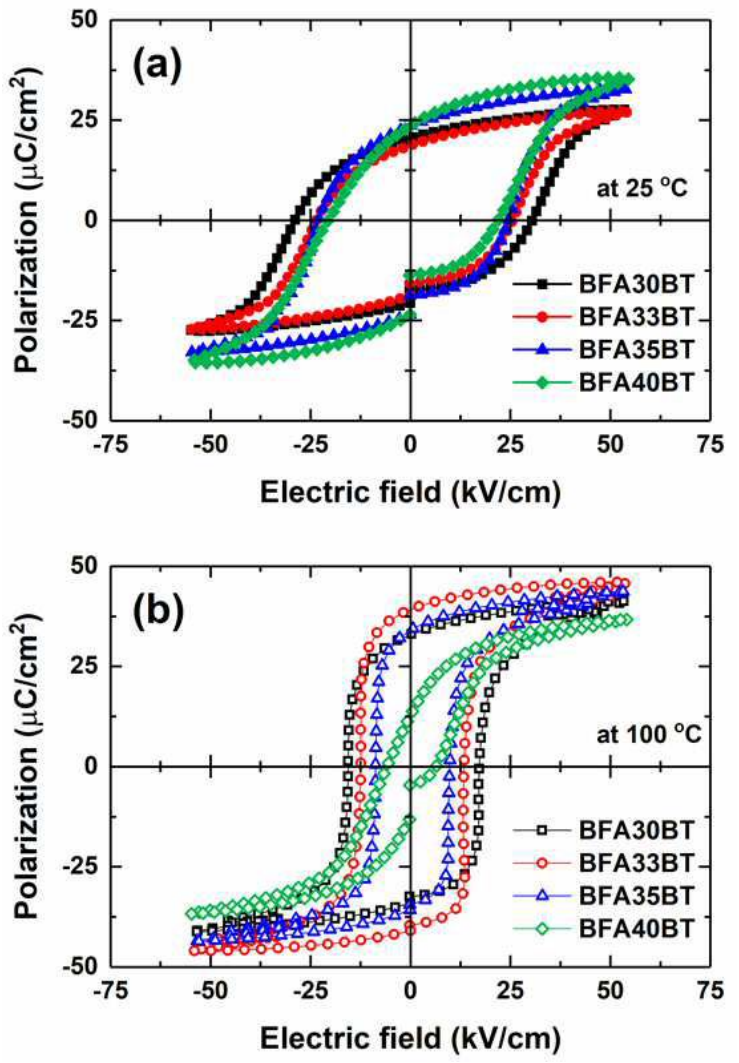
도면2


Intensity (arb. unit)
(100)
(110)
(111)
(200)
(210)
(211)
(220)
BFA40BT
BFA35BT
BFA33BT
BFA30BT
10
20
30
40
50
60
70
2θ (deg.)
(111)
(211)
Kα2
38
40
56
58
2θ (deg.)

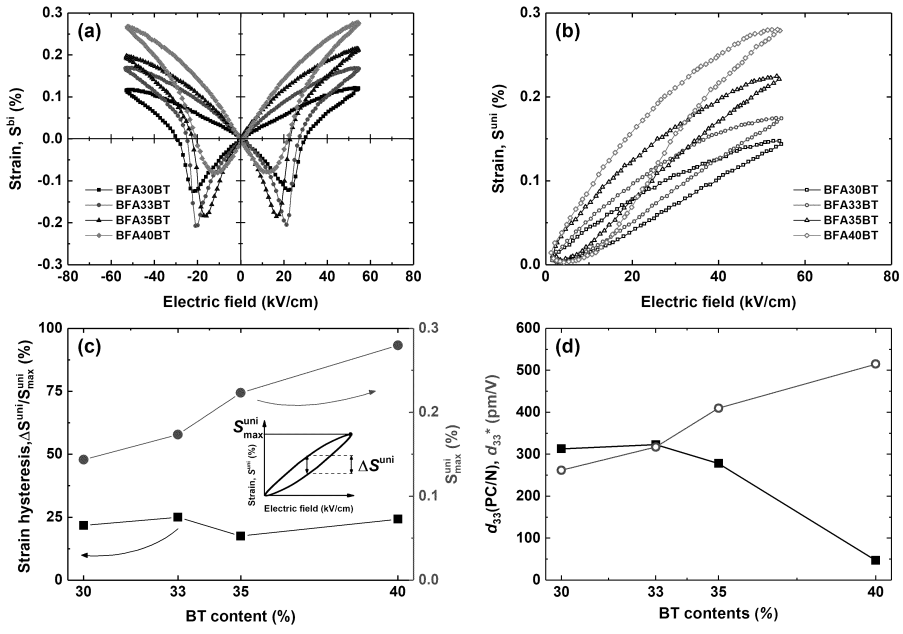
도면3


(a)
BFA30BT
BFA33BT
BFA35BT
BFA40BT
Dielectric constant ($\varepsilon_r/10^3$)
Temperature (°C)
(b)
BFA30BT
BFA33BT
BFA35BT
BFA40BT
Dielectric loss (tan δ)
Temperature (°C)

도면4


(a)
at 25 °C
BFA30BT
BFA33BT
BFA35BT
BFA40BT
Polarization (μC/cm²)
Electric field (kV/cm)
(b)
at 100 °C
BFA30BT
BFA33BT
BFA35BT
BFA40BT
Polarization (μC/cm²)
Electric field (kV/cm)

도면5


(a)
Strain, S^bi (%)
BFA30BT
BFA33BT
BFA35BT
BFA40BT
Electric field (kV/cm)
(b)
Strain, S^uni (%)
BFA30BT
BFA33BT
BFA35BT
BFA40BT
Electric field (kV/cm)
(c)
Strain hysteresis, ΔS^uni/S^uni_max (%)
S^uni_max (%)
ΔS^uni
Strain, S^uni (%)
Electric field (kV/cm)
BT content (%)
(d)
d33 (PC/N), d33* (pm/V)
BT contents (%)