



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년07월19일
(11) 등록번호 10-1166712
(24) 등록일자 2012년07월12일

- | | |
|--|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C04B 35/64 (2006.01) C04B 35/495 (2006.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2010-0035180</p> <p>(22) 출원일자 2010년04월16일
심사청구일자 2010년04월16일</p> <p>(65) 공개번호 10-2011-0115708</p> <p>(43) 공개일자 2011년10월24일</p> <p>(56) 선행기술조사문헌
KR100961082 B1
US20060091588 A1
논문1-JOURNAL OF THE EUROPEAN CERAMIC SOCIETY*
KR100824379 B1
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌</p> | <p>(73) 특허권자
한국세라믹기술원
서울특별시 금천구 디지털로10길 77 (가산동)</p> <p>(72) 발명자
조정호
경기도 수원시 장안구 금당로 64-1, 202호 (조원동, 신형빌라)
김병익
경기도 과천시 관문로 143, 1105동 102호 (중앙동, 래미안 에코팰리스)
(뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인
교길수</p> |
|--|---|

전체 청구항 수 : 총 2 항

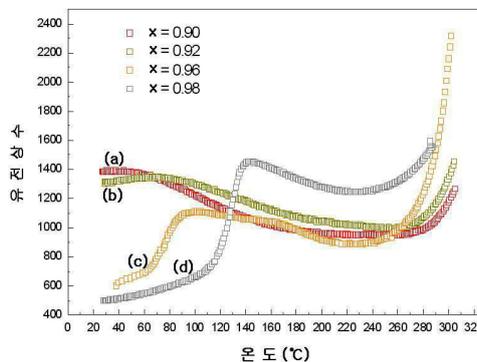
심사관 : 이준석

(54) 발명의 명칭 비화학양론을 이용한 강유전체 세라믹스의 상전이 온도 제어방법 및 상기 방법에 의해 조절된 상전이 온도를 갖는 강유전체 세라믹스

(57) 요약

본 발명은, 페로브스카이트 결정 구조를 갖는 $A_mB_nO_3$ 조성에서, 상기 m이 1보다 작거나 큰 값을 갖게 하여 상기 A 사이트의 성분이 화학양론으로부터 벗어나거나, 상기 n이 1보다 작거나 큰 값을 갖게 하여 상기 B 사이트의 성분이 화학양론으로부터 벗어나게 하여 강유전체 세라믹스의 상전이 온도를 조절하는 것을 특징으로 하는 비화학양론을 이용한 강유전체 세라믹스의 상전이 온도 제어방법 및 상기 방법에 의해 상전이 온도가 조절된 강유전체 세라믹스에 관한 것이다. 본 발명에 의하면, 페로브스카이트 결정구조를 가지며 조성식 ABO_3 로 표시되는 강유전체 세라믹스의 비화학양론을 형성시킴으로써 상전이 온도를 용이하게 제어할 수 있다.

대표도 - 도3



(72) 발명자

백중후

경기도 안양시 동안구 관악대로 135, 삼성래미안
아파트 127동 1102호 (비산동)

전명표

경기도 수원시 권선구 수성로 47, 삼환APT 5동
1104호 (구운동)

남중희

경기도 군포시 산본동 1119-4 백두APT 955동 240
1호

이영진

경기도 안양시 동안구 관악대로 135, 삼성래미안
아파트 125동 1802호 (비산동)

정영훈

서울특별시 구로구 새말로 31, 롯데아파트 102동
1804호 (구로동)

최유정

경기도 시흥시 은행로 107, 대우APT 302동 1307호
(은행동)

특허청구의 범위

청구항 1

페로브스카이트 결정 구조를 갖는 $A_mB_nO_3$ 조성에서, 상기 m이 1보다 큰 값을 갖게 하여 상기 A 사이트의 성분이 화학양론으로부터 벗어나고, 상기 n이 1보다 작은 값을 갖게 하여 상기 B 사이트의 성분이 화학양론으로부터 벗어나게 하여 강유전체 세라믹스의 상전이 온도를 조절하며,

상기 $A_mB_nO_3$ 조성은 $\{Li_e(K_{0.5}Na_{0.5})_x\}(Nb_ySb_f)O_3$ (여기서, e는 실수이고 $0 < e < 0.1$ 이고, f는 실수이고 $0 < f < 0.1$ 임) 조성이고, 상기 강유전체 세라믹스의 상전이 온도 조절은,

Li_2CO_3 분말, K_2CO_3 분말, Na_2CO_3 분말, Nb_2O_5 분말 및 Sb_2O_3 분말을 준비하고, $\{Li_e(K_{0.5}Na_{0.5})_x\}(Nb_ySb_f)O_3$ (여기서, e는 실수이고 $0 < e < 0.1$ 이고, f는 실수이고 $0 < f < 0.1$ 임) 조성을 이루도록 Li_2CO_3 분말, K_2CO_3 분말, Na_2CO_3 분말, Nb_2O_5 분말 및 Sb_2O_3 분말을 칭량하되, 상기 e와 상기 x의 합이 1보다 큰 값을 갖게 칭량하고, 상기 f와 상기 y의 합이 1보다 작은 값을 갖게 칭량하는 단계;

칭량된 Li_2CO_3 분말, K_2CO_3 분말, Na_2CO_3 분말, Nb_2O_5 분말 및 Sb_2O_3 분말을 혼합하고 분쇄하는 단계; 및

분쇄된 분말들을 750~1000℃의 온도에서 하소하여 페로브스카이트 결정 구조를 갖는 강유전체 세라믹스 분말을 얻는 단계를 포함하며,

상기 강유전체 세라믹스 분말은 상기 e와 상기 x의 합이 1이거나 상기 f와 상기 y의 합이 1인 경우의 강유전체 세라믹스 분말의 상전이 온도와는 다른 상전이 온도를 갖는 것을 특징으로 하는 비화학양론을 이용한 강유전체 세라믹스의 상전이 온도 제어방법.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

페로브스카이트 결정 구조를 갖는 $A_mB_nO_3$ 조성을 이루며, 상기 m이 1보다 큰 값을 가져서 상기 m이 1인 경우의 상전이 온도와는 다른 상전이 온도를 나타내고, 상기 n이 1보다 작은 값을 가져서 상기 n이 1인 경우의 상전이 온도와는 다른 상전이 온도를 나타내며,

상기 $A_mB_nO_3$ 조성은 $\{Li_e(K_{0.5}Na_{0.5})_x\}(Nb_ySb_f)O_3$ (여기서, e는 실수이고 $0 < e < 0.1$ 이고, f는 실수이고 $0 < f < 0.1$ 임) 조성이며,

상기 e와 상기 x의 합이 1보다 큰 값을 갖고, 상기 f와 상기 y의 합이 1보다 작은 값을 갖는 것을 특징으로 하는 제1항의 방법에 의해 조절된 상전이 온도를 갖는 강유전체 세라믹스.

명세서

기술분야

본 발명은 강유전체 세라믹스 및 그 상전이 온도 제어방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 페로브스카이트 (Perovskite) 결정구조를 가지며 조성식이 ABO_3 로 표시되는 강유전체 세라믹스에 대하여 A와 B 위치의 성분이

[0001]

화학양론으로부터 인위적으로 벗어나게 하여 상전이 온도를 제어하는 방법 및 상기 방법에 의해 조절된 상전이 온도를 갖는 강유전체 세라믹스에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 강유전체 세라믹스는 압전체, 유전체, 반도체 재료 등으로 다양하게 활용되고 있다. 강유전성은 일반적으로 큐리 온도라고 정의되는 상전이 온도 이하에서 나타나며, 대부분의 응용은 상전이 온도 이하에서 사용하게 된다.
- [0003] 상전이 온도는 세라믹스를 구성하는 주성분에 의하여 결정되며, 이를 변화시키고자 하는 경우 주성분과 부성분을 소량 첨가하는 것이 종래에 사용하는 가장 일반적인 방법이다.
- [0004] 부성분은 일반적으로 특정한 목적을 위하여 첨가되며, 목적하지 않은 다른 특성에는 나쁜 영향을 미치는 경우가 많이 있다. 또한 상황에 따라 부성분을 첨가할 수 없는 경우도 있으며, 이러한 경우 주성분의 비화학양론을 조절하여 상전이 온도를 제어하는 기술은 매우 유용할 수 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0005] 본 발명이 해결하려는 과제는 페로브스카이트(Perovskite) 결정구조를 가지며 조성식이 ABO_3 로 표시되는 강유전체 세라믹스에 대하여 A와 B 위치의 성분이 화학양론으로부터 인위적으로 벗어나게 하여 상전이 온도를 제어하는 방법 및 상기 방법에 의해 조절된 상전이 온도를 갖는 강유전체 세라믹스를 제공함에 있다.

과제의 해결 수단

- [0006] 본 발명은, 페로브스카이트 결정 구조를 갖는 $A_mB_nO_3$ 조성에서, 상기 m이 1보다 작거나 큰 값을 갖게 하여 상기 A 사이트의 성분이 화학양론으로부터 벗어나거나, 상기 n이 1보다 작거나 큰 값을 갖게 하여 상기 B 사이트의 성분이 화학양론으로부터 벗어나게 하여 강유전체 세라믹스의 상전이 온도를 조절하는 것을 특징으로 하는 비화학양론을 이용한 강유전체 세라믹스의 상전이 온도 제어방법을 제공한다.
- [0007] 상기 A 사이트는 K 및 Na를 포함하는 성분으로 이루어지고, 상기 B 사이트는 Nb를 포함하는 성분으로 이루어진 것일 수 있다.
- [0008] 상기 $A_mB_nO_3$ 조성은 $\{Li_e(K_{0.5}Na_{0.5})_x\}(Nb_ySb_f)O_3$ (여기서, e는 실수이고 $0 < e < 0.1$ 이고, f는 실수이고 $0 < f < 0.1$ 임) 조성이고, 상기 x는 0.90 내지 0.98 범위의 값을 갖고, 상기 y는 0.90 내지 0.98 범위의 값을 가질 수 있다.
- [0009] 상기 $A_mB_nO_3$ 조성은 $\{Li_e(K_{0.5}Na_{0.5})_x\}(Nb_ySb_f)O_3$ (여기서, e는 실수이고 $0 < e < 0.1$ 이고, f는 실수이고 $0 < f < 0.1$ 임) 조성이고, 상기 강유전체 세라믹스의 상전이 온도 조절은, Li_2CO_3 분말, K_2CO_3 분말, Na_2CO_3 분말, Nb_2O_5 분말 및 Sb_2O_3 분말 또는 Sb_2O_5 분말을 준비하고, $\{Li_e(K_{0.5}Na_{0.5})_x\}(Nb_ySb_f)O_3$ (여기서, e는 실수이고 $0 < e < 0.1$ 이고, f는 실수이고 $0 < f < 0.1$ 임) 조성을 이루도록 Li_2CO_3 분말, K_2CO_3 분말, Na_2CO_3 분말, Nb_2O_5 분말 및 Sb_2O_3 분말 또는 Sb_2O_5 분말을 칭량하되, 상기 e와 상기 x의 합이 1보다 작거나 큰 값을 갖게 칭량하고, 상기 f와 상기 y의 합이 1보다 작거나 큰 값을 갖게 칭량하는 단계와, 칭량된 Li_2CO_3 분말, K_2CO_3 분말, Na_2CO_3 분말, Nb_2O_5 분말 및 Sb_2O_3 분말 또는 Sb_2O_5 분말을 혼합하고 분쇄하는 단계와, 분쇄된 분말들을 750~1000℃의 온도에서 하소하여 페로브스카이트 결정 구조를 갖는 강유전체 세라믹스 분말을 얻는 단계를 포함하며, 상기 강유전체 세라믹스 분말은 상기 e와 상기 x의 합이 1이거나 상기 f와 상기 y의 합이 1인 경우의 강유전체 세라믹스 분말의 상전이 온도와는 다른 상전이 온도를 갖는다.
- [0010] 또한, 본 발명은, 페로브스카이트 결정 구조를 갖는 $A_mB_nO_3$ 조성을 이루며, 상기 m이 1보다 작거나 큰 값을 가

저서 상기 m이 1인 경우의 상전이 온도와는 다른 상전이 온도를 나타내거나, 상기 n이 1보다 작거나 큰 값을 가져서 상기 n이 1인 경우의 상전이 온도와는 다른 상전이 온도를 나타내는 것을 강유전체 세라믹스를 제공한다.

발명의 효과

[0011] 본 발명에 의하면, 페로브스카이트(Perovskite) 결정구조를 가지며, 조성식 ABO_3 로 표시되는 강유전체 세라믹스의 비화학양론을 형성시킴으로써 상전이 온도를 용이하게 제어할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0012] 도 1은 실험예에 따라 1030℃에서 소결이 이루어진 소결 시편에 대하여 조성식 $\{Li_{0.06}(K_{0.5}Na_{0.5})_x\}(Nb_{0.94}Sb_{0.06})O_3$ 에서 x의 값에 따른 X-선 회절(X-ray diffraction; XRD) 패턴을 보여주는 그래프이다.

도 2는 실험예에 따라 1030℃에서 소결이 이루어진 소결 시편에 대하여 조성식 $\{Li_{0.06}(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.94}\}(Nb_ySb_{0.06})O_3$ 에서 y의 값에 따른 X-선 회절 패턴을 보여주는 그래프이다.

도 3은 조성식 $\{Li_{0.06}(K_{0.5}Na_{0.5})_x\}(Nb_{0.94}Sb_{0.06})O_3$ 에서 x의 값에 따른 유전상수(Dielectric Constant)의 변화를 보여주는 그래프이다.

도 4는 조성식 $\{Li_{0.06}(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.94}\}(Nb_ySb_{0.06})O_3$ 에서 y의 값에 따른 유전상수의 변화를 보여주는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0013] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명에 따른 바람직한 실시예를 상세하게 설명하기로 한다. 그러나, 이하의 실시예는 이 기술분야에서 통상적인 지식을 가진 자에게 본 발명이 충분히 이해되도록 제공되는 것으로서 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 다음에 기술되는 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0014] 본 발명은 강유전체 세라믹스의 상전이 온도를 제어하는 방법에 대한 것이다. 강유전체 세라믹스는 압전체, 유전체, 반도체 재료 등으로 다양하게 활용되고 있다. 강유전성은 일반적으로 큐리 온도라고 정의되는 상전이 온도 이하에서 나타나며, 대부분의 응용은 상전이 온도 이하에서 사용하게 된다. 이러한 상전이 온도는 응용 제품의 열적 안정성과 밀접한 관계를 갖기 때문에 상전이 온도를 제어할 수 있는 기술은 매우 중요하다 할 수 있다.

[0015] 본 발명은 페로브스카이트(Perovskite) 결정구조를 가지며 조성식이 ABO_3 로 표시되는 세라믹스에 대하여 A와 B 위치의 성분이 화학양론으로부터 인위적으로 벗어나게 하여 상전이 온도를 제어하는 방법을 제시한다. 더욱 구체적으로는, 페로브스카이트 결정 구조를 갖는 $A_mB_nO_3$ 조성에서, 상기 m이 1보다 작거나 큰 값을 갖게 하여 상기 A 사이트의 성분이 화학양론으로부터 벗어나거나, 상기 n이 1보다 작거나 큰 값을 갖게 하여 상기 B 사이트의 성분이 화학양론으로부터 벗어나게 하여 강유전체 세라믹스의 상전이 온도를 조절하는 강유전체 세라믹스의 상전이 온도 제어방법을 제시한다.

[0016] 상기 A 사이트는 K 및 Na를 포함하는 성분으로 이루어지고, 상기 B 사이트는 Nb를 포함하는 성분으로 이루어진 것일 수 있으며, 상기 A 사이트에는 Li와 같은 원소가 더 포함될 수 있고, 상기 B 사이트에는 Sb와 같은 원소가 더 포함될 수 있다. 상기 A 사이트에 포함되는 Li와 같은 원소는 10 몰% 미만 함유되는 것이 바람직하고, 상기 B 사이트에 포함되는 Sb와 같은 원소는 10 몰% 미만 함유되는 것이 바람직하다.

[0017] 본 발명에 따른 강유전체 세라믹스 조성물은 예컨대, Li, K, Na, Nb, Sb 및 O의 원소로 주로 구성된 페로브스카이트 결정구조를 갖는 화합물일 수 있다. 상기 강유전체 세라믹스 조성물에 있어서, 상온에서 안정적인 결정계는 예를 들면 사방정(Orthorhombic)이며, 상온보다 높은 온도에서 안정적인 결정계는 예를 들어 정방정(Tetragonal)이다.

[0018] 본 발명에 따른 강유전체 세라믹스 조성물에서는 주성분이 되는 화합물이 예를 들어, 조성식

$\{Li_e(K_{0.5}Na_{0.5})_x\}(Nb_ySb_f)O_3$ (여기서, e는 실수이고 $0 < e < 0.1$ 이고, f는 실수이고 $0 < f < 0.1$ 임) 조성이고, 상기 x는 0.90 내지 0.98 범위의 값을 갖고, 상기 y는 0.90 내지 0.98 범위의 값을 가질 수 있다.

[0019] 이하에서 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 강유전체 세라믹스의 상전이 온도 제어방법을 설명한다.

[0020] 페로브스카이트 결정구조의 화합물을 형성하기 위하여 리튬 카보네이트(lithium carbonate; Li_2CO_3) 분말, 포타슘 카보네이트(potassium carbonate; K_2CO_3) 분말, 소듐 카보네이트(sodium carbonate; Na_2CO_3) 분말, 니오븀 펜톡사이드(niobium pentoxide; Nb_2O_5) 분말, 삼산화안티몬(antimony trioxide; Sb_2O_3) 분말을 준비한다. 삼산화안티몬(Sb_2O_3) 분말 대신에 오산화안티몬(Sb_2O_5) 분말을 사용할 수도 있다.

[0021] 페로브스카이트 결정구조의 화합물 조성식 $\{Li_e(K_{0.5}Na_{0.5})_x\}(Nb_ySb_f)O_3$ (여기서, e는 실수이고 $0 < e < 0.1$ 이고, f는 실수이고 $0 < f < 0.1$ 임) 조성이고, 상기 x는 실수이고 $0.90 \leq x \leq 0.98$ 이며, 상기 y는 실수이고 $0.90 \leq y \leq 0.98$ 임)을 형성하기 위하여 Li, K, Na, Nb, Sb 및 O의 몰비를 계산한 후, Li_2CO_3 분말, K_2CO_3 분말, Na_2CO_3 분말, Nb_2O_5 분말 및 Sb_2O_3 분말 또는 Sb_2O_5 분말을 칭량하되, 상기 e와 상기 x의 합이 1보다 작거나 큰 값을 갖게 칭량하고, 상기 f와 상기 y의 합이 1보다 작거나 큰 값을 갖게 칭량한다.

[0022] 칭량된 Li_2CO_3 분말, K_2CO_3 분말, Na_2CO_3 분말, Nb_2O_5 분말 및 Sb_2O_3 분말 또는 Sb_2O_5 분말을 혼합하고 분쇄한다. 상기 혼합 및 분쇄는 습식 볼 밀링 공정을 이용할 수 있다.

[0023] 이하에서 습식 볼 밀링 공정을 자세하게 설명한다. 칭량된 산화물 분말들(Li_2CO_3 분말, K_2CO_3 분말, Na_2CO_3 분말, Nb_2O_5 분말 및 Sb_2O_3 분말 또는 Sb_2O_5 분말)을 균일하게 혼합하고 분쇄하기 위하여 볼밀링기(ball milling machine)에 장입하여 물, 알코올과 같은 용매와 함께 습식 혼합한다. 볼 밀링기를 이용하여 일정 속도로 회전시켜 산화물 분말들을 기계적으로 분쇄하고 균일하게 혼합한다. 볼 밀링에 사용되는 볼은 알루미나와 같은 세라믹으로 이루어진 볼을 사용할 수 있으며, 볼은 모두 같은 크기의 것일 수도 있고 2가지 이상의 크기를 갖는 볼을 함께 사용할 수도 있다. 볼의 크기, 밀링 시간, 볼 밀링기의 분당 회전속도 등을 조절하여 목표하는 입자의 크기로 분쇄한다. 예를 들면, 입자의 크기를 고려하여 볼의 크기는 1mm ~ 10mm 정도의 범위로 설정하고, 볼 밀링기의 회전속도는 50 ~ 500rpm 정도의 범위로 설정할 수 있다. 볼 밀링은 목표하는 입자의 크기 등을 고려하여 1 ~ 48 시간 동안 실시한다. 볼 밀링에 의해 산화물 분말들은 미세한 크기의 입자로 분쇄되고, 균일한 입자 크기 분포를 갖게 되며, 균일하게 혼합되게 된다.

[0024] 혼합이 완료된 산화물 분말 슬러리를 건조한다. 상기 건조는 60 ~ 120°C의 온도에서 30분 ~ 12시간 동안 수행하는 것이 바람직하다.

[0025] 건조된 산화물 분말을 백금(Pt)과 같은 물질로 이루어진 도가니에 넣고, 산화물 분말이 담긴 도가니를 퍼니스(furnace)에 장입한다.

[0026] 퍼니스의 온도를 하소 온도(예컨대, 750~1000°C)로 올려준다. 퍼니스의 온도는 5 ~ 50°C/min의 승온 속도로 온도를 올려주는 것이 바람직하다. 하소 온도에서 소정 시간(예컨대, 1 ~ 12시간) 유지하여 $\{Li_e(K_{0.5}Na_{0.5})_x\}(Nb_ySb_f)O_3$ (여기서, e는 실수이고 $0 < e < 0.1$ 이고, f는 실수이고 $0 < f < 0.1$ 임) 조성을 이루는 강유전체 세라믹스 분말이 합성되게 한다. 하소를 위한 퍼니스의 온도는 750~1000°C 정도인 것이 바람직한데, 750°C 미만일 경우에는 온도가 낮아 페로브스카이트 상이 형성되지 않을 수 있고, 1000°C를 초과하는 경우에는 에너지 소모가 많을 뿐만 아니라 생산 시간도 오래 걸려 비경제적이므로 바람직하지 않다.

[0027] 상기 하소 공정이 완료되면, 페로브스카이트 결정 구조를 갖고 $\{Li_e(K_{0.5}Na_{0.5})_x\}(Nb_ySb_f)O_3$ (여기서, e는 실수이고 $0 < e < 0.1$ 이고, f는 실수이고 $0 < f < 0.1$ 임) 조성을 이루는 강유전체 세라믹스 분말이 얻어지며, 상기 e와 상기 x의 합이 1보다 작거나 큰 값을 갖는 경우의 강유전체 세라믹스 분말은 상기 e와 상기 x의 합이 1인 경우의 강유전체 세라믹스 분말의 상전이 온도와는 다른 상전이 온도를 나타내며, 상기 f와 상기 y의 합이 1보다 작거나 큰 값을 갖는 경우의 강유전체 세라믹스 분말은 상기 f와 상기 y의 합이 1인 경우의 강유전체 세라믹스 분말의 상전이 온도와는 다른 상전이 온도를 갖는다.

[0028] 이하에서, 본 발명에 따른 실험예를 더욱 구체적으로 제시하며, 다음에 제시하는 실험예에 의하여 본 발명이 한정되는 것은 아니다.

- [0029] <실험예>
- [0030] 페로브스카이트 결정구조의 화합물 조성식 $\{Li_{0.06}(K_{0.5}Na_{0.5})_x\}(Nb_ySb_{0.06})O_3$ (단, $x = 0.90, 0.92, 0.94, 0.96, 0.98$, 그리고 $y = 0.90, 0.92, 0.94, 0.96, 0.98$)을 형성하기 위하여 Li, K, Na, Nb, Sb 및 O를 몰비에 따라 계산하고 Li_2CO_3 분말, K_2CO_3 분말, Na_2CO_3 분말, Nb_2O_5 분말 및 Sb_2O_3 분말을 상기 몰비에 따라 칭량하였다.
- [0031] Li_2CO_3 분말, K_2CO_3 분말, Na_2CO_3 분말, Nb_2O_5 분말 및 Sb_2O_3 분말을 혼합하고 분쇄하기 위하여 볼밀링기에 장입하여 에탄올과 함께 습식 혼합하였다. 볼 밀링기를 이용하여 200 rpm의 속도로 회전시켜 산화물 분말들을 기계적으로 분쇄하고 균일하게 혼합하였다. 볼 밀링에 사용되는 볼은 지르코니아로 이루어진 5mm 크기의 볼을 사용하였고, 볼 밀링은 12 시간 동안 실시하였다. 볼 밀링 후, 80℃의 항온 건조기에서 2 시간 동안 건조하였다.
- [0032] 백금(Pt) 도가니에 혼합 분쇄된 산화물 분말을 넣고, 상기 백금 도가니를 퍼니스에 장입한 후 퍼니스(furnace)의 온도를 850℃ 까지 5℃/min의 승온 속도로 높여주었다. 퍼니스의 온도를 850℃에서 5시간 동안 유지하여 하소하였다. 퍼니스를 자연 냉각하고, 하소된 분말이 담긴 백금 도가니를 퍼니스에서 꺼내어 페로브스카이트 결정구조의 분말을 제조하였다.
- [0033] 제조된 페로브스카이트 결정구조의 분말에 PVA(Polyvinyl Alcohol)를 소량 첨가하여 10 μ m 이하로 입경을 균일화하였다. 상기 PVA는 증류수 100중량부에 대하여 PVA가 15중량부 함유된 PVA 용액을 사용하였으며, 페로브스카이트 결정구조의 분말 100중량부에 대하여 10중량부 첨가하였다.
- [0034] 상기 파우더를 1ton/cm²의 성형압으로 직경 1cm의 디스크(disk) 타입으로 성형하여 시편으로 제조하였다.
- [0035] 상기 시편을 백금 도가니에 담고 백금 도가니를 퍼니스에 장입한 다음, 퍼니스의 온도를 1℃/분의 승온 속도로 250℃까지 올리고 250℃에서 2시간 유지하여 수분 성분을 제거하고, 다시 600℃로 온도를 올리고 600℃에서 2시간 동안 유지하여 연소시켜 결합수와 바인더 성분이 제거되게 한 후, 퍼니스의 온도를 상승시켜 900℃~1100℃에서 2시간 동안 열처리하여 소결시편을 제조하였다.
- [0036] 상기 소결 시편을 연마하고, 증류수로 세척한 후 양면에 실버페이스트를 스크린 인쇄한 후 700℃에서 10분간 소부(열처리)하여 은 전극을 형성하고, 분극처리를 하기 위하여 실리콘 오일 속에서 3~5kV/mm의 전압을 30분간 인가하였다. 그리고 이들 시료를 100~200℃에서 1시간 동안 열처리 하였다.
- [0037] 도 1은 실험예에 따라 1030℃에서 소결이 이루어진 소결 시편에 대하여 조성식 $\{Li_{0.06}(K_{0.5}Na_{0.5})_x\}(Nb_{0.94}Sb_{0.06})O_3$ 에서 x의 값에 따른 X-선 회절(X-ray diffraction) 패턴을 보여주는 그래프이다. 도 1에서 (a)는 x가 0.90인 경우로서 페로브스카이트 결정구조의 ABO_3 조성에서 A 사이트 원소가 비화학양론을 형성하는 경우의 X-선 회절 패턴이고, (b)는 x가 0.92인 경우로서 페로브스카이트 결정구조의 ABO_3 조성에서 A 사이트 원소가 비화학양론을 형성하는 경우의 X-선 회절 패턴이며, (c)는 x가 0.94인 경우로서 페로브스카이트 결정구조의 ABO_3 조성에서 A 사이트 원소가 화학양론을 형성하는 경우의 X-선 회절 패턴이고, (d)는 x가 0.96인 경우로서 페로브스카이트 결정구조의 ABO_3 조성에서 A 사이트 원소가 비화학양론을 형성하는 경우의 X-선 회절 패턴이며, (e)는 x가 0.98인 경우로서 페로브스카이트 결정구조의 ABO_3 조성에서 A 사이트 원소가 비화학양론을 형성하는 경우의 X-선 회절 패턴이다.
- [0038] 도 1을 참조하면, x가 0.90인 경우를 제외하고 단일상이 잘 형성되는 것을 알 수 있다. A 사이트 이온이 부족한 경우 이차상이 쉽게 발생하는 것을 확인할 수 있다.
- [0039] 도 2는 실험예에 따라 1030℃에서 소결이 이루어진 소결 시편에 대하여 조성식 $\{Li_{0.06}(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.94}\}(Nb_ySb_{0.06})O_3$ 에서 y의 값에 따른 X-선 회절(X-ray diffraction) 패턴을 보여주는 그래프이다. 도 2에서 (a)는 y가 0.90인 경우로서 페로브스카이트 결정구조의 ABO_3 조성에서 B 사이트 원소가 비화학양론을 형성하는 경우의 X-선 회절 패턴이고, (b)는 y가 0.92인 경우로서 페로브스카이트 결정구조의 ABO_3 조성에서 B 사이트 원소가 비화학양론을 형성하는 경우의 X-선 회절 패턴이며, (c)는 y가 0.94인 경우로서 페로브스카이트 결정구조의 ABO_3 조성에서 B 사이트 원소가 화학양론을 형성하는 경우의 X-선 회절 패턴이고,

(d)는 y 가 0.96인 경우로서 페로브스카이트 결정구조의 ABO_3 조성에서 B 사이트 원소가 비화학양론을 형성하는 경우의 X-선 회절 패턴이며, (e)는 y 가 0.98인 경우로서 페로브스카이트 결정구조의 ABO_3 조성에서 B 사이트 원소가 비화학양론을 형성하는 경우의 X-선 회절 패턴이다.

[0040] 도 2를 참조하면, y 가 0.98인 경우를 제외하고 단일상이 잘 형성되는 것을 알 수 있다.

[0041] 도 3은 조성식 $\{Li_{0.06}(K_{0.5}Na_{0.5})_x\}(Nb_{0.94}Sb_{0.06})O_3$ 에서 x 의 값에 따른 유전상수(Dielectric Constant)의 변화를 보여주는 그래프이다. 도 3에서 (a)는 x 가 0.90인 경우로서 페로브스카이트 결정구조의 ABO_3 조성에서 A 사이트 원소가 비화학양론을 형성하는 경우의 온도에 따른 유전상수 변화를 보여주는 그래프이고, (b)는 x 가 0.92인 경우로서 페로브스카이트 결정구조의 ABO_3 조성에서 A 사이트 원소가 비화학양론을 형성하는 경우의 온도에 따른 유전상수 변화를 보여주는 그래프이며, (c)는 x 가 0.96인 경우로서 페로브스카이트 결정구조의 ABO_3 조성에서 A 사이트 원소가 비화학양론을 형성하는 경우의 온도에 따른 유전상수 변화를 보여주는 그래프이고, (d)는 x 가 0.98인 경우로서 페로브스카이트 결정구조의 ABO_3 조성에서 A 사이트 원소가 비화학양론을 형성하는 경우의 온도에 따른 유전상수 변화를 보여주는 그래프이다.

[0042] 도 3을 참조하면, 조성식 $\{Li_{0.06}(K_{0.5}Na_{0.5})_x\}(Nb_{0.94}Sb_{0.06})O_3$ 에서 x 가 0.94가 아닌 경우, 즉 페로브스카이트 결정구조의 ABO_3 조성에서 A 사이트 원소가 비화학양론을 형성하는 경우의 온도에 따른 유전율의 변화로서, x 가 증가할수록 사방정 구조에서 정방정 구조로 전이하는 온도인 T_{o-t} 가 높아짐을 알 수 있고, 상전이의 특성이 2차 상전이에서 1차 상전리로 바뀌는 것을 보여준다.

[0043] 도 4는 조성식 $\{Li_{0.06}(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.94}\}(Nb_ySb_{0.06})O_3$ 에서 y 의 값에 따른 유전상수(Dielectric Constant)의 변화를 보여주는 그래프이다. 도 4에서 (a)는 y 가 0.90인 경우로서 페로브스카이트 결정구조의 ABO_3 조성에서 B 사이트 원소가 비화학양론을 형성하는 경우의 온도에 따른 유전상수 변화를 보여주는 그래프이고, (b)는 y 가 0.92인 경우로서 페로브스카이트 결정구조의 ABO_3 조성에서 B 사이트 원소가 비화학양론을 형성하는 경우의 온도에 따른 유전상수 변화를 보여주는 그래프이며, (c)는 y 가 0.94인 경우로서 페로브스카이트 결정구조의 ABO_3 조성에서 B 사이트 원소가 화학양론을 형성하는 경우의 온도에 따른 유전상수 변화를 보여주는 그래프이며, (d)는 y 가 0.96인 경우로서 페로브스카이트 결정구조의 ABO_3 조성에서 B 사이트 원소가 비화학양론을 형성하는 경우의 온도에 따른 유전상수 변화를 보여주는 그래프이고, (e)는 y 가 0.98인 경우로서 페로브스카이트 결정구조의 ABO_3 조성에서 B 사이트 원소가 비화학양론을 형성하는 경우의 온도에 따른 유전상수 변화를 보여주는 그래프이다.

[0044] 도 4를 참조하면, y 가 증가할수록 사방정 구조에서 정방정 구조로 전이하는 온도인 T_{o-t} 가 낮아짐을 알 수 있고, 상전이의 특성이 1차 상전이에서 2차 상전리로 바뀌는 것을 보여준다.

[0045] 도 3 및 도 4에 나타난 바와 같이, 페로브스카이트 결정구조의 ABO_3 조성에서 A 사이트 원소가 부족한 경우(조성식 $\{Li_{0.06}(K_{0.5}Na_{0.5})_x\}(Nb_{0.94}Sb_{0.06})O_3$ 에서 x 가 0.94보다 작아 비화학양론을 형성하는 경우)와 페로브스카이트 결정구조의 ABO_3 조성에서 B 사이트 원소가 과잉인 경우(조성식 $\{Li_{0.06}(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.94}\}(Nb_ySb_{0.06})O_3$ 에서 y 가 0.94보다 커서 비화학양론을 형성하는 경우)는 동일한 현상을 나타낸다는 것을 볼 수 있다. 또한, 페로브스카이트 결정구조의 ABO_3 조성에서 A 사이트 원소가 과잉인 경우(조성식 $\{Li_{0.06}(K_{0.5}Na_{0.5})_x\}(Nb_{0.94}Sb_{0.06})O_3$ 에서 x 가 0.94보다 커서 비화학양론을 형성하는 경우)와 페로브스카이트 결정 구조의 ABO_3 조성에서 B 사이트 원소가 부족한 경우(조성식 $\{Li_{0.06}(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.94}\}(Nb_ySb_{0.06})O_3$ 에서 y 가 0.94보다 작아서 비화학양론을 형성하는 경우)는 동일한 현상을 나타낸다는 것을 볼 수 있다.

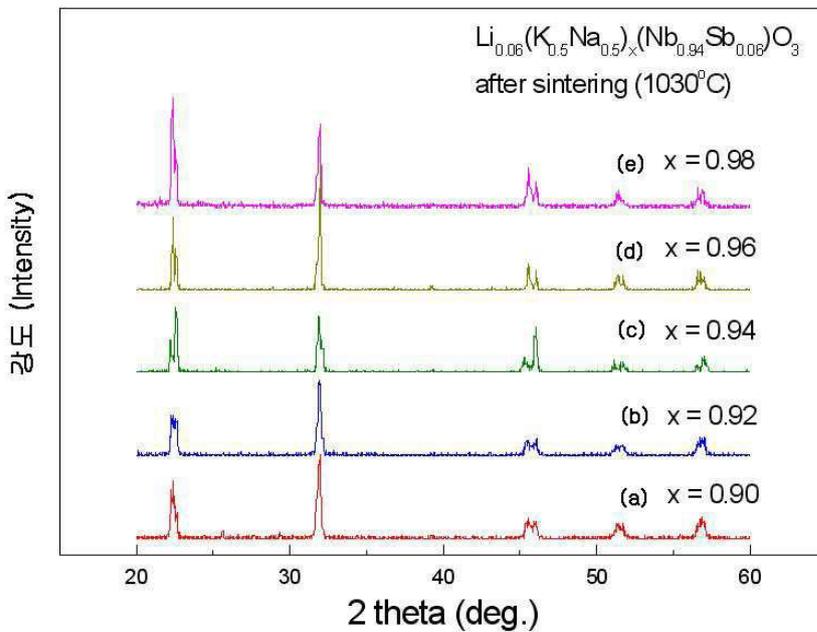
[0046] A 사이트와 B 사이트의 각 위치에서 8 몰(mol)% 정도의 변화에 대하여 상전이 온도는 120℃ 정도 변화하였으며, 이는 비화학양론 1 몰%에 대하여 약 15℃의 상전이 온도를 변화시킬 수 있는 것으로 확인되었다.

[0047] 이상 상술한 바와 같이, 본 발명은 페로브스카이트(Perovskite) 결정구조를 가지며, 조성식 ABO_3 로 표시되는 세라믹의 비화학양론을 형성시킴으로써 상전이 온도를 제어할 수 있음을 확인할 수 있다.

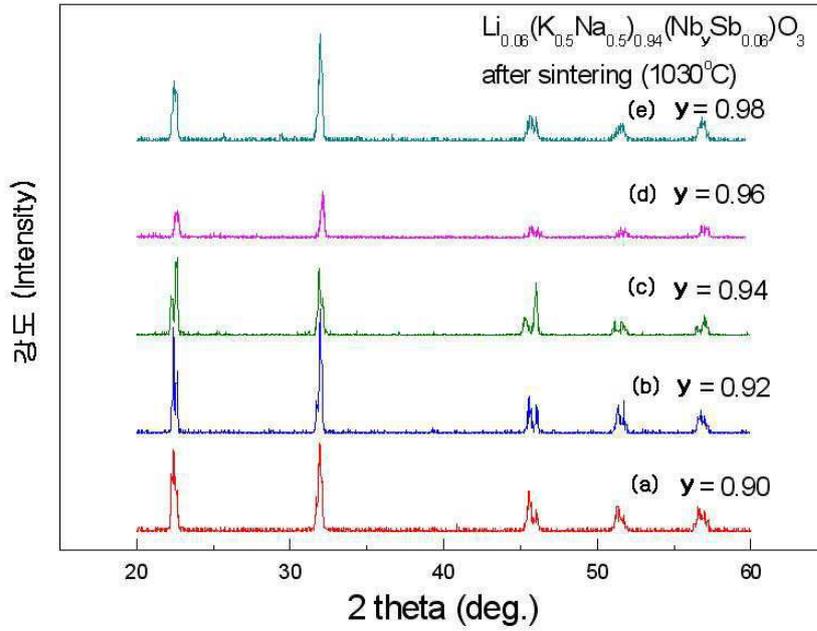
[0048] 이상, 본 발명의 바람직한 실시예를 들어 상세하게 설명하였으나, 본 발명은 상기 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명의 기술적 사상의 범위내에서 당 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의하여 여러 가지 변형이 가능하다.

도면

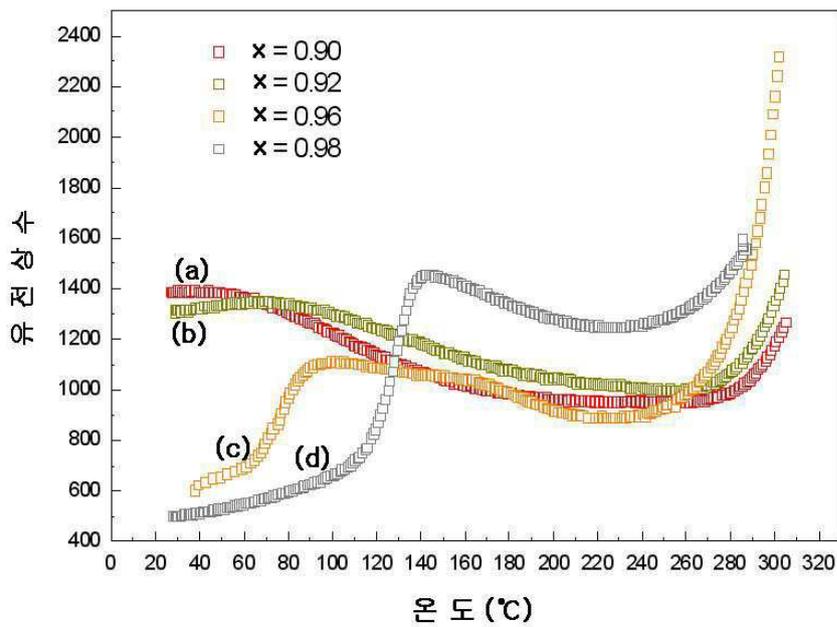
도면1



도면2



도면3



도면4

