(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0083145
(43) 공개일자 2022년06월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C04B 35/462 (2006.01) *C04B 35/468* (2006.01)
C04B 35/626 (2006.01) *H01G 4/12* (2006.01)
H01G 4/30 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C04B 35/462 (2013.01)
C04B 35/468 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-0173075
(22) 출원일자 2020년12월11일
심사청구일자 2020년12월11일

(71) 출원인
인하대학교 산학협력단
인천광역시 미추홀구 인하로 100(용현동, 인하대학교)
(72) 발명자
황해진
서울특별시 강남구 역삼로 309 래미안퀜타빌 103동 601호
이은정
인천광역시 연수구 원인재로 88 (동춘동, 대우삼환아파트)
정재우
인천광역시 미추홀구 한나루로477번길 105 (용현동) 4층
(74) 대리인
이익배

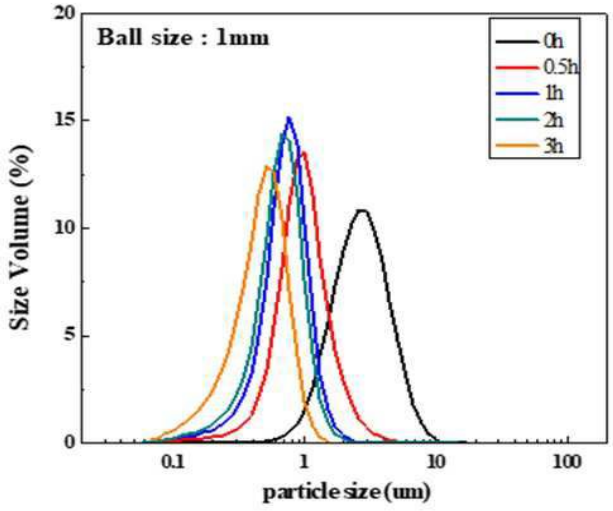
전체 청구항 수 : 총 3 항

(54) 발명의 명칭 **MLCC용 BNT계 나노사이즈 분말 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 고상 반응의 출발물질 중 탄산나트륨을 무수알코올에 분쇄하는 단계, 분쇄된 탄산나트륨을 건조기를 이용하여 무수알코올을 제거하고 분말상태로 건조하는 단계, 고상 반응의 출발물질로서 상기 분쇄된 탄산나트륨 분말과 비스무스옥사이드 분말 및 티타늄옥사이드 분말의 혼합물을 용매 지르코니아볼과 혼합하는 단계, 상기 혼합물을 밀링 장치를 이용하여 고속으로 혼합하는 단계, 고속 혼합된 분말 혼합물을 건조하는 단계, 건조된 분말 혼합물을 열처리하여 고상 반응시키는 단계, 열처리한 고상 반응물을 유성밀을 이용하여 분쇄하는 단계를 포함하는 MLCC용 BNT계 나노사이즈 분말 제조방법을 제공한다.

대 표 도 - 도4a



(52) CPC특허분류
C04B 35/6261 (2013.01)
C04B 35/62645 (2013.01)
C04B 35/62655 (2013.01)
H01G 4/1227 (2013.01)
H01G 4/30 (2013.01)
C04B 2235/3232 (2013.01)
C04B 2235/3298 (2013.01)
C04B 2235/442 (2013.01)
C04B 2235/781 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711120343
과제번호	2020M3D1A2102918
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	소재융합혁신기술개발
연구과제명	X9R 초과 MLCC용 나노입자 기반 공정기술 개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	창원대학교 산학협력단
연구기간	2020.07.23 ~ 2021.01.22

명 세 서

청구범위

청구항 1

고상 반응의 출발물질 중 탄산나트륨(Na_2CO_3)을 무수알코올에 분쇄하는 단계,

분쇄된 탄산나트륨을 건조기를 이용하여 무수알코올을 제거하고 분말상태로 건조하는 단계,

고상 반응의 출발물질로서 상기 분쇄된 탄산나트륨 분말과 비스무스옥사이드(Bi_2O_3) 분말 및 티타늄옥사이드(TiO_2) 분말의 혼합물을 용매 및 지르코니아볼과 혼합하는 단계,

상기 혼합물을 밀링 장치를 이용하여 고속으로 혼합하는 단계,

고속 혼합된 분말 혼합물을 건조하는 단계,

건조된 분말 혼합물을 열처리하여 고상 반응시키는 단계,

열처리한 고상 반응물을 밀링 장치를 이용하여 분쇄하는 단계를 포함하며,

출발물질 중 탄산나트륨의 분쇄는 고순도 지르코니아 용기에 탄산나트륨, 용매 및 지르코니아볼을 혼합하여 지르코니아 용기에 채우고 250 ~ 400RPM으로 1 ~ 2시간 동안 분쇄하는 것을 특징으로 하는

MLCC용 BNT계 나노사이즈 분말 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 나노사이즈 분말은 하기 화학식으로 표시되는 고용체이며,

$Bi_{1-x}Na_xTiO_3$, 여기서 $0 \leq x < 0.5$

제조된 나노사이즈 분말의 입자사이즈는 평균 300 ~ 500nm 의 범위인 것을 특징으로 하는 MLCC용 BNT계 나노사이즈 분말 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 분말 혼합물은 건조 후 700 ~ 900℃의 범위에서 열처리하여 고상 반응을 진행하고, 열처리한 고상 반응물은 1 ~ 2mm 지르코니아볼을 이용하여 고속 밀링하는 것을 특징으로 하는 MLCC용 BNT계 나노사이즈 분말 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 나노사이즈 세라믹 분말 제조방법에 관한 것으로서, 상세하게는 MLCC로 활용될 수 있는 새로운 BNT계 세라믹의 나노 분말 합성방법을 제안한다.

배 경 기 술

[0003] 적층형 세라믹 커패시터(Multi-layer Ceramic Capacitor, MLCC)는 휴대폰, 개인용 PC, digital display 등 IT의 전자 회로에서 수동부품의 60%를 차지하고 있는 대표적인 수동소자로 IC 등 능동 소자의 전원 공급 회로에서 noise를 분리하는 decoupling 기능, signal에서 dc 성분을 제거하는 기능, signal의 평탄화 기능 등 그 역할이 대표적인 능동 소자인 반도체에 버금갈 정도로 중요하다.

[0004] 최근 전자기기의 다기능화 소형화 추세가 급속히 진행됨에 따라 전자부품의 소형화와 성능향상도 빠르게 진행되고 있으며, 자동차, 네트워크 장비 등 전장품 및 산업용에 대응하는 고신뢰성을 요구하는 전자부품의 요구와 수요가 크게 증가하고 있다. 이와 같은 시장요구에 부응하기 위한 수동부품(Inductor, Capacitor, Resistor)의 기술개발 경쟁이 가속화되고 있으며, 범용 수동부품으로서 그 용도와 사용량이 증가하고 있는 MLCC의 경우에 유전체 층과 내부 전극 층의 박층화에 기반을 둔 초고용량 제품개발로 시장을 선점하기 위한 많은 시도와 노력이 이루어지고 있다.

[0005] 특히 전장용 MLCC에서는 인명에 영향을 줄 수 있는 ECU 등의 주요 부분에 사용되는 경우 가혹한 환경에서도 내부단락에 의한 고장이 발생하지 않도록 MLCC 설계단계에서부터 공정, 출하검사까지 강건 설계가 이루어져야만 하며, 극한의 외부환경에 대처할 수 있는 신뢰성 확보가 관건이라고 할 수 있다. 전장용 MLCC로 사용가능한 가장 근접한 제품은 X9R 이며 -55℃ ~ 175℃의 온도 범위에서 사용될 수 있는 소재로서 BT계 소재($BaTiO_3$)가 제안된 바 있다.

[0006] MLCC 공정은 BT계 소재에 최적화되어 있어 새로운 조성의 적용을 위해서는 공정기술의 개발이 필수적으로 요구되고 있는데, 신조성 나노입자 형성, 고안정성 슬러리 제조, 고강도 시트 제조를 위한 나노입자 합성 공정 등이 연구되고 있다. 특히 고강도 및 고유전율 강유전체 나노 분말 개발이 핵심 요소기술이 되고 있다.

[0007] 나노사이즈 입자는 비표면적이 급증하게 되기 때문에 반응성이 마이크로 단위의 재료와 크게 차이가 나며 이러한 물질의 성질 변화는 미시적인 효과 뿐만 아니라 거시적으로 결과물의 큰 차이를 준다. 이러한 나노사이즈 입자는 전기적, 화학적, 물리적 특성 등을 크게 변화시키기 때문에 전지, 반도체, 적층세라믹콘덴서 (MLCC: Multi Layer Ceramic Capacitor) 등의 산업분야에서 성능 향상에 기인하는 요소로 작용한다. 나노 입자 제조는 상부하향식(Top-down)과 하부상향식(Bottom-up)의 두가지 방법이 있는데, 상부하향식은 크기가 큰 입자를 분쇄하여 작은 사이즈를 만드는 것이며 하부상향식은 용액상태나 증기상태를 이용하여 합성하는 방법이다.

[0008] 나노 수준의 MLCC용 세라믹 물질 제조 시 상부하향식 방법으로 분말을 얻기 위해서는 각 단계별 공정 제어 및 균일한 고상 반응 유도, 분쇄 공정의 최적화 등이 요구되는데, 종래 기술에서는 이러한 요소기술의 제안이 부족하였다.

[0009] 예를 들어 공개특허 10-2017-0078123에 따르면, 유전체 조성물 및 이를 포함하는 적층 전자부품으로서 BaTiO3를 제1주성분, PbTiO3를 제2 주성분, (Bi0.5Na0.5)TiO3를 제3주성분으로 포함하는 유전체 조성을 제안한 바 있는데, 물질의 조성에만 관심을 두고 나노 입자를 얻는 공정 측면에서는 침묵하고 있다.

[0010] 또 다른 예로서, 공개특허 10-2020-0072400의 경우 적층 세라믹 콘덴서용 세라믹 원료 분말을 제안하고 있는데, 도너 작용 및 억셉터 작용의 양쪽을 얻을 수 있는 세라믹 원료 분말을 제안하고 있으나 나노 입자를 합성하기 위한 구체적인 공정에 대해서는 제안하고 있지 않다.

[0011] 전장용 MLCC 등 극한 상황에서 사용될 수 있는 세라믹 부품 개발을 위해서는 조성 개발과 더불어 입자 제어 및 공정 제어를 통해 기능성이 확보하는 것이 필요하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0013] 본 발명은 전술한 기술적 배경하에서 창안된 것으로, 본 발명의 목적은 나노 사이즈의 세라믹 분말을 합성하는 새로운 방법을 제공하는 것이다.

[0014] 본 발명의 다른 목적은 고품질, 고기능성 세라믹 제품을 제조할 수 있는 나노 분말 합성 방법을 제공하는 것이다.

[0015] 본 발명의 또 다른 목적은 전장 부품 등 극한의 조건을 만족할 수 있는 새로운 MLCC용 BNT계 세라믹 분말의 제

조방법을 제공하는 것이다.

[0016] 기타, 본 발명의 또 다른 목적 및 기술적 특징은 이하의 상세한 설명에서 보다 구체적으로 제시될 것이다.

과제의 해결 수단

[0018] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 고상 반응의 출발물질 중 탄산나트륨(Na_2CO_3)을 무수알코올에 분쇄하는 단계, 분쇄된 탄산나트륨을 건조기를 이용하여 무수알코올을 제거하고 분말상태로 건조하는 단계, 고상 반응의 출발물질로서 상기 분쇄된 탄산나트륨 분말과 비스무스옥사이드(Bi_2O_3) 분말 및 티타늄옥사이드(TiO_2) 분말의 혼합물을 무수알코올 및 지르코니아볼을 혼합하는 단계, 상기 혼합물을 밀링 장치를 이용하여 고속으로 혼합하는 단계, 고속 혼합된 분말 혼합물을 건조하는 단계, 건조된 분말 혼합물을 열처리하여 고상 반응시키는 단계, 열처리한 고상 반응물을 밀링 장치를 이용하여 분쇄하는 단계를 포함하며, 출발물질 중 탄산나트륨의 분쇄는 고순도 지르코니아 용기에 탄산나트륨, 용매 및 지르코니아볼을 혼합하여 지르코니아 용기에 채우고 250 ~ 400RPM으로 1 ~ 2시간동안 분쇄하는 것을 특징으로 하는 MLCC용 BNT계 나노사이즈 분말 제조방법을 제공한다.

[0019] 본 발명에 있어서, 상기 나노사이즈 분말은 다음의 화학식으로 표시되는 고용체이며, $Bi_{1-x}Na_xTiO_3$, 여기서 $0 \leq x < 0.5$, 제조된 나노사이즈 분말의 입자사이즈는 평균 300 ~ 500nm 의 범위인 것을 특징으로 한다.

[0020] 또한, 본 발명에 있어서, 상기 분말 혼합물은 건조 후 700 ~ 900℃의 범위에서 열처리하여 고상 반응을 진행하고, 열처리한 고상 반응물은 유성밀 장비로 1 ~ 2mm 지르코니아볼과 무수알코올을 이용하여 고속 밀링하는 것이 바람직하다.

발명의 효과

[0022] 본 발명에 따르면, 세라믹 나노입자 제조에 있어서 초기 물질의 입자 사이즈를 제어함으로써 수백 나노급의 세라믹 분말을 합성할 수 있다.

[0023] 또한, 본 발명에 의하면 다양한 산업분야에 적용 가능한 나노입자를 제조할 수 있으며, 전장용 MLCC 등 고품질, 고기능성 세라믹 제품의 원천기술을 확보하는데 기여할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0025] 도 1a 및 1b는 출발 물질의 입도 제어 없이 합성한 BNT계 세라믹 분말의 입자 사이즈

도 2는 본 발명에 따른 BNT계 세라믹 나노 분말 합성 공정의 순서도

도 3은 본 발명으로 얻어진 BNT계 세라믹 나노 분말의 XRD 그래프

도 4a 및 4b는 본 발명의 실시예1 및 실시예2에 따라 얻어진 BNT계 세라믹 나노 분말의 입자사이즈 분포도

도 5는 분쇄 시 지르코니아볼 사이즈에 따른 span 변화 그래프

도 6a 내지 6d는 지르코니아볼 사이즈에 따른 BNT계 세라믹의 미세구조 변화 사진

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0026] 본 발명은 출발물질 중 일부 물질의 입자 사이즈를 제어한 후 고상반응을 통해 나노 사이즈 세라믹 분말을 합성하는 새로운 방법을 제안한다.

[0027] 출발물질의 입자 사이즈 제어를 통해 고상 반응을 더욱 촉진시킬 수 있고, 열처리가 완료된 반응물의 분쇄 결과, 최종 나노 분말의 사이즈를 더 미세하게 제어할 수 있다. 이와 같은 상부하향식의 나노입자 합성 방법을 통해 고기능성 MLCC용 BNT계 세라믹 고용체 분말을 얻을 수 있다.

[0028] 본 발명의 나노 사이즈 세라믹 분말 제조 방법은 BNT계 나노 세라믹 분말의 평균 입경(D50)을 500nm 미만 수준으로 제어할 수 있고, 상부하향식 프로세스를 이용한 BNT계 MLCC 제조 공정에 활용될 수 있다. 본 발명은 특히

시작 물질의 밀링 공정을 이용하여 최종 고상 반응물의 나노 사이즈 분쇄 가능성을 확인하였고, 각 제조 단계별로 볼 사이즈, 혼합물의 함량, 용매 등과 같은 공정 조건을 변화하면서 얻어지는 입자의 입도 분포 평가를 통해서 최적의 분쇄 조건을 도출하였다.

[0029] 본 발명에서 제안하는 출발물질의 입도 제어 공정을 통하여 상부하향식 형태로 세라믹 나노입자를 제조하는 다양한 프로세서를 발전시킬 수 있으며, 적층형세라믹콘덴서 외에도 나노사이즈가 요구되는 다른 세라믹 제품의 제조에 응용될 수 있다.

[0030] 본 발명에 따라 완성되는 세라믹 고용체 분말은 다음의 화학식으로 표시될 수 있고, $Bi_{1-x}Na_xTiO_3$ ($0 \leq x < 0.5$), 출발물질 입도 제어, 고상 반응을 위한 열처리, 및 고상 반응물의 분쇄를 통해 얻어지는 최종 세라믹 나노입자의 입자사이즈는 평균 크기가 300 ~ 500nm 의 범위로서 고강도, 고기능성 MLCC 재료로 사용될 수 있다. 특히 전장상황과 같이 극한의 조건에 견딜 수 있는 MLCC 재료에 적합하다.

[0031] 세라믹 원료를 제조함에 있어 고상반응법은 가장 널리 사용되는 방법으로 고체상태의 시료가 강한 에너지로 부딪힘으로 반응이 시작되기 때문에 초기 재료의 접촉면적에 따라 반응 정도가 다르며 입자간 사이즈를 고르게 하여 균일한 반응을 유도해야 한다. 출발원료의 입자사이즈가 일정할수록 합성시 균일한 사이즈의 물질을 얻을 수 있다. BNT계 세라믹의 초기 출발 물질인 Bi_2O_3, Na_2CO_3, TiO_2의 입도를 확인한 결과 Bi_2O_3와 TiO_2의 평균입도인 D50은 각각 8.6㎛과 6.0㎛ 이하지만 Na_2CO_3는 18.6㎛ 이상이며 입자가 균일하지 않았다. 이러한 출발 물질로 BNT 세라믹 분말을 합성하여 입도를 확인한 결과, 밀링 시간에 따라 다소 차이가 있었으나 전체적으로 마이크로 수준의 분말이 얻어졌다(도 1a 및 1b 참조).

[0032] 이에 본 발명에서는 출발 물질 중 탄산나트륨을 일차적으로 분쇄하여 입도를 먼저 제어하고 이후 고상 반응을 균일하게 촉진시키고자 하였다. Na_2CO_3를 유성밀을 이용하여 300RPM 2시간 동안 분쇄한 결과 평균 입도는 4㎛으로 10㎛ 이하의 입도를 나타내었다. 출발 물질이 모두 10㎛ 이하인 재료를 사용하여 합성을 진행하고 열처리 후 고상반응이 완료된 고용체에 대해 최종 분쇄 시 밀링 조건을 변화시켜 나노 수준의 고품질 세라믹 분말을 완성하였다. 도 2는 본 발명에 따른 BNT계 세라믹 나노 분말 합성 공정의 순서도이다.

[0033] 고상 반응의 출발물질 중 탄산나트륨(Na_2CO_3)을 분쇄한다. 탄산나트륨의 분쇄는 고순도 지르코니아 용기에 탄산나트륨, 무수알코올, 및 지르코니아볼을 1 : 1.5 : 2의 부피비로 혼합하고, 지르코니아 용기의 1/3 ~ 1/4 수준으로 채운 상태에서 250 ~ 400RPM으로 1 ~ 2시간동안 분쇄하는 과정을 포함할 수 있다. 분쇄된 탄산나트륨을 건조기를 이용하여 무수알코올을 제거하고 분말상태로 건조한다.

[0034] 다음으로, 고상 반응의 출발물질로서 상기 분쇄된 탄산나트륨 분말과 비스무스옥사이드(Bi_2O_3) 분말 및 티타늄옥사이드(TiO_2) 분말을 혼합한다. 출발물질의 혼합물을 무수알코올 및 지르코니아볼과 1 : 1.5 : 2의 부피비로 혼합하고, 상기 혼합물을 유성밀을 이용하여 고속으로 혼합한 후, 건조한다. 고속으로 혼합하는 과정에서 1차 고체상태반응이 일어난다. 고상 반응을 통해 산화물 형태의 출발물질 간의 강한 에너지에 의해 표면 부딪힘이 발생하고 이러한 표면반응이 후속 열처리 과정 및 최종 분쇄 과정에서 보다 미세한 나노 입자를 얻을 수 있게 한다.

[0035] 고속혼합된 분말혼합물을 건조 후 열처리하고 고상반응이 완료된 반응물은 최종적으로 분쇄하여 나노 세라믹입자를 얻는다. 분말 혼합물은 건조 후 700 ~ 900℃의 범위에서 열처리할 수 있다. 열처리한 고상 반응물은 유성밀 장비로 1 ~ 2㎜ 지르코니아볼과 무수알코올을 이용하여 고속 밀링할 수 있다.

[0036] 이하에서는 실시예와 비교예를 통해 본 발명에 따른 BNT계 나노 세라믹 분말의 합성 공정 및 그 결과를 보다 상세하게 설명한다.

[0038] 실시예 1

[0039] 무연 압전 세라믹스인 $Bi_{1-x}Na_xTiO_3$(BNT) 제조공정의 초기 물질로서 탄산나트륨을 분쇄하는 공정을 먼저 진행하였다.

[0040] 탄산나트륨의 분쇄는 탄산나트륨 분말과 무수알코올과 지르코니아볼을 1 : 1.5 : 2의 부피비로 밀링 용기에 혼합하고, 분쇄시 사용되는 고순도 지르코니아 용기의 1/4 수준으로 채운 후 300rpm으로 2시간 동안 진행하였다.

분쇄된 탄산나트륨은 80℃에서 12시간 가량 순환건조기장치에서 건조를 수행하였다.

[0041] 분쇄 및 건조된 탄산나트륨과 비스무스옥사이드 (Bi_2O_3)과 티타늄옥사이드(TiO_2)를 지르코니아 용기에 넣고, 출발물질의 총 부피와 무수알코올 및 지르코니아볼의 부피비가 1 : 1.5 : 2의 비율로 혼합하고, 출발물질과 무수알코올과 지르코니아의 총 부피를 지르코니아 용기의 1/4 이하가 되도록 한 상태에서 혼합하였다. 혼합된 물질은 고속밀링기를 이용하여 300rpm으로 2시간 동안 혼합하였고, 이후 80℃에서 12시간 가량 순환건조기장치에서 건조하였다.

[0042] 건조된 분말은 700℃에서 2시간 동안 열처리하여 고상반응을 완료하였다. 열처리가 완료된 BNT계 세라믹 분말을 무수알코올 및 1mm 지르코니아볼의 부피비가 1 : 1.5 : 2의 비율이 되도록 밀링 용기에 혼합하였고, 고속밀링기를 이용하여 300rpm으로 3시간 동안 최종 분쇄를 수행하였다. 분쇄가 완료된 BNT계 세라믹 분말의 분쇄 시간에 따른 입자 사이즈를 표 1에 나타내었다. 분말의 입자사이즈는 수백나노미터 수준임을 알 수 있다.

표 1

[0043]

분쇄시간	입자사이즈		
	D10(μm)	D50(μm)	D90(μm)
0.5시간	0.506	0.894	1.606
1시간	0.372	0.678	1.057
2시간	0.321	0.615	0.969
3시간	0.205	0.446	0.725

[0044] 도 3은 본 실시예에 따른 방법으로 BNT계 세라믹 나노 분말의 XRD를 나타낸 그래프이다. 도시된 바와 같이, 본 발명에 따른 세라믹스 분말은 이차상이 거의 없는 상태로 존재하는 것을 확인할 수 있다. 도 4a는 본 실시예에 따라 얻어진 BNT계 세라믹 나노 분말의 입자사이즈 분포 그래프로서, 전체적으로 평균 입자사이즈(D50) 중심으로 입자 사이즈가 균일하게 분포되어 있는 것을 알 수 있으며, 분쇄 시간이 증가할수록 평균 입자사이즈가 줄어든 것을 확인할 수 있다.

[0046] 실시예 2

[0047] 실시예 1에서와 동일한 공정으로 BNT계 세라믹 분말을 합성하였으며, 열처리가 완료된 세라믹 분말의 최종 분쇄 공정에서 실시예 1과 달리 2mm 지르코니아볼을 사용하여 분쇄를 진행하였다. 분쇄가 완료된 BNT계 세라믹 분말의 분쇄 시간에 따른 입자 사이즈를 표 2에 나타내었다. 분말의 입자사이즈는 수백나노미터 수준임을 알 수 있다. 도 4b는 본 실시예에 따라 얻어진 BNT계 세라믹 나노 분말의 입자사이즈 분포 그래프로서, 전체적으로 평균 입자사이즈(D50) 중심으로 입자 사이즈가 균일하게 분포되어 있는 것을 알 수 있다.

표 2

[0048]

분쇄시간	입자사이즈		
	D10(μm)	D50(μm)	D90(μm)
0.5시간	0.748	1.437	2.804
1시간	0.718	1.290	2.440
2시간	0.354	0.675	1.100
3시간	0.238	0.505	0.807

[0050] 비교예 1

[0051] 실시예 1에서와 동일한 공정으로 BNT계 세라믹 분말을 합성하였으며, 출발물질 중 탄산나트륨의 초기 입자사이즈 제어를 위한 분쇄 공정은 수행하지 않았다. 분쇄가 완료된 BNT계 세라믹 분말의 분쇄 시간에 따른 입자 사이즈를 표 3에 나타내었다. 얻어진 분말의 입자사이즈는 실시예 1과 비교하여 더 큰 사이즈를 나타내는 것을 알 수 있다.

표 3

[0052]

분쇄시간	입자사이즈		
	D10(μm)	D50(μm)	D90(μm)
0.5시간	1.025	1.981	3.693
1시간	0.894	1.610	2.960
2시간	0.746	1.246	2.320
3시간	0.538	0.916	1.647

[0054] 비교예 2

[0055] 실시예 2에서와 동일한 공정으로 BNT계 세라믹 분말을 합성하였으며, 출발물질 중 탄산나트륨의 초기 입자사이즈 제어를 위한 분쇄 공정은 수행하지 않았다. 분쇄가 완료된 BNT계 세라믹 분말의 분쇄 시간에 따른 입자 사이즈를 표 4에 나타내었다. 얻어진 분말의 입자사이즈는 실시예 2와 비교하여 더 큰 사이즈를 나타내는 것을 알 수 있다.

표 4

[0056]

분쇄시간	입자사이즈		
	D10(㎛)	D50(㎛)	D90(㎛)
0.5시간	1.075	2.299	5.726
1시간	0.947	1.906	6.846
2시간	0.739	1.226	2.254
3시간	0.770	0.930	1.115

[0058] 지르코니아볼 사이즈의 영향

[0059] 유성밀을 이용한 분쇄에서 볼의 크기는 중요한 요소이며, 볼 사이즈와 회전 속도에 따라서 물질의 입자 사이즈가 영향을 받을 수 있다. 본 실시예에서는 500nm 이하의 BNT를 제조하기 위하여 700℃에서 2시간 동안 열처리한 BNT를 분쇄시 1mm 및 2mm 볼을 이용하여 기존의 5mm를 이용하여 합성할 경우와 비교하였다. 이때 분말: 용매 : 지르코니아볼 부피비는 모두 동일하게 1 : 1.5 : 2 를 유지하였고, 유성밀을 이용하여 300rpm의 속도로 진행하였다.

[0060] 입도분포의 10%, 50%, 90%의 입자사이즈를 나타내는 D10, D90, D50 값을 이용하여 Span값을 구한 결과, 1mm 지르코니아 볼을 이용한 경우가 가장 우수한 값을 나타내었다(도 5 참조). Span 값은 입자의 분포가 얼마나 중간 지점 사이즈에 가까운지를 나타내며, 이 값이 작을수록 균일한 크기의 입자로 구성되어 있음을 나타낸다.

[0061] $$Span = \frac{(D90 - D10)}{D50}$$

[0062] 작은 볼은 더 낮은 충격 에너지를 제공하지만 분쇄가 진행됨에 따라서 분말과 접촉하는 비표면적이 크기 때문에 더 세밀한 분쇄가 가능하다, 반면 큰 볼은 볼과 볼 사이의 공간에 따른 입자의 응집을 유발하기 때문에 일정 수준의 분쇄가 이루어진 후 오히려 분쇄에 의한 입자사이즈 감소의 효과가 크게 증가하지 않는다. 1mm지르코니아볼과 2mm 지르코니아볼을 사용시 500nm급의 BNT를 제조할 수 있었으며, 특히 1mm 지르코니아 볼을 사용시 3시간 분쇄한 결과 446nm정도의 입자를 얻을 수 있었다. 반면 5mm 지르코니아 볼을 이용하여 3시간 동안 분쇄한 경우 표5의 결과와 같이 D50이 1.43㎛로서 마이크로 수준의 입자 사이즈에 머무른 것을 확인하였다.

표 5

Milling time	D50(um)	Span
0h	2.49	1.3205
0.5h	2.29	2.0230
1h	1.74	1.3895
2h	1.54	1.6207
3h	1.43	1.4384

[0063]

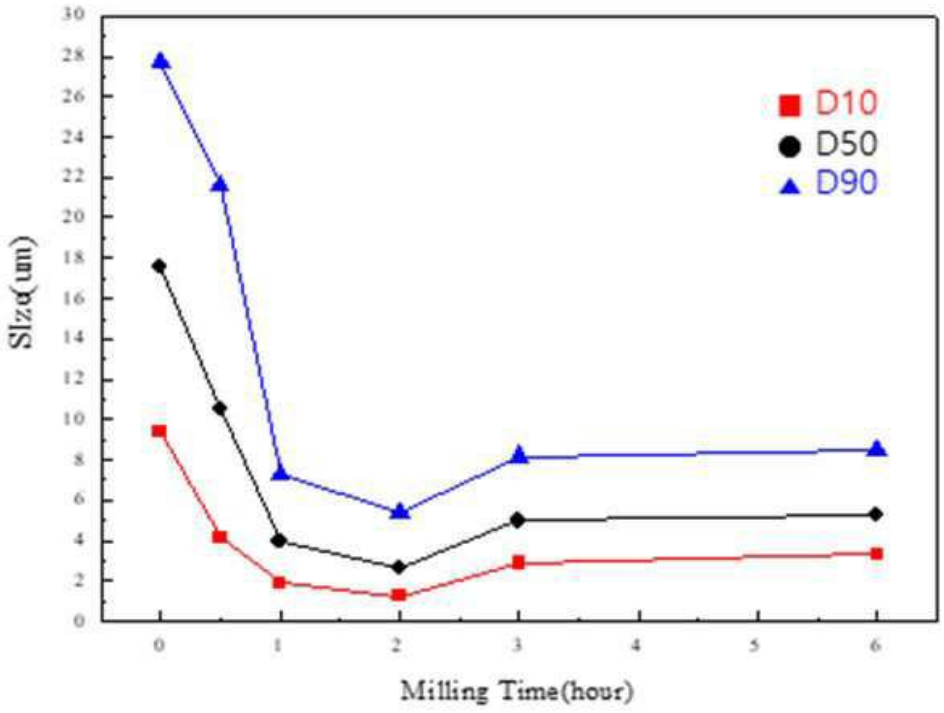
[0064] 열처리가 완료된 BNT계 고용체의 분쇄 시 지르코니아볼 사이즈에 따른 최종 분말의 미세구조 변화를 확인하였다. 도 6a는 전술한 비교예1과 같이 출발 물질 중 탄산나트륨에 대한 입도 제어 없이 합성한 BNT계 세라믹 분말의 미세구조로서 입자 사이즈가 불균일하고 전체적으로 입자가 큰 것을 알 수 있다. 반면, 도 6b 내지 6d는 탄산나트륨을 분쇄한 후 BNT계 세라믹 분말을 제조한 것이다, 도 6b와 6c는 각각 최종 고상반응물의 분쇄 시 1㎜ 및 2㎜ 사이즈의 지르코니아볼을 사용한 것으로 전체적으로 균일하고 작은 고용체 입자들이 분포된 것을 볼 수 있다. 한편, 도 6d는 5㎜ 사이즈의 지르코니아볼을 사용한 것으로 입자 사이즈가 다소 줄어들긴 하였으나 전체적으로 균일하지 않은 고용체 입자들이 분포된 것을 알 수 있다.

[0065] 이와 같은 실시예 및 비교예의 결과로부터, 출발물질의 입도 제어 및 열처리 공정 후 분쇄 시 공정 제어를 통해 BNT계 고품질 나노입자를 제조할 수 있고, 이러한 고품질 나노 사이즈 세라믹 분말은 고밀도의 소결이 가능할 뿐만 아니라 세라믹 성형밀도의 불균일성을 제어할 수 있음을 확인하였다. 본 발명의 세라믹 분말 합성 공정의 기술적 특징을 통해 고강도를 갖는 다층구조 세라믹 강유전 시트를 제조하는데 활용할 수 있어 고신뢰성 MLCC 개발이 가능할 것으로 기대된다.

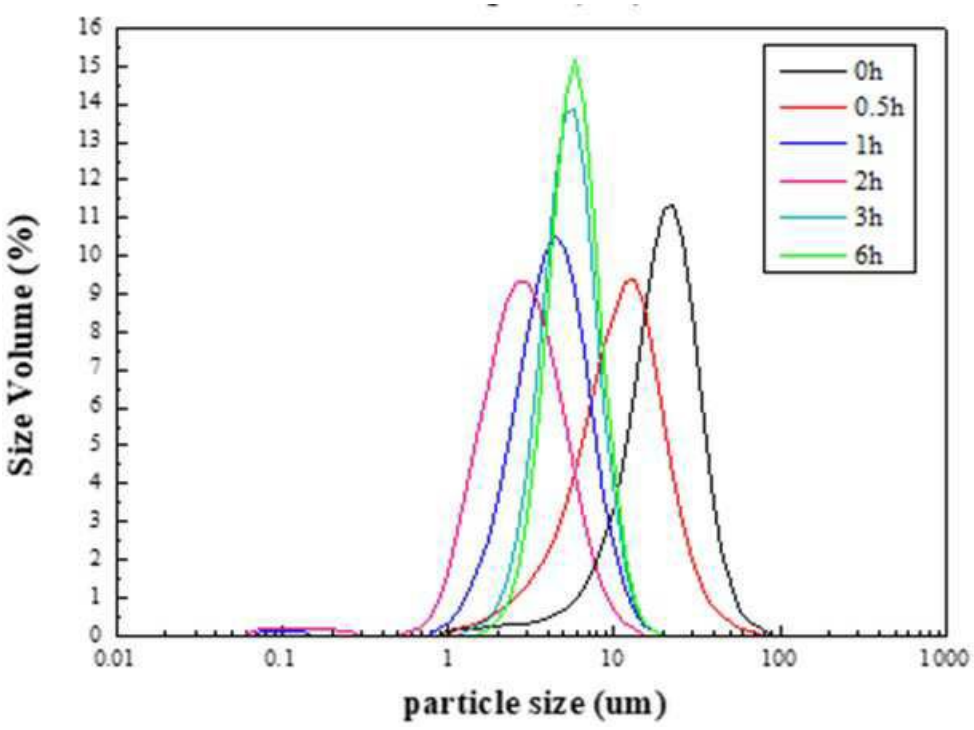
[0066] 이상에서 바람직한 실시예를 통하여 본 발명을 예시적으로 설명하였으나, 본 발명은 이와 같은 특정 실시예에만 한정되는 것은 아니며 본 발명에서 제시한 기술적 사상, 구체적으로는 특허청구범위에 기재된 범주 내에서 다양한 형태로 수정, 변경, 또는 개선될 수 있을 것이다.

도면

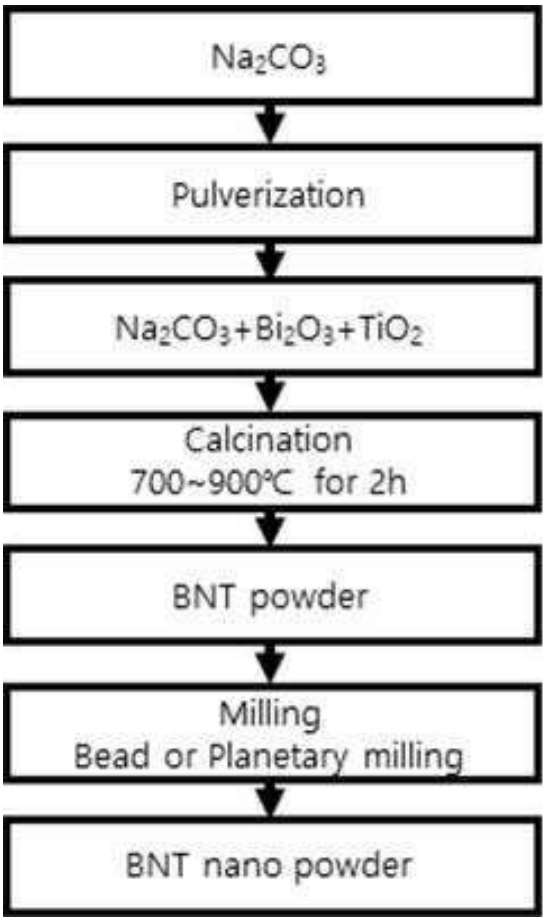
도면1a


D10
D50
D90
Size(um)
Milling Time(hour)

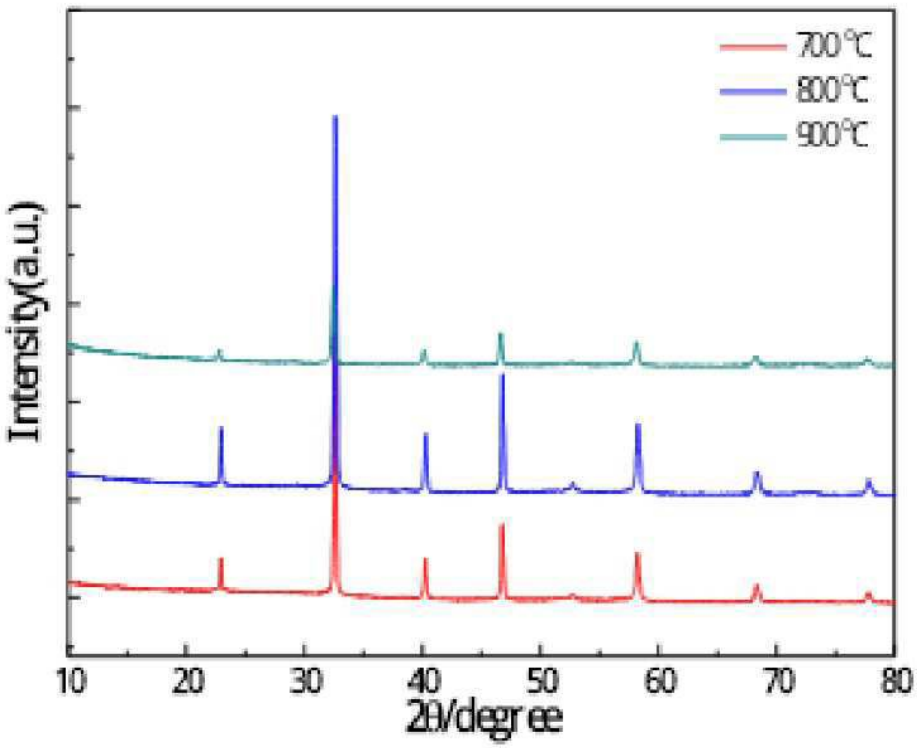
도면1b


0h
0.5h
1h
2h
3h
6h
Size Volume (%)
particle size (um)

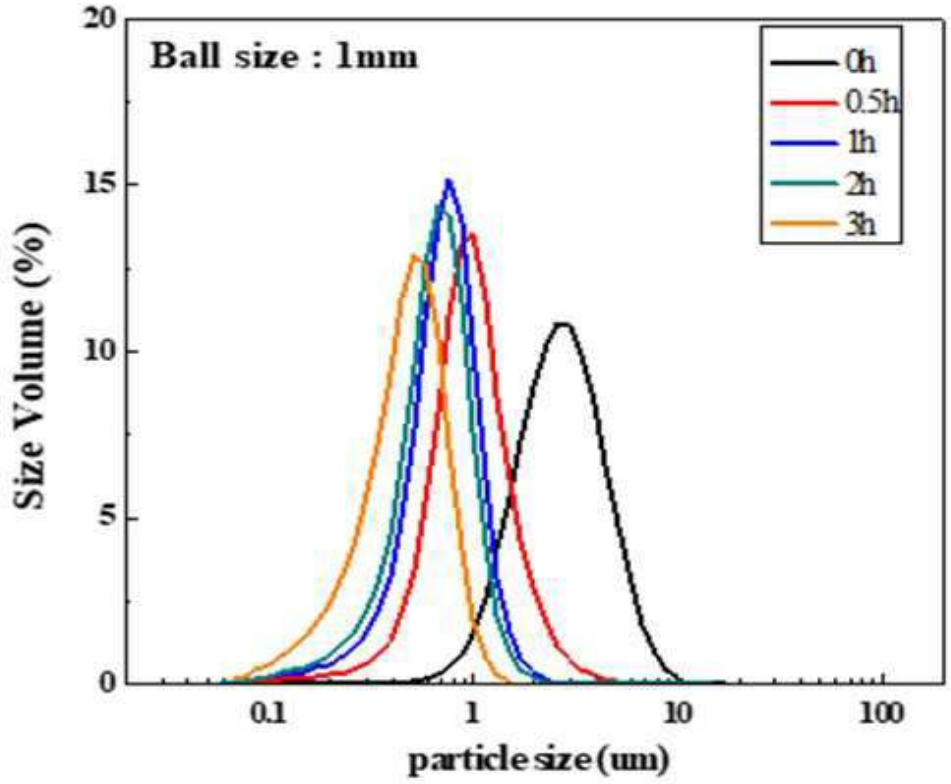
도면2


Na_2CO_3
Pulverization
$Na_2CO_3+Bi_2O_3+TiO_2$
Calcination
700~900℃ for 2h
BNT powder
Milling
Bead or Planetary milling
BNT nano powder

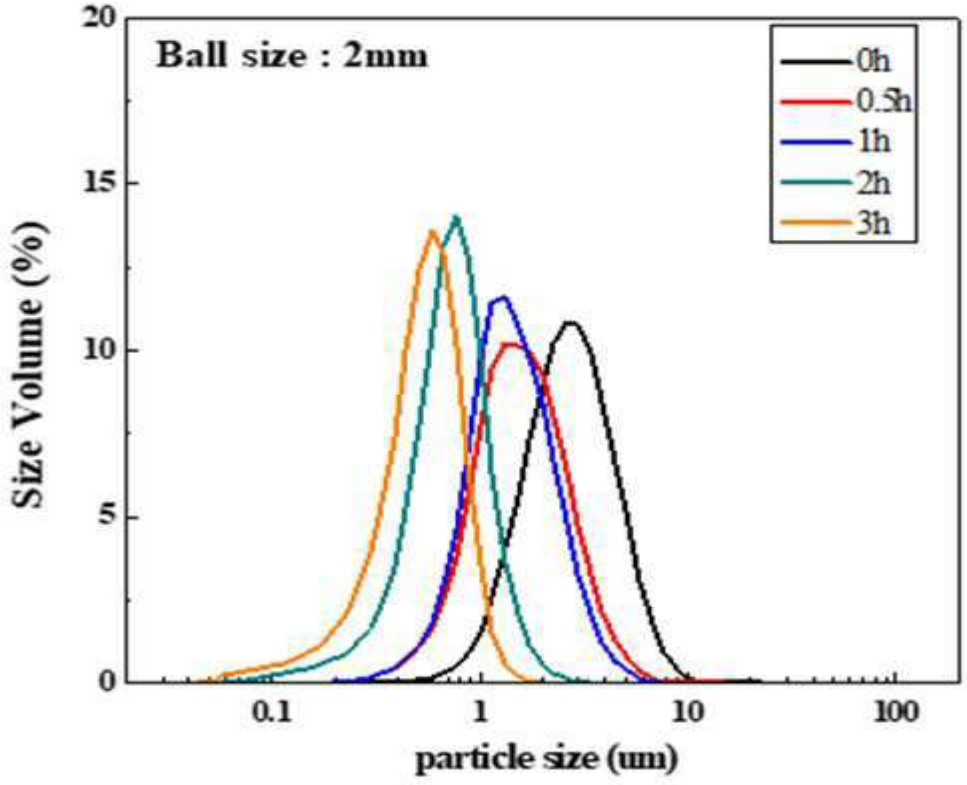
도면3


700℃
800℃
900℃
Intensity(a.u.)
10
20
30
40
50
60
70
80
2θ/degree

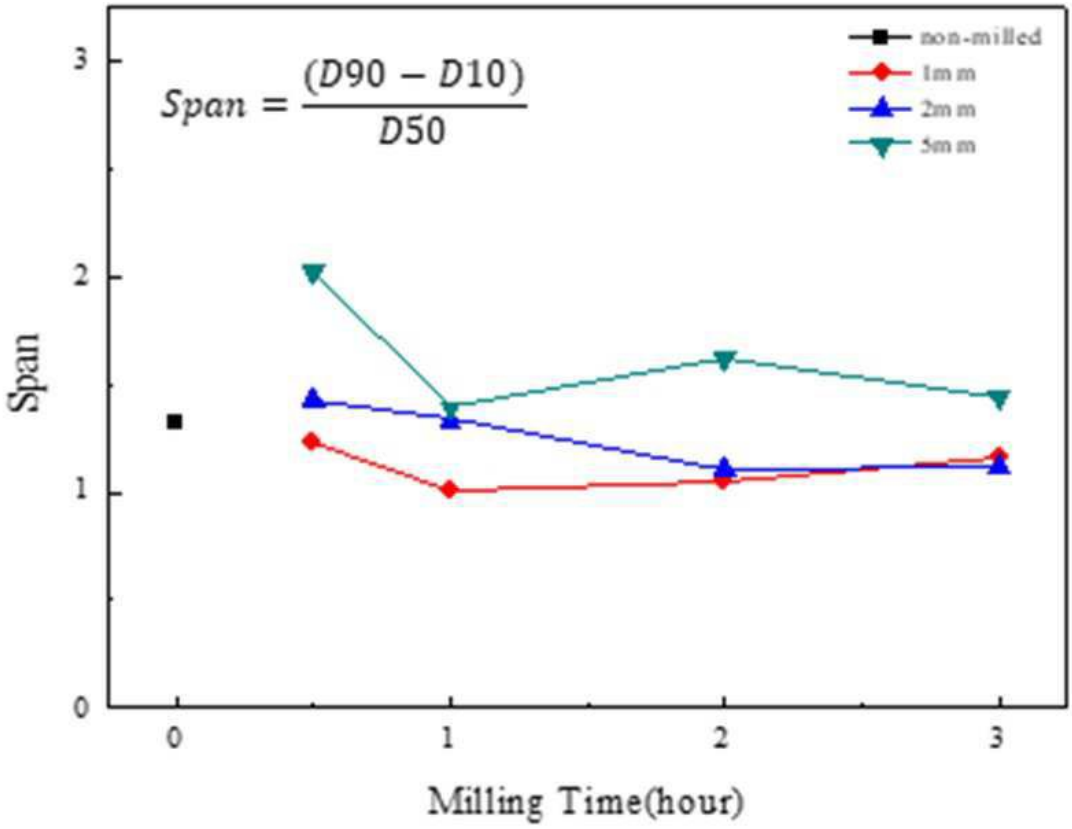
도면4a


Ball size : 1mm
0h
0.5h
1h
2h
3h
Size Volume (%)
20
15
10
5
0
0.1
1
10
100
particle size (um)

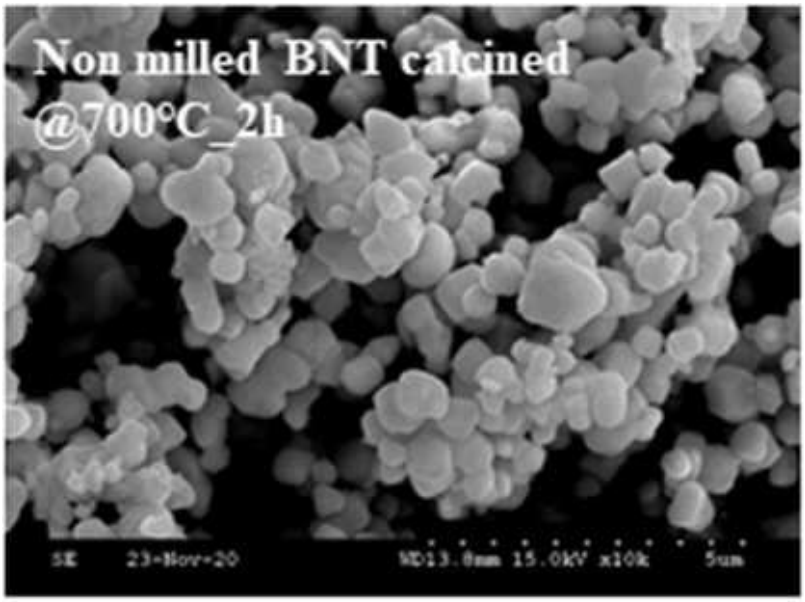
도면4b


Ball size : 2mm
0h
0.5h
1h
2h
3h
Size Volume (%)
20
15
10
5
0
0.1
1
10
100
particle size (um)

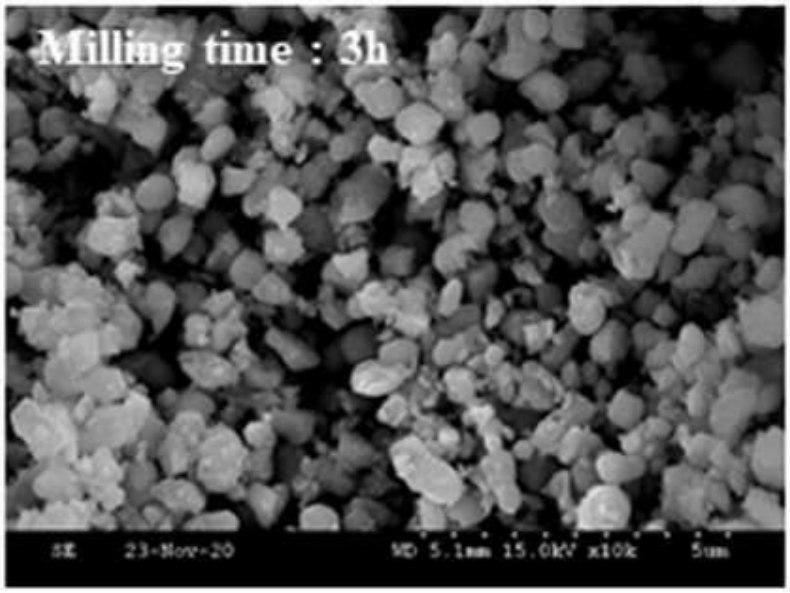
도면5


Span = (D90 − D10) / D50
non-milled
1mm
2mm
5mm
Span
Milling Time(hour)
0
1
2
3

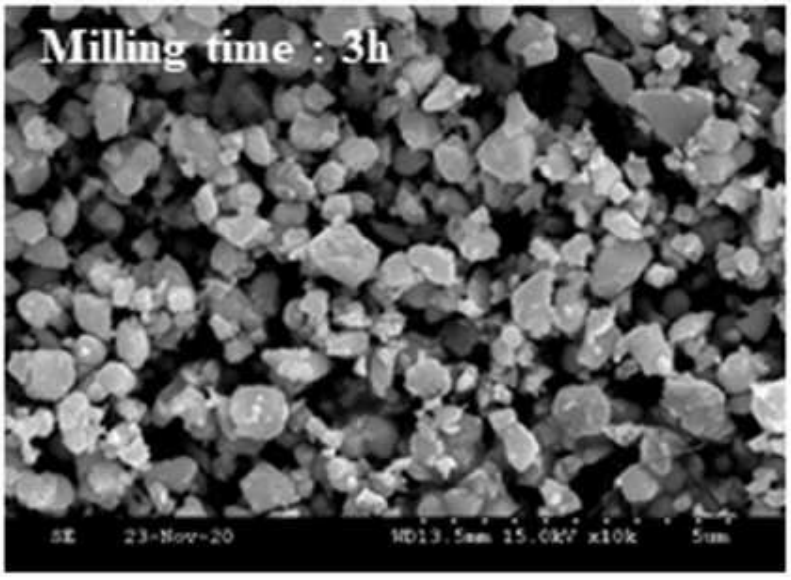
도면6a


Non milled BNT calcined
@700°C_2h

도면6b


Milling time : 3h
SE 23-Nov-20 WD 5.1mm 15.0kV x10k 5um

도면6c


Milling time : 3h
SE 23-Nov-20 WD13.5mm 15.0kV x10k 5um

도면6d

