



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0088991
(43) 공개일자 2009년08월21일

(51) Int. Cl.

C04B 35/462 (2006.01) C04B 35/475 (2006.01)

C04B 35/465 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2008-0014281

(22) 출원일자 2008년02월18일

심사청구일자 2008년02월18일

(71) 출원인

창원대학교 산학협력단

경남 창원시 사림동 9 창원대학교내

(72) 발명자

성연수

경남 창원시 용호동 용지아파트 202-502

김명호

경남 창원시 대방동 336-7

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

김재욱

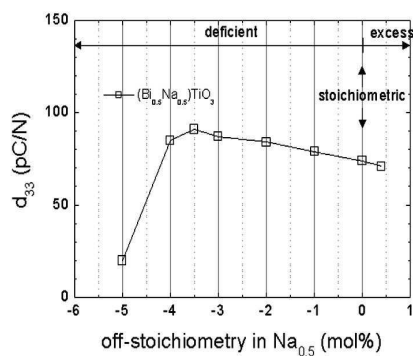
전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 비스무스 (Bi) 계통의 무연 세라믹스의 조성물 및 그제조방법

(57) 요약

본 발명은 비스무스(Bi)계통의 무연 세라믹스의 조성물 및 그 제조방법에 관한 것으로서, 특히 더욱 상세하게는 종래의 납(Pb)계통의 PZT 세라믹스가 인체에 유해하고 환경오염을 유발시키는 것과는 달리 Bi계통의 압전 세라믹스의 소재를 제공하므로 친환경적이고, 원료분말 중에서 흡습성을 갖는 Na_2CO_3 와 K_2CO_3 를 철저히 건조시킨 후 Na 또는 K의 mol 비율이 0.5 보다 과잉인 화학양론적인 제어가 아닌 다른 각도의 개념으로 부족하게 하는 비화학양론적으로 조절하여 압전 특성을 제어한 결과 압전상수가 화학양론적인 조성의 경우보다 Na 또는 K가 부족한 경우가 더 향상되며, 세라믹스들을 소결시킨 후 겔보기밀도를 측정하여 이론밀도($\sim 6.0 \text{ g/cm}^3$)와 비교하면서 불순물의 형성을 제어하므로 겔보기밀도 95% 이상의 소결체를 얻을 수 있고, 무연 Bi계통의 세라믹스의 압전 특성을 향상시켜 종래의 납(Pb)계통의 압전 소재 부품들을 전부 또는 부분적으로 대체할 수 있으므로 경제적인 절감은 물론 환경 친화적성을 가져 올 수 있는 효과가 있다.

대표도 - 도2



(72) 발명자

송태권

경남 창원시 대방동 성원3차아파트 302-402

이항만

경남 창원시 중동 480-1 에이스빌라 703

두원

경남 창원시 사림동 9 기숙사 3231

송재성

경남 창원시 성주동 프리빌리지 104-304

정순중

서울 종로구 평창동 33-1

특허청구의 범위

청구항 1

$(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_x)\text{TiO}_3$ 으로 나타내는 조성물을 주성분으로 함유하는 무연 세라믹 조성물로서, 상기 식에서 $0.48 \leq x \leq 0.5$ 를 만족하는 것을 특징으로 하는 비스무스(Bi) 계통의 무연 세라믹스의 조성물.

청구항 2

$(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_x)\text{TiO}_3$ 으로 나타내는 조성물을 주성분으로 함유하는 무연 세라믹 조성물로서, 상기 식에서 $0.46 \leq x \leq 0.5$ 를 만족하는 것을 특징으로 하는 비스무스(Bi) 계통의 무연 세라믹스의 조성물.

청구항 3

$(1-x)(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_y)\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ 으로 나타내는 조성물을 주성분으로 함유하는 무연 세라믹 조성물로서, 상기 식에서 $0.477 \leq y \leq 0.5$ 를 만족하는 것을 특징으로 하는 비스무스(Bi) 계통의 무연 세라믹스의 조성물.

청구항 4

$(1-x)(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.483})\text{TiO}_3-x(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3$ 으로 나타내는 조성물을 주성분으로 함유하는 무연 세라믹 조성물로서, 상기 식에서 $x=0.2$ 를 만족하는 것을 특징으로 하는 비스무스(Bi) 계통의 무연 세라믹스의 조성물.

청구항 5

$(1-x-y)(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.49})\text{TiO}_3-x(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3-y\text{BaTiO}_3$ 으로 나타내는 조성물을 주성분으로 함유하는 무연 세라믹 조성물로서, 상기 식에서 $x=0.12$, $y=0.028$ 을 만족하는 것을 특징으로 하는 비스무스(Bi) 계통의 무연 세라믹스의 조성물.

청구항 6

비스무스(Bi) 계통의 무연 세라믹스의 조성물의 제조방법에 있어서,

Bi_2O_3 , Na_2CO_3 , TiO_2 , BaCO_3 분말을 사용하여 BNT, BKT, BNBT, BNKT, BNKBT의 세라믹스 조성을 갖는 조성물 중에서 어느 하나를 선택하여 칭량하고 혼합한 후 무수 에탄올을 사용하여 밀링하는 단계와;

상기 밀링한 분말을 80 내지 90℃ 오븐에서 건조시키고 780℃에서 2시간 동안 1차 하소하고, 분말의 균질성을 높이기 위하여 밀링과 건조를 반복한 후 2차 하소를 800℃에서 2시간 동안 실행하는 단계와;

상기 하소된 분말을 다시 습식 밀링하고 건조시키는 단계와;

상기 건조된 분말을 성형을 위한 결합제로서 Polyvinyl Alcohol(PVA) 5 wt% 수용액을 분말에 0.5 wt% 첨가 혼합하고 sieve로 체가름을 한후 성형하는 단계와;

상기 성형된 시편의 대기 중에서 1050 내지 1150℃에서 2시간 동안 소결하는 단계; 를 포함하는 것을 특징으로 하는 비스무스(Bi) 계통의 무연 세라믹스의 조성물의 제조방법.

청구항 7

제 6항에 있어서,

상기 하소 단계에서, 1차와 2차 하소 온도를 780℃와 800℃로 다르게 한 것은 원료분말 중 Bi_2O_3 의 녹는점이 820℃인 점을 감안하여 1차 하소 도중 Bi의 휘발을 억제하고 2차 하소시 반응의 효율을 높이기 위한 것임을 특징으로 하는 비스무스(Bi) 계통의 무연 세라믹스의 조성물의 제조방법.

명세서

발명의 상세한 설명

기술분야

<1> 본 발명은 종래의 납(Pb)계통의 PZT 세라믹스가 인체에 유해하고 환경오염을 유발시키는 것과는 달리 Bi계통의 압전 세라믹스의 소재를 제공하므로 친환경적이고, 원료분말 중에서 흡습성을 갖는 Na_2CO_3 와 K_2CO_3 를 철저히 건조시킨 후 Na 또는 K의 mol 비율이 0.5 보다 과잉인 화학양론적인 제어가 아닌 다른 각도의 개념으로 부족하게 하는 비화학양론적으로 조절하여 압전 특성을 제어한 결과 압전상수가 화학양론적인 조성의 경우보다 Na 또는 K가 부족한 경우가 더 향상되며, 세라믹스들을 소결시킨 후 겔보기밀도를 측정하여 이론밀도($\sim 6.0 \text{ g/cm}^3$)와 비교하면서 불순물의 형성을 제어하므로 겔보기밀도 95% 이상의 소결체를 얻을 수 있고, 무연 Bi계통의 세라믹스의 압전 특성을 향상시켜 종래의 납(Pb)계통의 압전 소재 부품들을 전부 또는 부분적으로 대체할 수 있으므로 경제적인 절감은 물론 환경 친화적성을 가져 올 수 있는 비스무스(Bi)계통의 무연 세라믹스의 조성물 및 그 제조방법에 관한 기술이다.

배경기술

<2> 일반적으로 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ (PZT)계열의 세라믹스 재료들은 우수한 압전 특성을 갖고 있지만, 납(Pb)을 포함하고 있기 때문에 인체에 해롭고 환경오염을 유발시킨다. 그래서 이를 근본적으로 해결하기 위한 방안의 하나로서, 원천적으로 납을 포함하지 않는 무연(無鉛, Pb-free)계통의 재료들의 활용을 고려할 수 있지만, 현실점에서 보면, 무연 계통의 재료들은 그 특성들이 기존의 PZT를 대체할 수준에 미치지 못하고 있는 실정이다.

<3> 또한 현재 사용되고 있는 압전 소재들은 거의 대부분 납을 함유한 PZT계의 압전 소재들인데, 궁극적으로 무연계의 소재로 대체되어야 하는 실정이다. 왜냐하면 유럽에서 2003년 2월에 ‘특정유해물질 사용제한에 관한 지침(Restriction of Hazardous Substance, RoHS)’이 공포되어 2006년 7월부터 납(Pb), 카드뮴(Cd), 수은(Hg), 6가 크롬(Cr), 브롬(Br)계의 난연재 2종의 사용이 금지되었다. 하지만 PZT계의 압전 세라믹 부품을 대체할 소재가 아직 개발되지 않았기에 압전 세라믹 부품에 함유된 납에 한해서 예외적으로 허용되고 있지만, 대체 가능한 물질이 개발되면 압전 세라믹 부품에서도 납산화물의 사용이 금지될 것이다. 일본의 경우에도 2005년부터 납의 사용을 금지시킨다는 규정이 제정되어 있으나, 마찬가지로 납계의 압전 부품 소재를 대체할 소재가 아직 없다는 이유로 사용이 허용되고 있는 실정이다.

<4> Bi계 무연 압전 세라믹스 재료는 크게 $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ (BNT)와 $(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3$ (BKT)로 대변된다. 조성적으로 ABO_3 (A, B=양이온 A와 B, O = 음이온 산소)로 표현되며, BNT의 경우는 A자리에 Bi^{3+} 와 Na^{1+} 이 공존하고, BKT의 경우는 A자리에 Bi^{3+} 와 K^{1+} 이 공존하는 A위치 복합 페로브스카이트(perovskite) 구조를 갖는다. BNT는 실온에서 능면정(rhombohedral) 상구조의 강유전 압전체이고, BKT는 실온에서 정방정(tetragonal) 상구조의 강유전 압전체이다. 실온에서 큰 잔류분극(remnant polarization)을 갖고 있다는 장점이 있지만, 항전계(coercive field)가 높고 절연파괴전압(breakdown voltage)이 낮아서 분극(poling)이 어렵다는 단점으로 인하여 실용적인 소자로 활용되기에는 압전 특성이 미흡하다는 문제점이 있다.

<5> 한편 ABO_3 페로브스카이트 구조에서 화학양론(stoichiometric)적 조성은 상술한 바와 같이, A자리에 $\text{Bi}^{3+}=0.5$ 이고, $\text{Na}^{1+}=0.5$ 가 또는 $\text{K}^{1+}=0.5$ 이고 B자리에 $\text{Ti}^{4+}=1.0$ 이 되어 양이온 총가전자 수가 +6이 되어 산소이온 3개의 -6과 더불어 전기적으로 중성을 유지한다. 여기서 가전자 1+의 Na 또는 K의 조성을 0.5로부터 벗어나는 비화학양론적(non-stoichiometric) 조성으로 변화시켜서 세라믹스를 제조하면 ABO_3 상 형성 시 양이온 부족에 따른 불순물이 발생하지 않는 한도 내에서 전하보상이 이뤄진다. 이때 전기적으로 중성이 유지되려면 자체적으로 Bi^{3+} 가 Bi^{5+} 로 천이되거나 또는 음이온 산소 빈자리가 형성되는데 그 과정에 수반하여 압전상수(d_{33})에서의 변화가 나타날 것으로 기대된다.

<6> 그러므로 Bi계통의 압전 세라믹스의 소재를 제공하므로 친환경적이고, 원료분말 중에서 흡습성을 갖는 Na_2CO_3 와 K_2CO_3 를 철저히 건조시킨 후 Na 또는 K의 mol 비율이 0.5 보다 부족하게 하는 비화학양론적으로 조절하여 압전 특성을 제어하므로 압전상수가 화학양론적인 조성의 경우보다 더 향상되며, 세라믹스들을 소결시킨 후 겔보기밀도를 측정하여 이론밀도($\sim 6.0 \text{ g/cm}^3$)와 비교하면서 불순물의 형성을 제어하므로 겔보기밀도 95% 이상의 소결체를 얻을 수 있고, 무연 Bi계통의 세라믹스의 압전 특성을 향상시켜 종래의 납(Pb)계통의 압전 소재 부품들을 전

부 또는 부분적으로 대체할 수 있으므로 경제적인 절감은 물론 환경 친화적성을 가져 올 수 있는 비스무스(Bi) 계통의 무연 세라믹스의 조성물 및 그 제조방법의 개발이 절실히 요구되고 있는 실정이다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

- <7> 이에 본 발명은 상기 문제점들을 해결하기 위하여 착상된 것으로서, 종래의 납(Pb)계통의 PZT 세라믹스가 인체에 유해하고 환경오염을 유발시키는 것과는 달리 Bi 계통의 압전 세라믹스의 소재를 제공하므로 친환경적인 비스무스(Bi)계통의 무연 세라믹스의 조성물 및 그 제조방법을 제공하는데 그 목적이 있다.
- <8> 본 발명의 다른 목적은 원료분말 중에서 흡습성을 갖는 Na_2CO_3 와 K_2CO_3 를 철저히 건조시킨 후 Na 또는 K의 mol 비율이 0.5 보다 과잉인 화학양론적인 제어가 아닌 다른 각도의 개념으로 부족하게 하는 비화학양론적으로 조절하여 압전 특성을 제어한 결과 압전상수가 화학양론적인 조성의 경우보다 Na 또는 K가 부족한 경우가 더 향상되는 비스무스(Bi)계통의 무연 세라믹스의 조성물 및 그 제조방법을 제공하는데 있다.
- <9> 본 발명의 다른 목적은 세라믹스들을 소결시킨 후 겔보기밀도를 측정하여 이론밀도($\sim 6.0 \text{ g/cm}^3$)와 비교하면서 불순물의 형성을 제어하므로 겔보기밀도 95% 이상의 소결체를 얻을 수 있는 비스무스(Bi)계통의 무연 세라믹스의 조성물 및 그 제조방법을 제공하는데 있다.
- <10> 본 발명의 다른 목적은 무연 Bi 계통의 세라믹스의 압전 특성을 향상시켜 종래의 납(Pb)계통의 압전 소재 부품들을 전부 또는 부분적으로 대체할 수 있으므로 경제적인 절감은 물론 환경 친화적성을 가져 올 수 있는 비스무스(Bi)계통의 무연 세라믹스의 조성물 및 그 제조방법을 제공하는데 있다.

과제 해결수단

- <11> 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 비스무스(Bi) 계통의 무연 세라믹스의 조성물은 $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_x)\text{TiO}_3$ 으로 나타내는 조성물을 주성분으로 함유하는 무연 세라믹 조성물로서, 상기 식에서 $0.48 \leq x \leq 0.5$ 를 만족하는 것을 특징으로 한다.
- <12> 본 발명의 바람직한 다른 실시예에 따른 비스무스(Bi) 계통의 무연 세라믹스의 조성물은 $(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_x)\text{TiO}_3$ 으로 나타내는 조성물을 주성분으로 함유하는 무연 세라믹 조성물로서, 상기 식에서 $0.46 \leq x \leq 0.5$ 를 만족하는 것을 특징으로 한다.
- <13> 본 발명의 바람직한 다른 실시예에 따른 비스무스(Bi) 계통의 무연 세라믹스의 조성물은 $(1-x)(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_y)\text{TiO}_3 - x\text{BaTiO}_3$ 으로 나타내는 조성물을 주성분으로 함유하는 무연 세라믹 조성물로서, 상기 식에서 $0.477 \leq y \leq 0.5$ 를 만족하는 것을 특징으로 한다.
- <14> 본 발명의 바람직한 다른 실시예에 따른 비스무스(Bi) 계통의 무연 세라믹스의 조성물은 $(1-x)(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.483})\text{TiO}_3 - x(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3$ 으로 나타내는 조성물을 주성분으로 함유하는 무연 세라믹 조성물로서, 상기 식에서 $x=0.2$ 를 만족하는 것을 특징으로 한다.
- <15> 본 발명의 바람직한 다른 실시예에 따른 비스무스(Bi) 계통의 무연 세라믹스의 조성물은 $(1-x-y)(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.49})\text{TiO}_3 - x(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3 - y\text{BaTiO}_3$ 으로 나타내는 조성물을 주성분으로 함유하는 무연 세라믹 조성물로서, 상기 식에서 $x=0.12$, $y=0.028$ 을 만족하는 것을 특징으로 한다.
- <16> 또한 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 비스무스(Bi) 계통의 무연 세라믹스의 조성물의 제조방법은 Bi_2O_3 , Na_2CO_3 , TiO_2 , BaCO_3 분말을 사용하여 BNT, BKT, BNB, BNKT, BNKBT의 세라믹스 조성을 갖는 조성물 중에서 어느 하나를 선택하여 칭량하고 혼합한 후 무수 에탄올을 사용하여 밀링하는 단계와; 상기 밀링한 분말을 80 내지 90℃ 오븐에서 건조시키고 780℃에서 2시간 동안 1차 하소하고, 분말의 균질성을 높이기 위하여 밀링과 건조를 반복한 후 2차 하소를 800℃에서 2시간 동안 실행하는 단계와; 상기 하소된 분말을 다시 습식 밀링하고 건조시키는 단계와; 상기 건조된 분말을 성형을 위한 결합제로서 Polyvinyl Alcohol(PVA) 5 wt% 수용액을 분말에 0.5 wt% 첨가 혼합하고 sieve로 체가름을 한후 성형하는 단계와; 상기 성형된 시편의 대기 중에서 1050 내지 1150℃에서 2시간 동안 소결하는 단계; 를 포함하는 것을 특징으로 한다.

<17> 상기 본 발명에 있어서, 상기 하소 단계에서, 1차와 2차 하소 온도를 780℃와 800℃로 다르게 한 것은 원료분말 중 Bi_2O_3 의 녹는점이 820℃인 점을 감안하여 1차 하소 도중 Bi의 휘발을 억제하고 2차 하소시 반응의 효율을 높이기 위한 것임을 특징으로 한다.

효 과

- <18> 본 발명에 따른 비스무스(Bi)계통의 무연 세라믹스의 조성물 및 그 제조방법은 다음과 같은 효과를 가진다.
- <19> 첫째, 본 발명은 종래의 납(Pb)계통의 PZT 세라믹스가 인체에 유해하고 환경오염을 유발시키는 것과는 달리 Bi계통의 압전 세라믹스의 소재를 제공하므로 친환경적이다.
- <20> 둘째, 본 발명은 원료분말 중에서 흡습성을 갖는 Na_2CO_3 와 K_2CO_3 를 철저히 건조시킨 후 Na 또는 K의 mol 비율이 0.5 보다 과잉인 화학양론적인 제어가 아닌 다른 각도의 개념으로 부족하게 하는 비화학양론적으로 조절하여 압전 특성을 제어한 결과 압전상수가 화학양론적인 조성의 경우보다 Na 또는 K가 부족한 경우가 더 향상된다.
- <21> 셋째, 본 발명은 세라믹스들을 소결시킨 후 겔보기밀도를 측정하여 이론밀도($\sim 6.0 \text{ g/cm}^3$)와 비교하면서 불순물의 형성을 제어하므로 겔보기밀도 95% 이상의 소결체를 얻을 수 있다.
- <22> 넷째, 본 발명은 무연 Bi계통의 세라믹스의 압전 특성을 향상시켜 종래의 납(Pb)계통의 압전 소재 부품들을 전부 또는 부분적으로 대체할 수 있으므로 경제적인 절감은 물론 환경 친화적성을 가져 올 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

- <23> 이하 첨부된 도면과 함께 본 발명의 바람직한 실시 예를 살펴보면 다음과 같은데, 본 발명을 설명함에 있어서 관련된 공지기술 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명은 생략할 것이며, 후술되는 용어들은 본 발명에서의 기능을 고려하여 정의된 용어들로서 이는 사용자, 운용자의 의도 또는 관례 등에 따라 달라질 수 있으므로, 그 정의는 본 발명인 비스무스(Bi)계통의 무연 세라믹스의 조성물 및 그 제조방법을 설명하는 본 명세서 전반에 걸친 내용을 토대로 내려져야 할 것이다.
- <24> 이하, 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 비스무스(Bi)계통의 무연 세라믹스의 조성물 및 그 제조방법에 대하여 설명하면 다음과 같다.
- <25> [실시예]
- <26> 도 1은 본 발명의 일실시예에 따른 Bi 계통의 무연 세라믹스 조성물의 제조 및 평가의 공정 흐름도이다. 도 1에 도시한 바와 같이, 원료 분말들로서 Bi_2O_3 , Na_2CO_3 , TiO_2 , BaCO_3 를 사용하여 고상반응법(solid-state process)으로 세라믹스 각각의 조성을 갖는 조성물들을 제작하였다. 원료분말 중에서 Na_2CO_3 와 K_2CO_3 는 흡습(吸濕)성을 갖기 때문에 보관 중 주변 환경으로부터 수분을 흡수하여 무게가 증가하게 된다. 따라서 칭량 전 건조가 충분하지 않으면 함유하고 있는 수분의 양만큼 조성이 틀려지게 되고 그에 따라 압전 특성도 변하게 된다. 따라서 Na_2CO_3 와 K_2CO_3 분말을 건조오븐에서 90 내지 200℃에서 2 내지 16시간 동안 충분히 건조시키면서 이미 함유된 수분의 건조에 따른 무게감소가 더 이상 없는 상태, 즉 완전 건조의 상태를 확인한 후 칭량하였다.
- <27> 분말의 혼합은 원하는 조성 비율의 분말을 Yttria-stabilized zirconia(YSZ) 볼(ball)들과 함께 무수(anhydrous) ethanol을 사용하여 2시간 동안 습식 밀링(milling) 하였다. 밀링 후 80 내지 90℃ 오븐에서 건조시키고 780℃에서 2시간 동안 1차 하소(calcination)하였다. 분말의 균질성을 높이기 위하여 밀링과 건조를 반복한 후 2차 하소를 800℃에서 2시간 동안 실행하였다. 여기서 1차와 2차 하소 온도를 780℃와 800℃로 다르게 한 이유는 원료분말 중 Bi_2O_3 의 녹는점이 대략적으로 820℃인 점을 감안하여 1차 하소 도중 Bi의 휘발을 억제하고 2차 하소 시 반응의 효율을 높이기 위함인 것이다.
- <28> 최종 하소된 분말을 다시 습식 밀링하고 건조시킨 후 성형을 위한 결합체로서 Polyvinyl Alcohol(PVA) 5 wt% 수용액을 분말에 0.5 wt% 첨가 혼합하고 150 sieve로 체가름을 하였으며, 시편의 성형은 150 MPa의 압력을 1축으로 가하여 직경 10 또는 18 mm, 두께 1 mm정도의 원판 형으로 제작하였다. 상기 성형된 시편의 소결(sintering)은 대기 중에서 1050 내지 1150℃에서 2시간 동안 하였다.
- <29> 소결된 시편의 겔보기밀도는 대기 중에서의 질량과 증류수 속에서의 질량을 측정 비교하는 아르키메데스

(Archimedes) 원리를 이용하여 산출하였다. 시편의 연마는 400, 800, 1200 연마지(emery paper)로 최종 두께가 0.5 mm가 되도록 양면 연마하였다. 시편의 상 분석은 X-Ray diffraction (XRD) 패턴(pattern)을 분석하여 확인하였고, 미세구조는 주사전자현미경(scanning electron microscope, SEM)을 사용하여 관찰하였다.

<30> 압전특성의 측정을 위하여 연마된 시편의 양 면에 은(Ag) paste를 도포한 후 650 ℃에서 30분간 열처리를 하여 전극을 형성하였다. 시편의 분극(poling)은 실온의 실리콘 oil 속에서 4 kV/mm의 직류 전압을 30분간 가하여 실행하였고 24시간의 시효(aging) 처리를 하였다. 그리고 압전상수(piezoelectric constant, d_{33})는 d_{33} meter를 사용하여 측정하였다.

<31> 도 2는 본 발명의 일실시예에 따른 BNT 세라믹스 조성물의 Na의 조성에 따른 압전상수의 변화로서, Na가 부족함에 따라 압전상수는 증가하다가 감소하는 경향을 보였는데, 아래의 표 1인 $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ 인 경우를 살펴보면,

%	+0.4	0	-1	-2	-3	-3.5	-4	-5
Na	0.502	0.500	0.495	0.490	0.485	0.483	0.480	0.475
$d_{33}(\text{pC/N})$	71	74	79	84	87	91	85	20

<32>

<33> BNT의 경우 Na = 0.490~0.480(2.0~4.0 mol% 부족) 조성범위에서 압전상수(d_{33})의 수치가 74에서 91로 23% 향상됨을 알 수 있었다.

<34> 도 3은 본 발명의 일실시예에 따른 BKT 세라믹스 조성물의 K의 조성에 따른 압전상수의 변화로서, K가 부족함에 따라 압전상수는 증가하다가 감소하는 경향을 보였는데, 아래의 표 2인 $(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3$ 인 경우를 살펴보면,

mol%	+1	0	-1	-2	-3	-4	-4.5	-5	-5.5	-6	-8
K	.505	.500	.495	.490	.485	.480	.498	.475	.473	.470	.460
d_{33}	7	13	13	18	22	26	27	32	22	17	16

<35>

<36> BKT의 경우 K = 0.485~0.473 (3.0~5.5 mol% 부족) 조성 범위에서 압전상수(d_{33})의 수치가 13에서 32로 146% 향상됨을 알 수 있었다.

<37> 도 8은 본 발명의 일실시예에 따른 Na 또는 K의 조성에 따른 세라믹스 조성물의 압전상수의 변화로서, BNBT6.5 = $(1-x)(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5+d})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ ($x=0.065$), BNKT20 = $(1-x)(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5+d})\text{TiO}_3-x(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3$ ($x=0.2$), BNKBT = $(1-x-y)(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5+d})\text{TiO}_3-x(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3-y\text{BaTiO}_3$ ($x=0.12, y=0.028$)의 3가지 경우 모두 Na, K가 부족함에 따라 압전상수가 높아져서 최고치를 보였다가 감소하는 경향을 보였는데, 아래의 표 3인 $(1-x)(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ 인 경우(BNBT)를 살펴보면,

mol%	+1.1	0	-1.1	-2.1	-3.2	-3.9	-4.3	-4.7	-5.4	-6.4
Na	.506	.500	.495	.490	.484	.481	.479	.477	.473	.468
d_{33} (pC/N)	115	143	157	172	186	194	190	184	10	6

<38>

<39> 압전상수(d_{33})의 수치가 143에서 194로 36% 향상됨을 알 수 있었다.

<40> 또한 아래의 표 4인 $(1-x)(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3-x(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3(\text{BNKT})$, $x=0.2$ 의 경우를 살펴보면,

mol%	0/0	-3.5Na/0K	0Na/-5K	-3.5Na/-5K
Na/K	.500/.500	.483/.500	.500/.475	.483/.475
d_{33} (pC/N)	148	181	153	162

<41>

<42> 압전상수(d_{33})의 수치가 148에서 181로 22% 향상됨을 알 수 있었다.

<43> 또한 아래의 표 5인 $(1-x-y)(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3-x(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3-y\text{BaTiO}_3(\text{BNKBT})$, $x=0.12$, $y=0.028$ 의 경우를 살펴보면,

mol%	0/0	-2Na/0K	-3.5Na/0K	-5Na/0K
Na/K	.500/.500	.490/.500	.483/.500	.475/.500
d_{33} (pC/N)	161	166	165	19

<44>

<45> 압전상수(d_{33})의 수치가 161에서 166로 3% 향상됨을 알 수 있었다.

<46> 상술한 바와 같이, BNBT의 경우 $\text{Na} = 0.490\sim 0.477$ (2.1~4.7 mol% 부족) 조성 범위에서의 압전 특성이 화학양론적 조성의 경우보다 더 우수하였다. BNKT의 경우 0.8BNT-0.2BKT의 조성에서, BNKBT의 경우 0.852BNT-0.12BKT-0.028BT의 조성에서 확인하였던 바와 마찬가지로 Na 또는 K이 각각 또는 동시에 부족할 때 향상된 압전 특성이 얻어졌음을 알 수 있었다.

<47> 도 4는 본 발명의 일실시예에 따른 BNT 세라믹스 조성물의 Na의 조성에 따른 주사전자현미경 미세조직 사진으로서, 각각+0.4, 0, -3.5, -5는 Na mol%이다. 결정립의 크기는 화학양론적 조성일 경우가 가장 크고 과잉 또는 부족의 비화학양론적으로 됨에 따라 감소하는 경향을 보이는데, 특히 부족할수록 결정립의 크기가 크게 감소하였다. 여기서 0.4, 0의 경우 배율은 3,000이지만 -3.5, -5의 경우 배율은 5,000이다.

<48> 도 5는 본 발명의 일실시예에 따른 BKT 세라믹스 조성물의 K의 조성에 따른 주사전자현미경 미세조직 사진으로서, 각각+1, 0, -5, -8는 K mol%이다. 결정립의 크기는 유사하지만 소결성(결정립의 연결 정도)은 K의 조성 과잉 또는 화학양론적인 경우보다 부족한 경우가 좋음을 보였다.

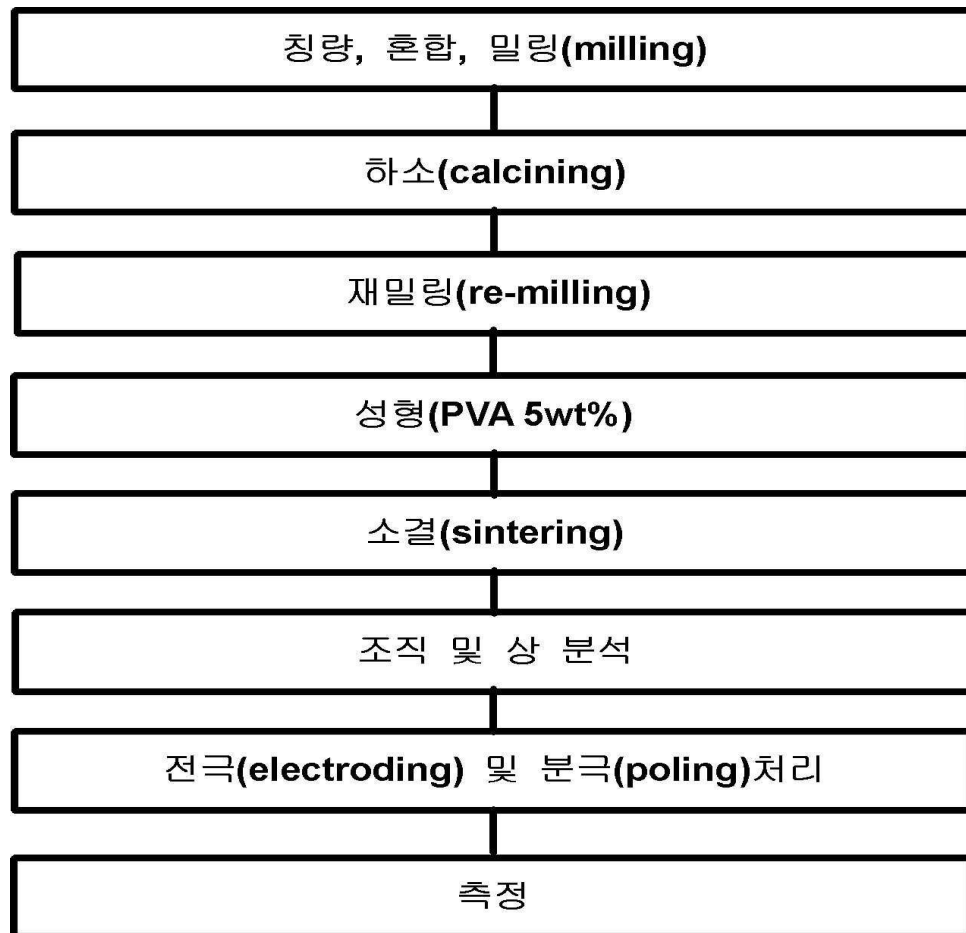
- <49> 도 6은 본 발명의 일실시예에 따른 BNT 세라믹스 조성물의 Na의 조성에 따른 X-ray 회절패턴으로서, Na의 조성이 +0.4 과잉 ~ -5 mol% 부족한 경우이다. Si 는 회절패턴의 보정을 위하여 internal standard로 사용한 고순도(99.999%) Si 분말 피크인데, 불순물의 형성이 없고 전체적으로 페로브스카이트 상구조를 보였다.
- <50> 도 7은 본 발명의 일실시예에 따른 BKT 세라믹스 조성물의 K의 조성에 따른 X-ray 회절패턴으로서, K의 조성이 +1 과잉 ~ -8 mol% 부족한 경우이다. Si는 회절패턴의 보정을 위하여 internal standard로 사용한 고순도(99.999%) Si 분말 피크인데, 불순물형성이 제어되고 전체적으로 페로브스카이트 상구조를 보였다.
- <51> 상술한 바와 같이, 원료분말 중에서 흡습성을 갖는 Na_2CO_3 와 K_2CO_3 를 철저히 건조시킨 후 Na 또는 K의 mol 비율이 화학양론적 0.5를 기준으로 과잉과 부족의 범위가 되도록 조절하여 압전 특성을 제어한 결과 압전상수(piezoelectric constant, d_{33})가 화학양론적 조성의 경우보다 Na 또는 K가 부족할 때 더 우수해짐을 알 수 있었다.
- <52> 상기와 같은 비스무스(Bi) 계통의 무연 세라믹스인 압전 소재들의 응용범위는 매우 다양하여 휴대폰, 자동차, TV디스플레이는 물론 각종 의료기기들의 부품에 이르기까지 다양한 분야에서 우리의 생활과 밀접하게 관련되어 있다. 또한 필터, 공진기, 진동자, 센서, 액추에이터, 변압기 등의 용도 및 형태로 사용되는데 예를 들면 잉크젯의 프린터헤드에서부터 카메라 자동초점조절, 진동모터, 자동차 브레이크, 녹킹센서, 주차센서, 변압기, 초음파 가슴기, 치석제거기, 가스레인지 착화소자 등에 이르기까지 응용제품들이 무수히 많으며, 그 시장규모도 매우 크다.
- <53> 이상에서 설명한 바와 같이, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 여러 가지 치환, 변형 및 변경이 가능하므로 전술한 실시예 및 첨부된 도면에 한정되는 것은 아니다.

도면의 간단한 설명

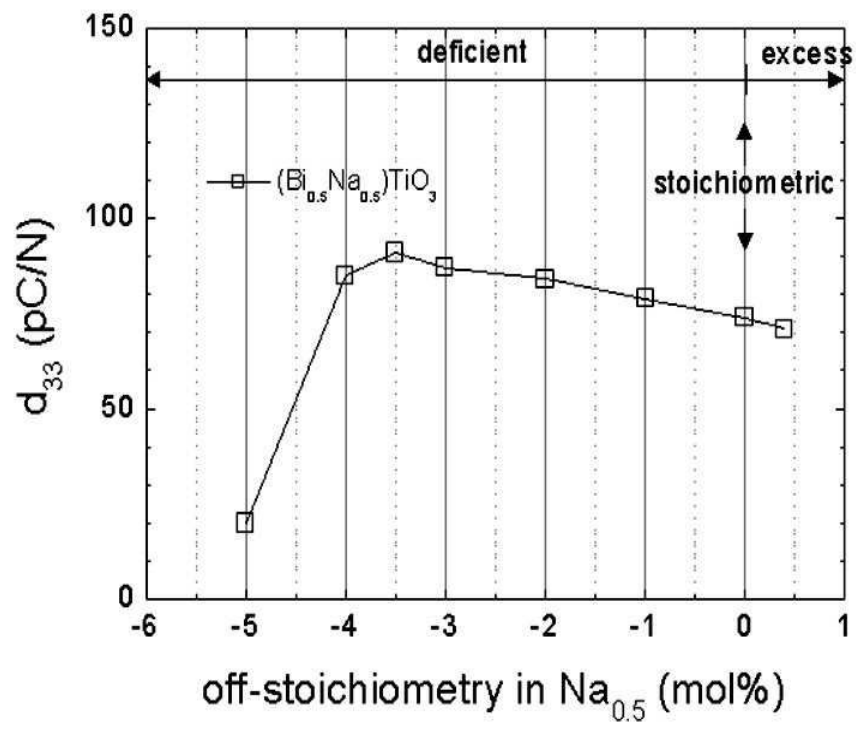
- <54> 도 1은 본 발명의 일실시예에 따른 Bi 계통의 무연 세라믹스 조성물의 제조 및 평가의 공정 흐름도.
- <55> 도 2는 본 발명의 일실시예에 따른 BNT 세라믹스 조성물의 Na의 조성에 따른 압전상수의 변화.
- <56> 도 3은 본 발명의 일실시예에 따른 BKT 세라믹스 조성물의 K의 조성에 따른 압전상수의 변화.
- <57> 도 4는 본 발명의 일실시예에 따른 BNT 세라믹스 조성물의 Na의 조성에 따른 주사전자현미경 미세조직 사진.
- <58> 도 5는 본 발명의 일실시예에 따른 BKT 세라믹스 조성물의 K의 조성에 따른 주사전자현미경 미세조직 사진.
- <59> 도 6은 본 발명의 일실시예에 따른 BNT 세라믹스 조성물의 Na의 조성에 따른 X-ray 회절패턴.
- <60> 도 7은 본 발명의 일실시예에 따른 BKT 세라믹스 조성물의 K의 조성에 따른 X-ray 회절패턴.
- <61> 도 8은 본 발명의 일실시예에 따른 Na 또는 K의 조성에 따른 세라믹스 조성물의 압전상수의 변화.

도면

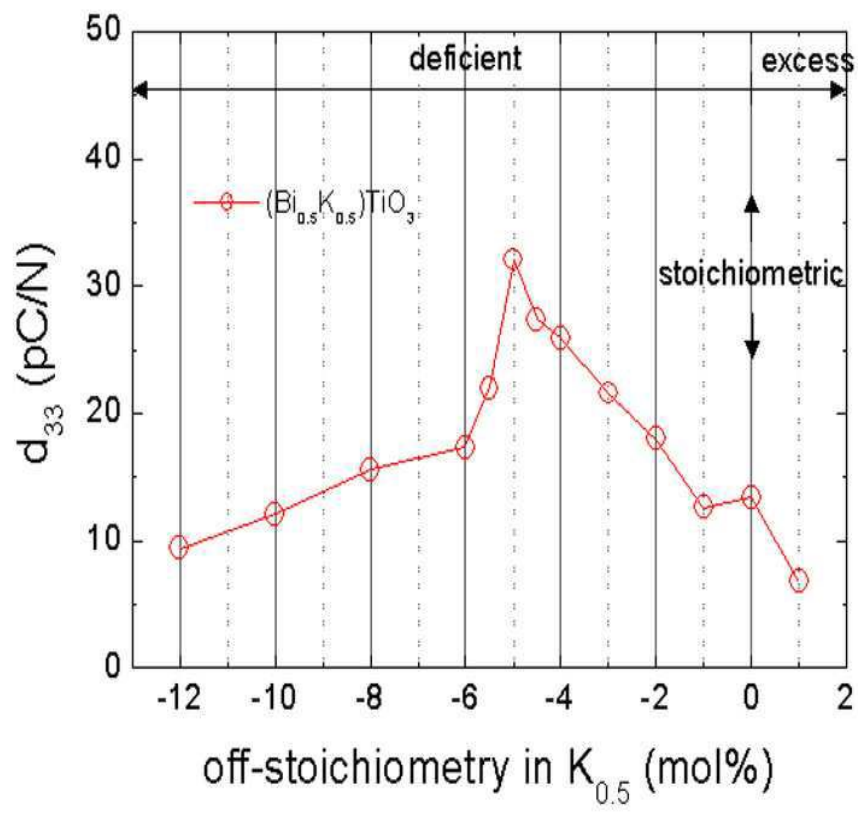
도면1



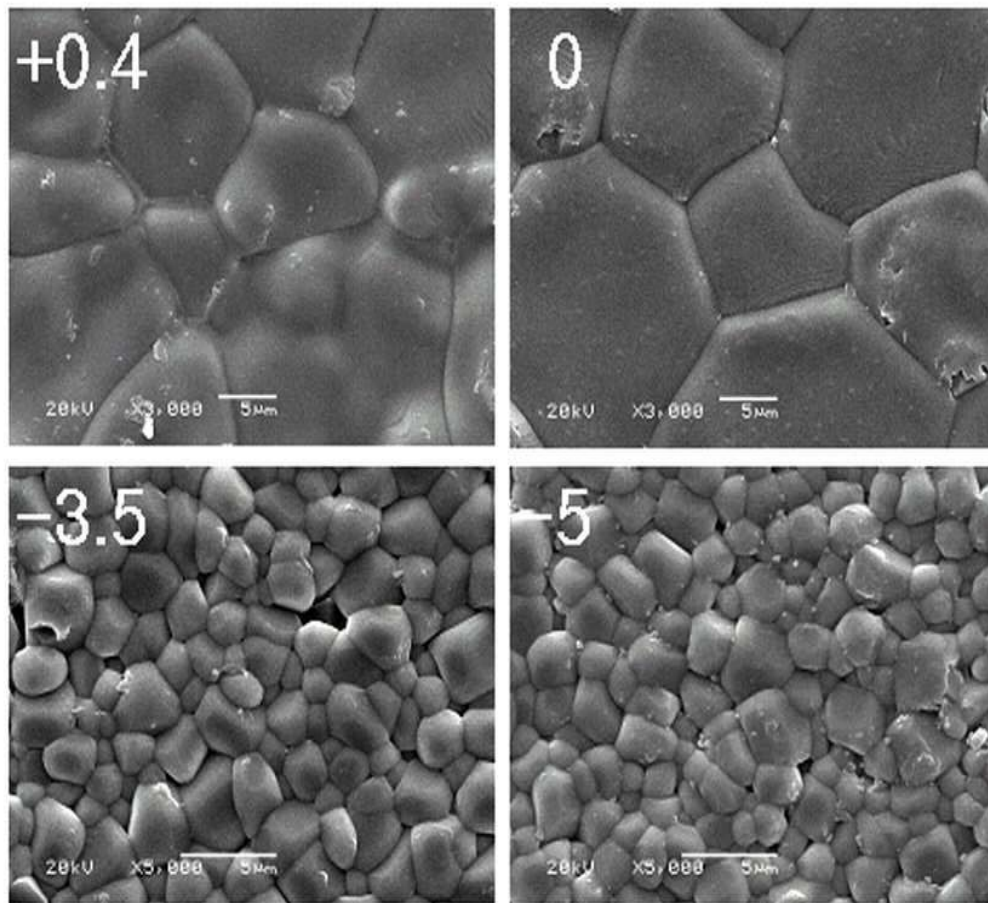
도면2



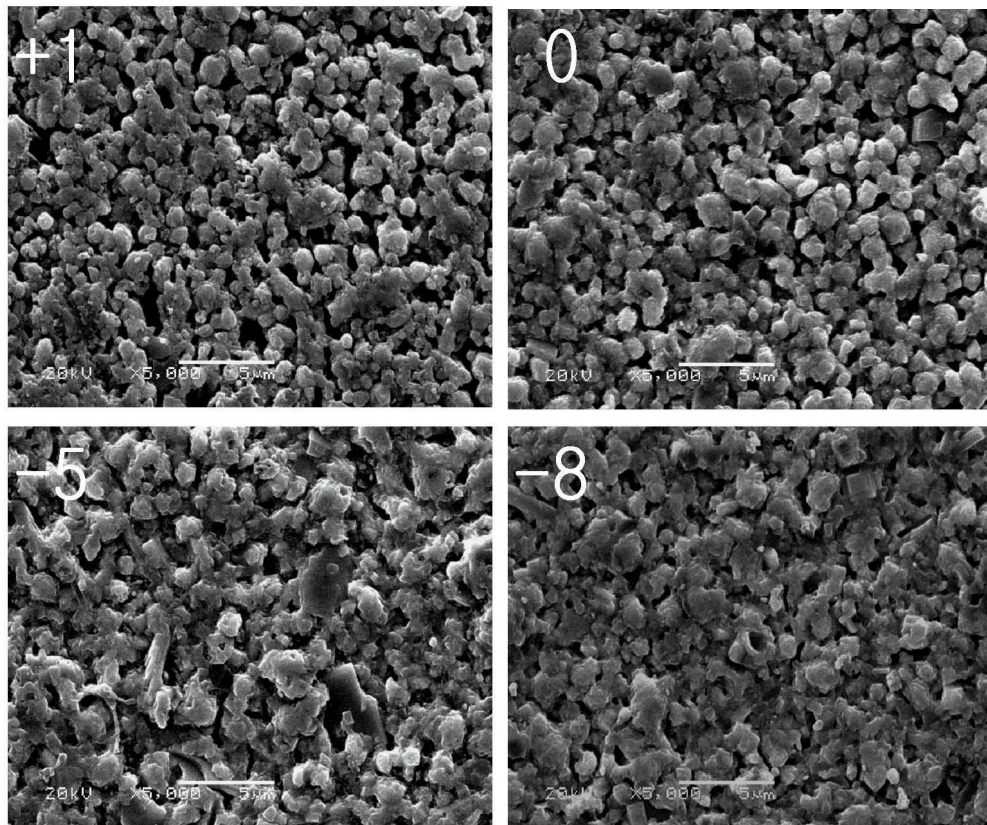
도면3



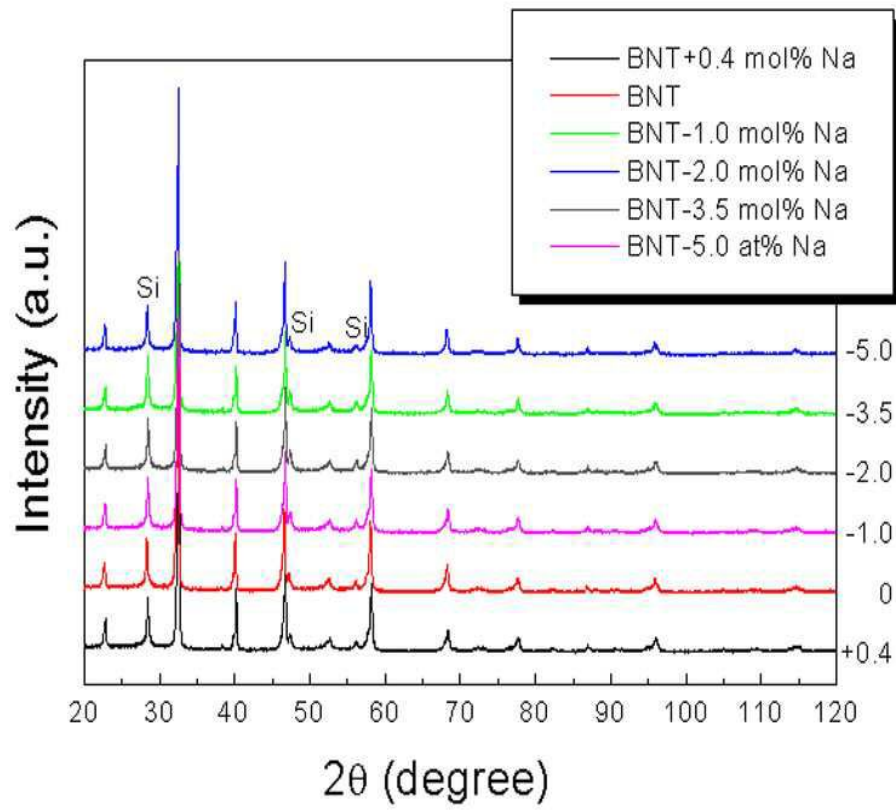
도면4



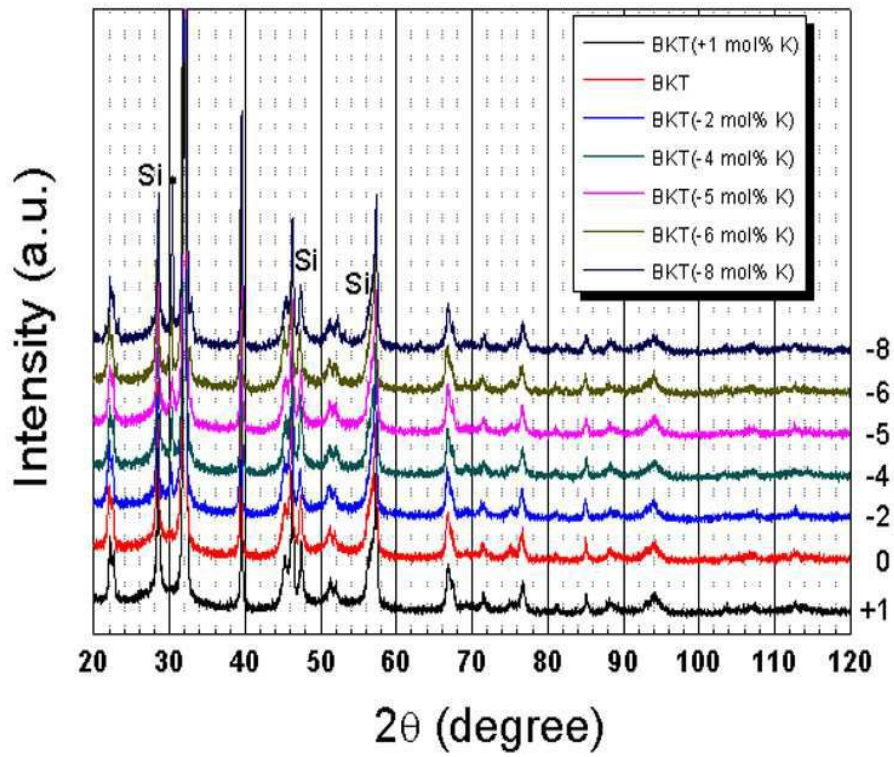
도면5



도면6



도면7



도면8

