



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl. C04B 35/495 (2006.01)	(45) 공고일자 2007년01월22일
	(11) 등록번호 10-0673079
	(24) 등록일자 2007년01월16일

(21) 출원번호 10-2005-0115423	(65) 공개번호
(22) 출원일자 심사청구일자 2005년11월30일 2005년11월30일	(43) 공개일자

(73) 특허권자 충주대학교 산학협력단
 충청북도 충주시 이류면 검단리 123 충주대학교

(72) 발명자 류성립
 충북 충주시 이류면 검단리 123번지 충주대학교 신소재공학과

(74) 대리인 특허법인다울

(56) 선행기술조사문헌
US20040058797 A1 *
* 심사관에 의하여 인용된 문헌

심사관 : 김장강

전체 청구항 수 : 총 1 항

(54) Bi₂O₃가 첨가된 (Na,K,Li)NbO₃계 무연 압전세라믹 및 그 제조 방법

(57) 요약

Bi₂O₃를 첨가함으로써 밀도 특성, 압전 특성 및 유전 특성이 개선된 (Na,K,Li)NbO₃계 무연 압전 세라믹은 0.3wt% 이하의 Bi₂O₃가 첨가되어 이루어진다. 또 고밀도의 (Na,K,Li)NbO₃계 무연 압전 세라믹을 간단한 공정으로 제조할 수 있도록 하기 위해, Bi₂O₃가 첨가 0.3wt% 이하 첨가된 조성을 가지는 (Na,K,Li)NbO₃계 무연 압전 세라믹이 얻어질 수 있도록 산화물 원료 분말을 계량하여 준비하는 단계; 상기 원료 분말을 혼합, 분쇄 및 건조한 뒤 하소하는 단계; 상기 하소된 분말을 다시 혼합, 분쇄 및 건조시키는 단계; 상기 건조된 분말을 가압 성형하는 단계; 및 상기 성형된 재료를 소결하는 단계를 포함하는 (Na,K,Li)NbO₃계 무연 압전 세라믹 제조 방법이 제공된다.

대표도

도 1

특허청구의 범위

청구항 1.

삭제

청구항 2.

삭제

청구항 3.

삭제

청구항 4.

삭제

청구항 5.

Bi₂O₃가 0.2wt% 첨가되며 조성이 (Li_{0.05}Na_{0.57}K_{0.38})NbO₃인 (Na,K,Li)NbO₃계 무연 압전 세라믹이 얻어질 수 있도록 산화물 원료 분말을 평량하여 준비하는 단계;

상기 원료 분말을 24 시간 동안 혼합, 분쇄하는 단계;

상기 분쇄된 분말을 건조 및 알루미나 도가니에서 850℃에서 5시간 동안 하소하는 단계;

상기 하소된 분말을 다시 혼합, 분쇄 및 건조시키는 단계;

상기 건조된 분말에 결합제로서 PVA를 8% 첨가하고 가압 성형하는 단계; 및

상기 성형된 재료를 가열하여 결합제를 휘발시키고, 소결하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 (Na,K,Li)NbO₃계 무연 압전 세라믹 제조 방법.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 (Na,K,Li)NbO₃계 무연 압전 세라믹 및 그 제조 방법에 대한 것이며, 보다 구체적으로는 Bi₂O₃가 첨가됨으로써 물성이 개선된 (Na,K,Li)NbO₃계 무연 압전 세라믹 및 그 제조 방법에 대한 것이다.

압전 세라믹 중 PZT는 우수한 압전 및 유전 특성으로 여러 분야에 응용되고 있다. 그러나 납을 포함한 세라믹은 환경오염을 일으키기 때문에, 사용에 대한 규제가 강화되고 있다. 따라서 납을 포함하지 않는 무연 압전 세라믹에 대한 연구가 활발히 진행 중에 있다.

최근, 비납계 세라믹 중에서 (Na,K,Li)NbO₃가 높은 큐리온도와 우수한 압전 특성을 가지고 있어, PZT계 압전 세라믹을 대체할 수 있는 압전재료로서 주목받고 있다. 그러나 K의 휘발 특성과 조해성으로 인해, 높은 밀도를 갖는 세라믹을 제조하기 어렵다는 단점이 있다.

이에 따라, (Na,K,Li)NbO₃의 밀도를 증가시키기 위하여 열간 압축 성형, 반응성 템플릿 결정립 성장법(RTGG; Reactive Template Grain Growth), 스파크 플라즈마 소결(SPS; Spark Plasma Sintering), 소결조제의 첨가와 같은 여러 가지 방법들이 연구되고 있으나, 시편의 제조공정이 복잡하고 재현성이 양호하지 않다는 문제점을 가지고 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은 전술한 종래 기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로서, Bi_2O_3 를 첨가함으로써 밀도 특성, 압전 특성 및 유전 특성이 개선된 $(\text{Na,K,Li})\text{NbO}_3$ 계 무연 압전 세라믹을 제공하는 것이다. 또 본 발명의 다른 목적은 산화물 혼합법에 의해, 간단하고 재현성이 우수한 $(\text{Na,K,Li})\text{NbO}_3$ 계 무연 압전 세라믹을 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

발명의 구성

전술한 목적을 위해, 본 발명에서는 아래 조성의 $(\text{Na,K,Li})\text{NbO}_3$ 계 무연 압전 세라믹을 제공한다.

$(\text{Na,K})\text{NbO}_3$ 계 무연 압전 세라믹에 있어서, 0.3wt% 이하의 Bi_2O_3 가 첨가되는 것을 특징으로 하는 $(\text{Na,K,Li})\text{NbO}_3$ 계 무연 압전 세라믹.

본 발명자들은 $(\text{Li,Na,K})\text{NbO}_3$ 계 무연 압전 세라믹에 일정량의 Bi_2O_3 를 첨가함으로써 세라믹의 물성을 크게 개선시킬 수 있음을 발견하였다.

그리고 Bi_2O_3 는 0.3wt%를 넘어 첨가되면 물성값이 더 이상 특별히 개선되지 않거나 오히려 감소하기 때문에 이 값을 첨가량의 상한으로 정하였다. 또한 첨가되는 Bi_2O_3 값이 0.2wt%인 것이 가장 바람직하다. 이 값에서 본 발명에 따른 무연 압전 세라믹의 각종 물성이 가장 우수하게 된다. 또 바람직한 실시예에서 $(\text{Na,K,Li})\text{NbO}_3$ 계 무연 압전 세라믹의 조성은 $(\text{Li}_{0.05}\text{Na}_{0.57}\text{K}_{0.38})\text{NbO}_3$ 이다.

한편 본 발명에서는 전술한 고밀도 $(\text{Na,K,Li})\text{NbO}_3$ 계 무연 압전 세라믹을 간단한 공정으로 제조할 수 있도록, 아래와 같은 단계로 이루어지는 제조 방법도 제공한다.

Bi_2O_3 가 첨가 0.3wt% 이하 첨가된 조성을 가지는 $(\text{Na,K,Li})\text{NbO}_3$ 계 무연 압전 세라믹이 얻어질 수 있도록 산화물 원료 분말을 평량하여 준비하는 단계;

상기 원료 분말을 혼합, 분쇄 및 건조한 뒤 하소하는 단계;

상기 하소된 분말을 다시 혼합, 분쇄 및 건조시키는 단계;

상기 건조된 분말을 가압 성형하는 단계; 및

상기 성형된 재료를 소결하는 단계를 포함하는 $(\text{Na,K,Li})\text{NbO}_3$ 계 무연 압전 세라믹 제조 방법.

이하 본 발명을 구체적인 실시예를 통해 보다 상세히 설명한다.

먼저 $(\text{Li}_{0.05}\text{Na}_{0.57}\text{K}_{0.38})\text{NbO}_3$ 에 0.3wt% 이하의 Bi_2O_3 가 첨가된 목적 조성이 이루어질 수 있도록, 원료 산화물 분말을 평량하여 준비하였다. 이와 같이 준비된 원료는 4-10g까지 평량한 뒤, 아세톤을 분산매로 하여 3mm 지르코니아 볼을 사용하여 24시간 동안 혼합, 분쇄하였다.

그리고 분말을 건조한 뒤, 알루미나 도가니에서 850℃에서 5시간 하소하였다. 하소한 분말은 24시간 동안 다시 혼합, 분쇄 후 건조하였다. 그리고 PVA(5% 수용액) 8%를 첨가하고 21mmφ 몰더로 2ton/cm²으로 성형하였다.

이와 같이 성형된 시편은, 600℃에서 3시간 동안 결합제를 휘발시킨 뒤, 1,110℃의 온도에서 2시간 소결하였다.

이러한 압전 세라믹 제조 및 시험조건을 표 1에 요약하였다.

[표 1]

공정	조건
평량	-
제1혼합	(지르코니아 불, 지름 3mm, 아세톤, 24hr)
건조	(80°C, 10hr, air)
하소	(850°C, 5hr, air)
제2밀링	(지르코니아 불, 지름 3mm, 아세톤, 24hr)
바인더 혼합	(PVA 5wt%) 5wt%
압축성형	(2ton/cm ²)
소결	(1,110°C, 2h)
랩핑	(t=1mm)
전극도포	(650°C, 10min)
분극처리	(120°C, 30min, 30kV/cm)
측정	X선 회절, 주사전자현미경, 임피던스 분석기, LCR미터

이상과 같은 공정으로 만들어진 시편은 이후 그 물성을 측정하기 위한 다양한 시험을 거쳤다. 먼저 전기적 특성을 측정하기 위하여 시편을 1mm의 두께로 연마하고 Ag 전극을 도포한 뒤, 열처리 후 120°C의 절연유 속에서 30kV/cm의 직류전계를 30분간 인가하여 분극처리를 하였으며, 24시간 후에 제 특성을 측정하였다.

그리고 유전특성을 조사하기 위하여 LCR 미터(AN DO AG-4304)를 사용하였고, 시편의 결정구조는 X선 회절(Rigaku)을 통해 분석하였으며, 또한 IRE 규정에 따라 임피던스 분석기(Agilent 4294A)로 공진 및 반공진 주파수와 공진저항을 측정하여 전기기계결합계수(kp)와 기계적 품질계수(Qm)를 산출하였다.

이와 같이 Bi₂O₃ 첨가량 변화에 따라 제작된 압전 세라믹의 물성값을 표 2에 수치로 나타내었다.

[표 2]

첨가량 (wt%)	밀도 (g/cm ³)	전기기계 결합계수 (kp)	기계적 품질계수 (Qm)	압전상수 (d ₃₃)	유전상수 (ε _r)
0	4.52	0.3389	268	102.5	228
0.1	4.5	0.4067	44	108.3	340
0.2	4.56	0.4764	67	124.1	400
0.3	4.47	0.3288	172	102.3	298

이하 본 실시예에 의해 제조된 재료에 대한 다양한 물성 시험의 결과를 도면과 표 2를 참조하여 설명한다.

도 1은 Bi₂O₃ 첨가량 변화에 따라 제작된 압전 세라믹의 밀도 변화를 나타낸 그래프이다. 압전 세라믹은 850°C의 하소온도와 1,110°C의 소결온도에서 제작된 것이며, 도면에서 볼 수 있듯이 Bi₂O₃ 첨가량이 0wt%인 경우와 0.1wt%인 경우는 밀도차가 별로 없다. 하지만 Bi₂O₃가 0.2wt%일 경우에는 밀도는 4.56g/cm³로서 최대값을 나타내었고, 0.3wt%에서는 다시 낮아졌음을 알 수 있다.

도 2는 Bi₂O₃ 첨가량 변화에 따른 주사전자현미경 조직 사진이다. Bi₂O₃ 첨가량이 0wt%와 0.1wt%인 (a) 및 (b)의 경우에는 그래인의 변화가 없었다. 하지만 Bi₂O₃ 첨가량이 0.2wt%와 0.3wt%인 (c) 및 (d)에서는 그래인 크기가 커졌음을 알 수 있다.

도 3은 Bi₂O₃ 첨가량 변화에 따른 X선 회절 분석 결과를 나타내는 그래프이다. 몇 곳에서 이차상이 나타났음을 알 수 있다. 그러나 Bi₂O₃ 첨가가 상에 그다지 영향을 미치지 않는 것으로 판단되었다. 즉 Bi₂O₃ 첨가량 변화에 관계없이 모두 준정방정상의 상구조를 나타냈으며, 정방성(tetragonality)은 거의 일정한 크기를 나타냈다.

도 4는 Bi₂O₃ 첨가량변화에 따른 전기기계 결합계수(kp)와 기계적 품질계수(Qm)를 나타낸 것이다. 전기기계 결합계수의 변화는 밀도 특성에서 알 수 있듯이 최적 밀도를 나타낸 Bi₂O₃ 첨가량이 0.2wt%인 재료에서 0.4764로서 가장 큰 값을 나타내었다. 기계적 품질계수의 변화는 Bi₂O₃를 첨가하지 않을 때 최대값을 보임으로써, 전기기계 결합계수와 반대로 도메인 모먼트의 감소에 기인하여 증가하는 특성을 나타내었고, Bi₂O₃ 첨가량이 0.2wt%인 시편에서 44로서 최소값을 나타내었다.

도 5는 본 발명에 따른 무연 압전 세라믹에서 Bi₂O₃ 첨가량에 따른 압전상수(d₃₃)의 변화를 나타내는 그래프이다. 압전상수는 일정한 응력을 가했을 때 발생하는 전하량의 크기 또는 일정한 전계를 가했을 때 발생하는 변형률을 나타내는 척도이다.

한편 표 2에 나타난 Bi₂O₃ 첨가량에 따른 유전율의 변화로부터, Bi₂O₃가 0.2wt%일 때 ε_r=400으로서 유전율이 최대임을 알 수 있다.

이상 Bi₂O₃ 첨가량 변화에 따른 무연 압전 세라믹의 물성을 살펴보았는데, 도면 및 표 2에서 알 수 있듯이 Bi₂O₃를 0.3wt%까지 첨가함에 따라 각종 물성이 개선됨을 알 수 있으며, 특히 첨가량이 0.2wt%인 경우에서 밀도, 전기기계 결합계수, 유전율, 압전상수 등이 최적인 상태로 나타났다.

발명의 효과

이상 설명한 바와 같이 본 발명에 따라 Bi₂O₃가 첨가된 (Na,K,Li)NbO₃계 무연 압전 세라믹에 의하면, 밀도, 전기기계 결합계수, 기계적 품질계수, 유전율, 압전상수 등의 물성값이 우수하여, 압전 센서 소자로 적용에 특히 적합한 무연 압전 세라믹이 제공된다. 또 본 발명에 따른 (Na,K,Li)NbO₃계 무연 압전 세라믹 제조 방법에 의하면, 종래 방법에 비해 간단한 공정으로도 밀도가 높고 재현성이 양호한 (Na,K,Li)NbO₃계 무연 압전 세라믹을 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 한 실시예에 따른 무연 압전 세라믹에서 Bi₂O₃ 첨가량에 따른 밀도의 변화를 나타내는 그래프이다.

도 2는 본 발명의 한 실시예에 따른 무연 압전 세라믹에서 Bi₂O₃ 첨가량에 따른 주사전자현미경 사진이다.

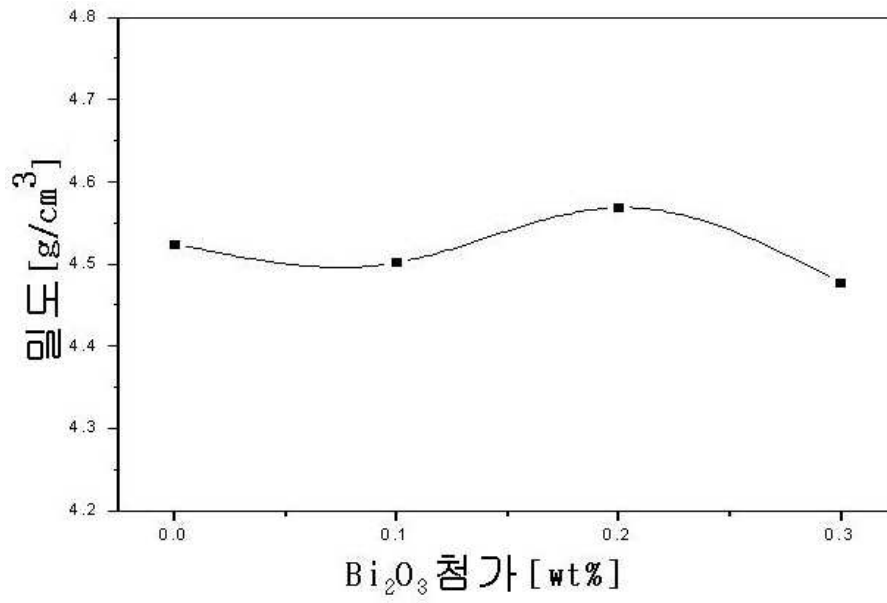
도 3은 본 발명의 한 실시예에 따른 무연 압전 세라믹에서 Bi₂O₃ 첨가량에 따른 X선 회절 분석 결과를 나타내는 그래프이다.

도 4는 본 발명의 한 실시예에 따른 무연 압전 세라믹에서 Bi₂O₃ 첨가량에 따른 전기기계 결합계수(kp) 및 기계적 품질계수(Qm)의 변화를 나타내는 그래프이다.

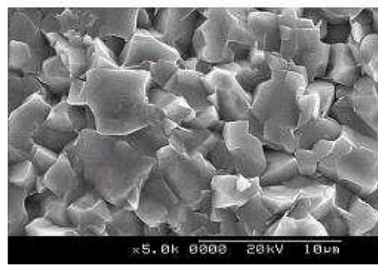
도 5는 본 발명의 한 실시예에 따른 무연 압전 세라믹에서 Bi₂O₃ 첨가량에 따른 압전상수(d₃₃)의 변화를 나타내는 그래프이다.

도면

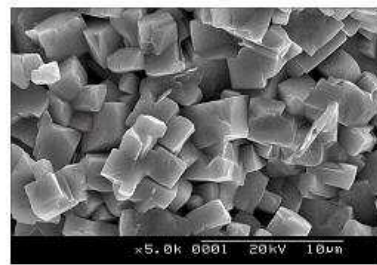
도면1



도면2



(a) Bi₂O₃ 0wt%



(b) Bi₂O₃ 0.1wt%

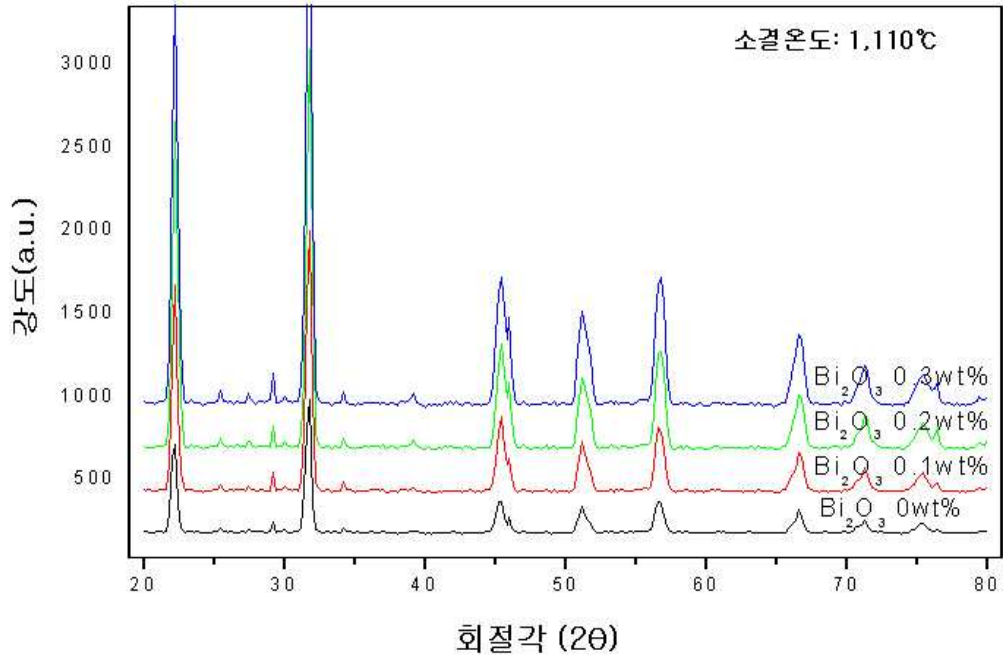


(c) Bi₂O₃ 0.2wt%

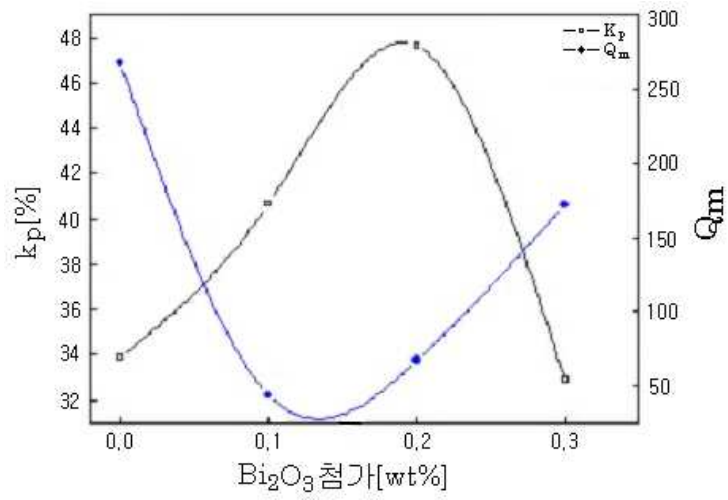


(d) Bi₂O₃ 0.3wt%

도면3



도면4



도면5

