

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2014-0049190 (43) 공개일자 2014년04월25일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) C01G 33/00 (2006.01) B01J 13/00 (2006.01) B82B 1/00 (2006.01) B82B 3/00 (2006.01)		(71) 출원인 이화여자대학교 산학협력단 서울특별시 서대문구 이화여대길 52 (대현동, 이화여자대학교)
(21) 출원번호 10-2012-0114963		(72) 발명자 황성주 서울 마포구 토정로 167, 108동 1301호 (창전동, 서강해모로)
(22) 출원일자 2012년10월16일 심사청구일자 2012년10월16일		박수혜 서울특별시 중구 신당동 퇴계로 90길 74, 레미안신당 하이베르 아파트 112동 1502호
		김수정 인천광역시 남구 학익1동 동진아파트 나동 403호
		(74) 대리인 특허법인엠에이피에스

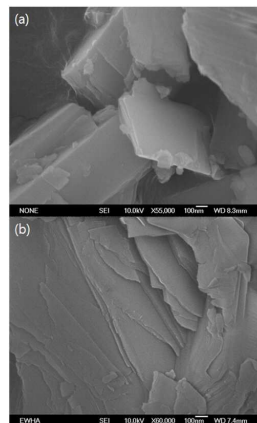
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **층상 니오븀-함유 금속 산화물 나노콜로이드의 제조방법, 상기 방법에 의해 제조된 층상 니오븀 산화물 나노콜로이드 및 상기 니오븀 산화물 나노콜로이드를 이용한 고유전체 박막의 제조방법**

(57) 요약

본원은 층상 니오븀 산화물 나노콜로이드의 제조방법, 상기 방법에 의해 제조된 층상 니오븀 산화물 나노콜로이드 및 상기 니오븀 산화물 나노콜로이드를 이용한 고유전체 박막의 제조방법에 관한 것이다.

대 표 도 - 도2



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	10041232
부처명	지식경제부
연구사업명	소재원천기술개발사업
연구과제명	유전율 400이상을 갖는 유전체 무기 나노시트의 합성기술 및 이를 이용한 MLCC 소자용 고
유전체 박막 제조기술 개발	
기 여 율	1/1
주관기관	이화여자대학교 산학협력단
연구기간	2011.12.01 ~ 2012.11.30

특허청구의 범위

청구항 1

층상 구조의 니오븀-함유 금속 산화물을 산으로 처리하여 상기 금속성분의 일부 또는 전부를 양성자(H^+)로 이온 교환하는 단계;

상기 이온교환된 층상구조의 니오븀-함유 금속 산화물을 알킬암모늄 화합물과 반응시켜 박리화를 수행하여 박리화된 층상 구조의 니오븀-함유 금속 산화물을 제조하는 단계; 및

상기 박리화된 층상 구조의 니오븀-함유 금속 산화물을 원심분리하여 콜로이드액을 분리하는 단계를 포함하는, 층상 니오븀-함유 금속 산화물 나노콜로이드의 제조방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 니오븀-함유 금속 산화물은 티타늄, 알칼리 금속 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 포함하는 것인, 층상 니오븀-함유 금속 산화물 나노콜로이드의 제조방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 산은 HCl , HNO_3 및 H_2SO_4 으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것인, 층상 니오븀-함유 금속 산화물 나노콜로이드의 제조방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 알킬암모늄 화합물은 $R_1R_2R_3R_4N^+ \cdot Z^-$ 로 표시되는 화학식을 포함하며, 상기 R_1 , R_2 , R_3 및 R_4 는 각각 독립적으로 H 또는 C_1 내지 C_{12} 의 알킬기이고 Z 는 OH , F , Cl , Br 또는 I 인 것인, 층상 니오븀-함유 금속 산화물 나노콜로이드의 제조방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 이온교환된 니오븀-함유 금속 산화물 중 이온교환된 양성자의 몰수를 기준으로 상기 알킬암모늄 화합물이 몰비로 0.1 내지 50 범위로 혼합되어 반응을 수행하는 것인, 층상 니오븀-함유 금속 산화물 나노콜로이드의 제조방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 이온교환하는 단계는 2일 내지 10일 동안 수행되고, 상기 박리화는 1일 내지 30일 동안 수행되는 것인, 층상 니오븀-함유 금속 산화물 나노콜로이드의 제조방법.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항의 방법에 의해 제조된, 층상 니오븀-함유 금속 산화물 나노콜로이드.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 층상 니오븀-함유 금속 산화물은 Ti_5NbO_{14} , $Ca_2Nb_3O_{10}$, Ti_2NbO_7 , $Sr_2Nb_3O_{10}$, $Ti_5Nb_{0.5}Ta_{0.5}O_{14}$, 또는 $CaLaNb_2TiO_{10}$ 을 포함하는 것인, 층상 니오븀-함유 금속 산화물 나노콜로이드.

청구항 9

제 7 항에 있어서,

상기 층상 니오븀-함유 금속 산화물은 나노시트 형태인 것인, 층상 니오븀-함유 금속 산화물 나노콜로이드.

청구항 10

기재 상에 제 7 항의 층상 니오븀-함유 금속 산화물 나노콜로이드를 증착시키는 단계를 포함하는, 고유전체 박막의 제조방법.

청구항 11

제 10 항에 있어서,

상기 기재는 실리콘, 유리 또는 석영을 포함하는 것인, 고유전체 박막의 제조방법.

청구항 12

제 10 항에 있어서,

상기 기재는 플렉서블 또는 투명 플렉서블 기재를 포함하는 것인, 고유전체 박막의 제조방법.

청구항 13

제 10 항에 있어서,

상기 증착은 스핀-코팅(Spin-coation), 드롭 캐스팅(Drop casting), 랑뮈르-블로젯(Langmuir-Blogett; LB), 전착(Electroporesis) 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 방법에 의해 수행되는 것인, 고유전체 박막의 제조방법.

청구항 14

제 10 항에 있어서,

증착시키는 단계 후에 박막의 구조를 안정시키기 위하여 열처리하는 단계를 추가 포함하는 것인, 고유전체 박막의 제조방법.

청구항 15

제 10 항의 제조방법에 의해 제조된 고유전체 박막.

명세서

기술분야

[0001] 본원은 층상 니오븀 산화물 나노콜로이드의 제조방법, 상기 방법에 의해 제조된 층상 니오븀 산화물 나노콜로이드 및 상기 니오븀 산화물 나노콜로이드를 이용한 고유전체 박막의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 유전체란 정전기장을 가할 때 전기편극은 생기지만 직류전류는 생기지 않게 하는 물질로 캐패시터의 전극 사이에 유전체를 삽입할 경우 정전용량의 증가를 기대할 수 있다. 최근 휴대 전화 및 PC등 전자기기의 고기능화 및 소형화로 인해 내재되는 전자 부품수는 증가하고 기기 내부의 공간은 축소되는 영향을 보인다. 그 중 MLCC(Multilayer Ceramic Chip Capacitor)는 다양한 전자기기의 필수 부품으로써 고유전체 소재로 적용이 가능한 기술이다. 그러나 종래의 유전체 박막에서는 소형화 및 고용량화를 위해 막 두께를 200nm이하로 감소시킬 경우, 유전율이 감소하고 콘덴서로서의 작동이 불안정해지는 문제점을 가지고 있다. 이를 보완하기 위해 층상 나노 시트 구조를 갖는 금속산화물을 사용할 경우, 효과적으로 110 결정면으로 배향을 주어 유전특성을 높일 수 있다.

[0003] 기존에 티탄 산화물, 루테튬산 또는 망간 산화물 등의 나노 콜로이드의 합성이 보고되어 있다. 대한민국 공개특허공보 제2004-84824호에는 (a) 산화루테튬과 알칼리금속 화합물을 혼합하고, 얻어진 혼합물을 소성 또는 용융함으로써, 알칼리금속형 층상 루테튬산 화합물을 얻는 공정, (b) 상기 알칼리금속형 층상 루테튬산 화합물을 산성용액속에서 처리하여, 알칼리금속의 적어도 일부를 프로톤으로 교환하여 프로톤형 층상 루테튬산 수화물을 얻는 공정, (c) 상기 프로톤형 층상 루테튬산 수화물에 알킬암모늄 또는 알킬아민을 반응시켜 알킬암모늄-층상 루테튬산 층간화합물을 얻는 공정, 및 (d) 상기 알킬암모늄-층상 루테튬산 층간화합물을 용매와 혼합하여, 1 nm 이하의 두께를 가진 루테튬산 나노시트를 포함하는 콜로이드를 얻는 공정을 포함하는 루테튬산 나노시트의 제조방법이 개시되어 있다. 또한, 대한민국 특허등록 제10-1109991호에는 (S1) 티탄 산화물을 준비하는 단계; (S2) 상기 (S1)단계의 티탄 산화물을 산 처리하여 양성자(H⁺)로 이온교환시키는 단계; (S3) 상기 양성자로 이온교환된 티탄 산화물을 (i) 양이온 처리하여 양성자를 양이온으로 이온교환시키거나 (ii) 아민 화합물을 가하여 양성자에 아민 화합물을 결합시킴으로써 음전하를 가지는 박리된 티탄 산화물을 제조하는 단계; 및 (S4) 상기 (S3)단계의 박리된 티탄 산화물과 전이금속 산화물 또는 전이금속 칼코겐화물을 반응시켜 티탄 산화물과 전이금속 화합물의 하이브리드를 제조하는 단계를 포함하는 가시광 응답성 광촉매 물질의 제조방법이 개시되어 있다. 나아가 대한민국 특허등록 제10-0909412호에서는 i) 화학식 $[A_xCoO_2]$ (상기 화학식 중 A는 알칼리 금속이고, $0.3 \leq x \leq 1$)로 표시되는 층상 구조의 코발트-함유 금속 산화물을 산으로 처리하여 상기 알칼리 금속성분의 일부 또는 전부를 양성자(H⁺)로 이온교환하는 단계; ii) 상기 이온교환된 층상구조의 코발트 산화물을 $R_1R_2R_3R_4N^+ \cdot Z^-$ 의 화학식을 갖는 알킬암모늄 화합물(상기 화학식 중 R_1, R_2, R_3 및 R_4 는 각각 독립적으로 H 또는 C_1 내지 C_{12} 의 알킬기이고 Z 는 OH, F, Cl, Br 및 I로 구성된 군으로부터 선택된 1종 이상)과 반응시켜 이온교환된 반응물의 박리화를 수행하여 박리화된 층상 코발트 산화물을 제조하는 단계 및 iii) 상기 박리화된 층상 코발트 산화물을 원심분리하여 콜로이드액을 분리하는 단계를 포함하는 층상 코발트 산화물 나노콜로이드의 제조방법이 개시되어 있다.

[0004] 그러나, 아직까지 층상구조의 니오븀 산화물에 대하여 박리화를 통한 콜로이드의 합성 및 이를 통한 고유전체 박막 제조 방법은 전혀 알려진 바 없다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 이에, 본원은 박리화 반응을 통해 균일하게 분산되고 우수한 안정성을 갖는 층상 니오븀 산화물 콜로이드 및 그

제조방법을 제공하고자 한다.

[0006] 또한, 본원은 상기 층상 니오븀 산화물 콜로이드를 이용한 고유전체 박막의 제조방법을 제공하고자 한다.

[0007] 그러나, 본원이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 본원의 제 1 측면에 있어서,

[0009] 층상 구조의 니오븀-함유 금속 산화물을 산으로 처리하여 상기 금속성분의 일부 또는 전부를 양성자(H^+)로 이온 교환하는 단계;

[0010] 상기 이온교환된 층상 구조의 니오븀-함유 금속 산화물을 알킬암모늄 화합물과 반응시켜 박리화를 수행하여 박리화된 층상 구조의 니오븀-함유 금속 산화물을 제조하는 단계; 및

[0011] 상기 박리화된 층상 구조의 니오븀-함유 금속 산화물을 원심분리하여 콜로이드액을 분리하는 단계를 포함하는 니오븀-함유 금속 산화물 나노콜로이드의 제조방법이 제공된다.

[0012] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 니오븀-함유 금속 산화물은 티타늄, 알칼리 금속 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0013] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 산은 HCl, HNO_3 및 H_2SO_4 으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0014] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 알킬암모늄 화합물은 $R_1R_2R_3R_4N^+ \cdot Z^-$ 로 표시되는 화학식을 포함하며, 상기 R_1 , R_2 , R_3 및 R_4 는 각각 독립적으로 H 또는 C_{1-12} 의 알킬기이고 Z는 OH, F, Cl, Br 또는 I인 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0015] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 이온교환된 니오븀-함유 금속 산화물 중 이온교환된 양성자의 몰수를 기준으로 상기 알킬암모늄 화합물이 몰비로 약 0.1 내지 약 50 범위로 혼합되어 반응을 수행하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0016] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 이온교환하는 단계는 약 2 일 내지 약 10 일 동안 수행되고, 상기 박리화는 약 1 일 내지 약 30 일 동안 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0017] 본원의 제 2 측면에 있어서, 상기 방법으로 제조된 층상 니오븀-함유 금속 산화물 나노콜로이드가 제공된다.

[0018] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 층상 니오븀-함유 금속 산화물은 Ti_5NbO_{14} , $Ca_2Nb_3O_{10}$, Ti_2NbO_7 , $Sr_2Nb_3O_{10}$, $Ti_5Nb_{0.5}Ta_{0.5}O_{14}$, 또는 $CaLaNb_2TiO_{10}$ 을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0019] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 층상 니오븀-함유 금속 산화물은 나노시트 형태인 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0020] 본원의 제 3 측면에 있어서, 상기 제 2 측면의 층상 니오븀-함유 금속 산화물 나노콜로이드를 기재 상에 증착시키는 단계를 포함하는 고유전체 박막의 제조방법이 제공된다.

[0021] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 기제는 실리콘, 유리 또는 석영을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0022] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 기제는 플렉서블 또는 투명 플렉서블 기재를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0023] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 증착은 스핀-코팅(Spin-coating), 드롭캐스팅(Drop casting), 랑뮈르-블로젯(Langmuir-Blogett; LB), 전착(Electroporesis), 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 방법에 의해 수행될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0024] 본원의 일 구현예에 따르면, 증착시키는 단계 후 박막의 구조를 안정시키기 위하여 열처리하는 단계를 추가 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0025] 본원의 제 4 측면에 있어서, 상기 제 3 측면의 제조방법에 의해 제조된 고유전체 박막이 제공된다.

발명의 효과

[0026] 본원에 의하여 제조된 한 층씩 박리되어 콜로이드화된 니오븀-함유 금속 산화물을 이용하여 기재위에 증착함으로써 ~100nm이하의 두께를 가질 경우에도 유전율의 저하를 거의 나타내지 않으므로, 최근 경량화 소형화 되고 있는 휴대용 전자 및 정보통신 제품용 전원으로 적용가능한 박막 전지용 전극, MLCC등의 소재에 유용하게 사용될 수 있을 것으로 기대된다.

도면의 간단한 설명

[0027] 도 1은 본원의 일 실시예에 따른 니오븀-함유 금속 산화물 콜로이드의 X-선 회절 그래프이다((a) Ti_5NbO_{14} 콜로이드, (b) $Ca_2Nb_3O_{10}$ 콜로이드).

도 2는 본원의 일 실시예에 따른 니오븀-함유 금속 산화물 콜로이드의 전자주사현미경 이미지이다((a) Ti_5NbO_{14} 콜로이드, (b) $Ca_2Nb_3O_{10}$ 콜로이드).

도 3은 본원의 일 실시예에 따른 니오븀-함유 금속 산화물 콜로이드를 육안으로 관찰한 결과이다((a) Ti_5NbO_{14} 콜로이드 사진, (b) Ti_5NbO_{14} 콜로이드의 틸들현상, (c) $Ca_2Nb_3O_{10}$ 콜로이드 사진 및 틸들현상).

도 4는 본원의 일 실시예에 따른 니오븀-함유 금속 산화물 콜로이드의 자외선-가시선 분광 스펙트럼이다((a) Ti_5NbO_{14} 콜로이드, (b) $Ca_2Nb_3O_{10}$ 콜로이드).

도 5는 본원의 일 실시예에 따른 니오븀-함유 금속 산화물 콜로이드의 투과전자현미경 이미지이다((a) Ti_5NbO_{14} 콜로이드, (b) $Ca_2Nb_3O_{10}$ 콜로이드).

도 6은 본원의 일 실시예에 따른 니오븀-함유 금속 산화물 콜로이드의 원자 힘 현미경 이미지이다.

도 7은 본원의 일 실시예에 따른 니오븀-함유 금속 산화물 콜로이드가 기재 위에 증착된 나노시트 박막의 주사전자현미경 이미지이다((a) 측면에서 관찰, (b) 상부에서 관찰).

도 8은 본원의 일 실시예에 따른 니오븀-함유 금속 산화물 콜로이드가 기재 위에 증착된 나노시트 박막의 에너지 분산 X-선 분광학(EDS) 이미지이다.

도 9는 본원의 일 실험예에 따른 니오븀-함유 금속 산화물 콜로이드가 기재 위에 증착된 나노시트 박막의 (a) 유전율 및 (b) $\tan\delta$ 값을 나타낸 그래프이다.

도 10은 본원의 일 실험예에 따른 니오븀-함유 금속 산화물 콜로이드가 기재 위에 증착된 나노시트 박막의 유전율 및 $\tan\delta$ 값을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0028] 아래에서는 첨부한 도면을 참조하여 본원이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 실시예를 상세히 설명한다. 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본원을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.

[0029] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 "연결"되어 있다고 할 때, 이는 "직접적으로 연결"되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 소자를 사이에 두고 "전기적으로 연결"되어 있는 경우도 포함한다.

[0030] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 상에 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.

[0031] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함" 한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다. 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 "약", "실질적으로" 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다. 본원 명세서

전체에서 사용되는 정도의 용어 "~(하는) 단계" 또는 "~의 단계"는 "~를 위한 단계"를 의미하지 않는다.

- [0032] 본원 명세서 전체에서, 마쿠시 형식의 표현에 포함된 이들의 조합(들)의 용어는 마쿠시 형식의 표현에 기재된 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 혼합 또는 조합을 의미하는 것으로서, 상기 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 의미한다.
- [0033] 이하, 본원에 대하여 도면을 참조하여 구현예와 실시예를 이용하여 구체적으로 설명한다. 그러나, 본원에 이러한 구현예와 실시예에 제한되는 것은 아니다.
- [0034] 본 발명의 층상 니오븀-함유 금속 산화물 나노콜로이드의 제조방법은 층상 구조의 니오븀-함유 금속 산화물을 산으로 처리하여 상기 금속성분의 일부 또는 전부를 양성자(H^+)로 이온교환하는 단계를 포함한다.
- [0035] 상기 층상구조의 니오븀-함유 금속산화물은 일반적으로 알려진 고상합성법(Solid-State Reaction)을 사용하여 제조할 수 있다. 구체적으로, 상기 고상합성법은 알칼리금속탄산염, 산화니오븀, 또한 니오븀 산화물에 티타늄이 함유되어 있는 경우에는 선택적으로 이산화티탄을 혼합하고, 얻어진 혼합물을 불활성 분위기 속에서, 약 900 °C 내지 약 1200°C의 온도로 가열처리하는 방법이다.
- [0036] 또한, 상기 이온교환에 사용하는 산은 일반적으로 이온교환에 충분한 정도의 산세기를 갖는 것이면 되고 이에 제한되는 것은 아니다. 다만, 경제성이나 반응성 등을 고려할 때, 상기 산은 HCl, HNO₃ 및 H₂SO₄으로 구성된 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있으나, 이제 제한되는 것은 아니다. 상기 이온교환 반응은 상기 산의 존재 하에서 약 6시간 이상 수행할 수 있으며, 예를 들면, 약 1 일 이상, 약 2 일 이상, 약 3 일 이상, 약 4 일 이상, 약 5 일 이상, 약 6 일 이상, 약 7 일 이상, 약 8 일 이상, 약 9 일 내지 약 10 일 동안 수행할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 또한, 매일 또는 매 6시간마다 산용액을 교체하며 수행할 수 있고, 산용액을 갈아줄 때 마다 초음파처리를 함께 수행할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 한편, 반응이 실온에서 이루어지므로 반응에 따른 제약이 없으므로 손쉽게 반응을 할 수 있다. 상기 이온교환 반응 후 상기 이온교환된 층상구조의 니오븀 산화물은 $[A_{j-k}H_kNb_yO_z \cdot mH_2O]$ (상기 화학식 중 $0 \leq j \leq x$, $0 \leq k \leq j$ 이고 $0 \leq m \leq 10$)의 화학식으로 표현될 수 있다. 이온교환 반응 후 상기 알칼리금속 성분과 이온교환된 양성자의 몰수의 합은 반응 전 티타늄 또는 알칼리금속 성분의 몰수보다 일반적으로 적어지게 되는데, 이는 이온교환 반응시 사용되는 산의 영향으로 니오븀 성분 중 일부가 산화되기 때문이다.
- [0037] 본 발명의 층상 니오븀 나노콜로이드 제조방법은 상기 이온교환 후 상기 이온교환된 층상구조의 니오븀-함유 금속 산화물을 $R_1R_2R_3R_4N^+ \cdot Z^-$ 의 화학식을 갖는 알킬암모늄 화합물(상기 화학식 중 R_1 , R_2 , R_3 및 R_4 는 각각 독립적으로 H 또는 C_1 내지 C_{12} 의 알킬기이고 Z 는 OH, F, Cl, Br 및 I로 구성된 군으로부터 선택된 1종 이상)과 반응시켜 산처리된 반응물의 박리화를 수행하여 박리화된 층상 니오븀 산화물을 제조하는 단계를 포함한다. 본 발명에 적용가능한 알킬암모늄은 특별히 제한되는 것은 아니며 층간에 삽입될 수 있고, 층간 양이온과 이온교환 가능하며, 층간 결합력을 약하게 하여 한 층씩 층을 떨어지게 할 만큼 충분한 분자 크기를 갖는 것이면 어느 것이나 사용가능하며, 일 예로는 $R_1R_2R_3R_4N^+ \cdot Z^-$ 의 화학식(상기 화학식 중 R_1 , R_2 , R_3 및 R_4 는 각각 독립적으로 H 또는 C_1 내지 C_{12} 의 알킬기이고 Z 는 OH, F, Cl, Br 및 I로 구성된 군으로부터 선택된 1종 이상)으로 표현되는 알킬암모늄 화합물일 수 있고, 예컨대, R_1 , R_2 , R_3 및 R_4 는 각각 독립적으로 H 또는 C_1 내지 C_6 의 알킬기이고 Z 는 OH, Cl 또는 Br인 것일 수 있고, 상기 R_1 , R_2 , R_3 및 R_4 는 모두 H 또는 C_1 내지 C_6 의 알킬기인 것일 수도 있고, 테트라부틸암모늄 하이드록사이드(Tetrabutylammonium hydroxide), 테트라프로필암모늄 하이드록사이드(Tetrapropylammonium hydroxide), 테트라에틸암모늄 하이드록사이드(Tetraethylammonium hydroxide), 테트라메틸암모늄 하이드록사이드(Tetramethylammonium hydroxide), 테트라부틸암모늄 브로마이드(Tetrabutylammonium bromide), 테트라프로필암모늄 브로마이드(Tetrapropylammonium bromide), 테트라에틸암모늄 브로마이드(Tetraethylammonium bromide), 테트라메틸암모늄 브로마이드(Tetramethylammonium bromide), 테트라부틸암모늄 클로라이드(Tetrabutylammonium chloride), 테트라프로필암모늄 클로라이드(Tetrapropylammonium chloride), 테트라에틸암모늄 클로라이드(Tetraethylammonium chloride) 및 테트라메틸암모늄 클로라이드(Tetramethylammonium chloride)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것일 수 있으나,

이에 제한되는 것은 아니다.

- [0038] 또한, 상기 박리화 반응은 이온교환된 니오븀 산화물과 큰 이온크기를 갖는 알킬암모늄 화합물을 실온에서 유기 화합물과의 몰비를 조절하여 반응을 약 1 일 내지 약 30 일 간, 예컨대 약 3 일 내지 약 30 일, 약 5 일 내지 약 30 일, 약 2 일 내지 약 20 일, 약 2 일 내지 약 15 일, 약 2 일 내지 약 10 일, 약 3 일 내지 약 10 일, 약 5 일 내지 약 8 일 간 유지할 수 있도록 하나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 박리화 단계에 있어서 상기 이온교환된 니오븀 산화물과 알킬암모늄 화합물 중 이온교환된 양성자의 몰수(즉, H_2 의 몰수)를 기준으로 상기 알킬암모늄 화합물이 몰비로 약 0.1 내지 약 50 범위일 수 있고, 예를 들어, 약 0.1 내지 약 40, 약 0.1 내지 약 30, 약 0.1 내지 약 20, 약 0.1 내지 약 10, 약 0.3 내지 약 50, 약 0.3 내지 약 40, 약 0.3 내지 약 30, 약 0.3 내지 약 20, 약 0.3 내지 약 10, 약 0.3 내지 약 5 범위일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 또한, 상기 이온교환 반응 후에는 반응물의 분리, 세척 및 건조를 추가로 수행할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0039] 또한, 본 발명의 층상 니오븀-함유 금속 산화물 나노콜로이드 제조방법은 상기 박리화 단계 후 상기 박리화된 층상 니오븀-함유 금속 산화물을 원심분리하여 콜로이드액을 분리하는 단계를 포함한다. 상기 원심분리는 박리화 반응 완료 후 벌크상의 층상구조 화합물(미반응된 니오븀-함유 금속산화물 및 박리화되지 않은 니오븀 산화물)과 나노콜로이드 용액의 분리를 위해 수행되는 것으로, 적당한 조건의 원심분리를 수행한 후 상등액을 취하면 된다. 상기 원심분리는 약 12000 rpm에서 약 15 분 정도 수행할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0040] 상기에 따라 제조된 니오븀 산화물 콜로이드는 X-선 회절 분석, 주사전자현미경, 틸들 현상, 자외선-가시선 분광 스펙트럼, 투과전자현미경, 원자 힘 현미경 등으로 관찰한 결과, 층상 구조의 수백 나노미터 크기의 박리화된 나노시트의 형태가 용매 내에 균일하게 분산되어 있음을 확인하였다.
- [0041] 또한, 본원은 상기 방법에 의해 제조된 층상 니오븀 산화물 나노콜로이드를 이용한 고유전체 박막의 제조방법을 제공한다.
- [0042] 상기 고유전체 박막의 제조방법은 기재 상에 상기 층상 니오븀 산화물 나노콜로이드를 증착시키는 단계를 포함한다.
- [0043] 상기 기재는 일반적으로 반도체 소자용으로 사용되는 기재로서, 유리(glass), 석영(quartz), Al_2O_3 , SiC, MgO 등의 투명한 무기물 기재, 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET), 폴리스티렌(PS), 폴리이미드(PI), 폴리염화비닐(PVC), 폴리비닐피롤리돈(PVP), 폴리에틸렌(PE) 등의 투명 플렉서블한 유기물 기재 또는 Si, Ge, GaAs, InP, InSb, InAs, AlAs, AlSb, CdTe, ZnTe, ZnS, CdSe, CdSb, GaP 등의 기재를 사용할 수 있다. 소자용 기재로서 PET와 같은 플라스틱 기재를 사용하면 전자 소자를 유연성 있는 소자로 제조할 수 있다.
- [0044] 상기 증착은 당업계에서 통상적으로 사용되는 방법, 예를 들면 스핀-코팅(Spin-coating), 드롭 캐스팅(Drop casting), 랑뮈르-블로젯(Langmuir-Blogett; LB), 전착(Electroporesis)을 이용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 특히, 박막 제조 시간 및 절차를 간단하게 하기 위해서는 전착을 이용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0045] 증착 후에는 박막의 구조를 안정시키기 위하여 열처리를 수행할 수 있으며, 이때 열처리 온도는 약 900 ~ 약 1400℃, 예컨대 약 900 ~ 약 1300℃, 약 900 ~ 약 1200℃, 약 900 ~ 약 1000℃, 약 1000 ~ 약 1400℃, 약 1000 ~ 약 1300℃, 약 1000 ~ 약 1200℃, 약 1000 ~ 약 1100℃, 약 900 ~ 약 1000℃에서 수행될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0046] 본원에 의하여 제조된 한 층씩 박리되어 콜로이드화된 니오븀 산화물은 기재위에 증착하는 경우, ~100 nm 이하의 두께를 가질 경우에도 유전율의 저하를 거의 나타내지 않으므로, 최근 경량화 소형화 되고 있는 휴대용 전자 및 정보통신 제품용 전원으로 적용가능한 박막 전지용 전극, MLCC 등의 소재에 유용하게 사용될 수 있을 것으로 기대된다.

[0047] 이하, 실시예와 도면을 참조하여 구체적으로 설명하도록 한다. 그러나, 본원이 이러한 실시예와 도면에 제한되는 것은 아니다.

[0048] [실시예]

[0049] 실시예 1: $\text{Ti}_5\text{NbO}_{14}$ 콜로이드의 제조

[0050] $\text{Ti}_5\text{NbO}_{14}$ 콜로이드를 K_2CO_3 , Nb_2O_5 , $\text{TiO}_2(\text{anatase})$ 를 이용하여 고상합성 방법을 통해 합성하였다. 구체적으로, K_2CO_3 , Nb_2O_5 , $\text{TiO}_2(\text{anatase})$ 를 각각 6 g, 3.6 g 및 10.80 g 씩 혼합하여 공기 분위기에서 900°C 로 20 시간 동안 열처리하여 $\text{K}_3\text{Ti}_5\text{NbO}_{14}$ 를 합성하였다. 상합성이 끝나고 얻은 생성물은 1 M HCl 수용액 100ml 당 생성물 1 g을 넣고 6 일간 교반하여 양성자화(protonation) 반응을 진행하였다. 산 처리가 끝난 후에 증류수로 씻어내고 건조시킨 $\text{H}_3\text{Ti}_5\text{NbO}_{14}\text{AOH}$ 용액을 이용하였고, 이 때 $\text{TBA}^+ : \text{H}^+$ 는 1 : 1로 계산하여 테트라부틸암모늄 수산화물(TBA OH) 용액 100 ml 당 산 처리한 분말 0.5 g을 넣고 7 일간 교반시키며 반응시킨 후 원심분리하여 상등액을 얻었다.

[0051] 실시예 2: $\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ 콜로이드의 제조

[0052] $\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ 콜로이드는 $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ 을 K_2CO_3 , Nb_2O_5 , CaCO_3 를 이용하여 고상합성 방법을 통해 합성하였다. 구체적으로, K_2CO_3 , Nb_2O_5 , CaCO_3 를 각각 1.0448 g, 5.9689 g 및 2.9967 g 씩 혼합하여 공기 분위기에서 1200°C 로 12 시간 동안 열처리하여 반응시켰다. 상합성이 끝나고 얻은 생성물은 5 M HNO_3 수용액 100 ml 당 생성물 0.5 g을 넣고 3 일간 교반시키며 반응함으로써 양성자화 반응을 진행했다. 산처리가 끝난 후에 증류수로 씻어내고 건조시킨 $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ 시료를 박리하여 나노시트 콜로이드로 만들기 위해 테트라부틸암모늄 수산화물(TBAOH) 용액을 이용하여 층간삽입(intercalation) 반응을 진행하였다. 이 때 $\text{TBA}^+ : \text{H}^+$ 는 1 : 1로 계산하여 TBA OH 용액 100 ml 당 산 처리한 생성물 0.5 g을 넣고 7 일간 교반시키며 반응시킨 후 원심분리하여 상등액을 얻었다.

[0053] <분석>

[0054] (1) X-선 회절(XRD) 그래프 분석

[0055] 제조된 실시예 1 및 2의 콜로이드 용액을 기준에 보고된 XRD 그래프와 비교하여 도 1에 나타내었다.

[0056] 구체적으로 도 1의 (a)는 $\text{K}_3\text{Ti}_5\text{NbO}_{14}$, $\text{H}_3\text{Ti}_5\text{NbO}_{14}$, $\text{Ti}_5\text{NbO}_{14}$ (동결건조) 및 $\text{Ti}_5\text{NbO}_{14}$ 콜로이드의 X-ray diffraction(XRD) 그래프이다. 이를 기준에 보고된 XRD 그래프와 비교해보았을 때 열처리를 통하여 물질이 잘 합성되었음을 알 수 있다. 또한 일정한 간격으로 (2n00)피크가 나타나는 것으로 보아 합성한 물질이 층상 구조를 가지고 있음을 확인하였다. 도 1(b)도 마찬가지로의 방식으로 기준에 보고된 XRD 패턴과 비교하여 합성 물질이 $\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ 임을 확인하였고, (002n)피크가 일정한 간격에서 나타나는 것으로 보아 층상구조를 가지고 있음을 알 수 있다.

[0057] (2) 주사전자현미경(SEM) 관찰

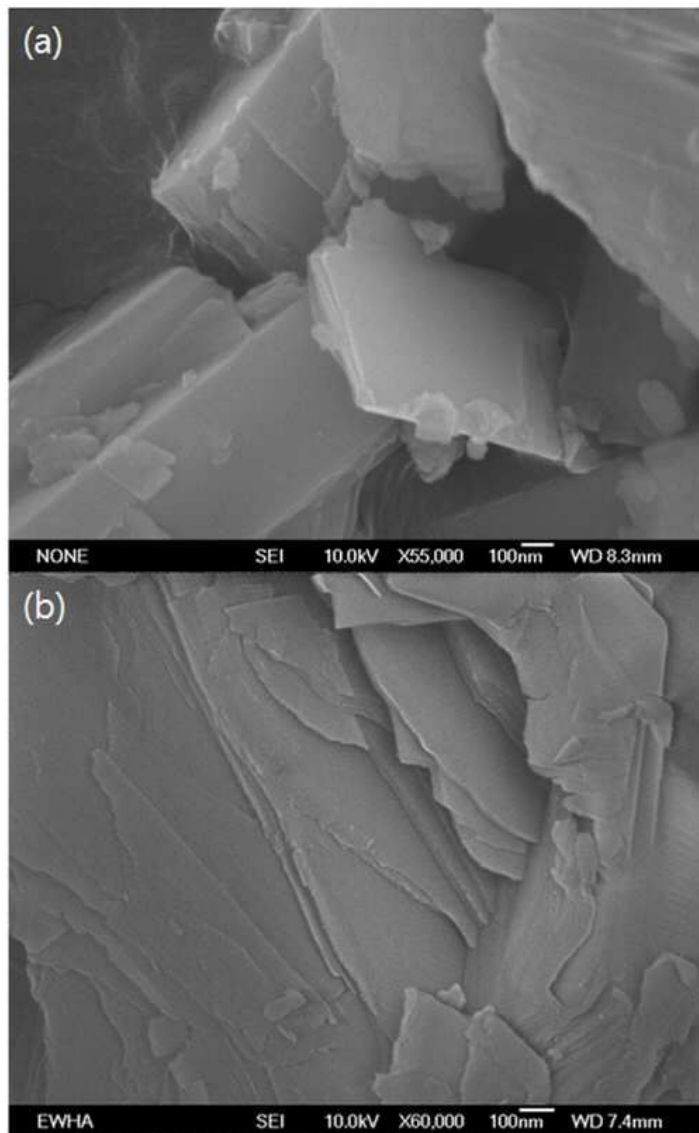
[0058] 제조된 실시예 1 및 2의 콜로이드 용액을 주사전자 현미경으로 관찰하여 도 2에 나타내었다. 도 2의 (a)는 $\text{K}_3\text{Ti}_5\text{NbO}_{14}$ 의 주사전자 현미경 사진이고, (b)는 $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ 의 주사전자 현미경 사진이다. 도 2에 나타낸 바와 같이, 제조된 $\text{K}_3\text{Ti}_5\text{NbO}_{14}$ 및 $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ 물질은 시트 형태의 층상구조임을 확인하였다.

[0059] (3) 틸들현상 관찰

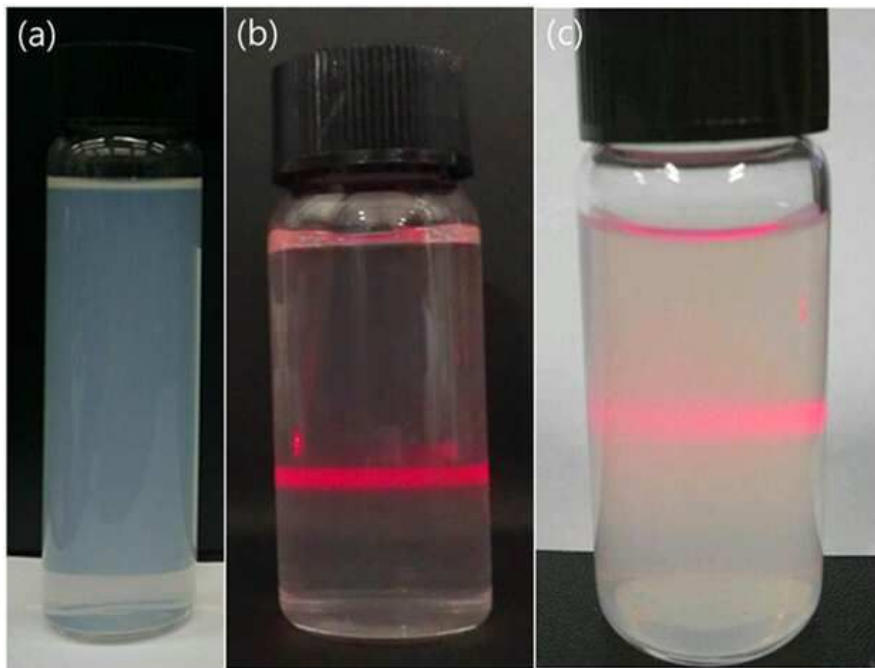
- [0060] 제조된 실시예 1 및 2의 콜로이드 용액을 욕안으로 관찰하여 도 3에 나타내었다.
- [0061] 도 3의 (a)는 Ti_5NbO_{14} 콜로이드의 사진이고 (b)는 (a) 콜로이드를 묽혀 틴들현상을 관찰한 사진이며, (c)는 $Ca_2Nb_3O_{10}$ 콜로이드 및 틴들현상을 관찰한 사진이다. 도 3의 (a)-(c)에 나타난 바와 같이, 콜로이드 액체의 농도가 일정함으로써 제조된 Ti_5NbO_{14} 콜로이드 및 $Ca_2Nb_3O_{10}$ 콜로이드는 용매 내에 잘 분산되어 있음을 알 수 있다.
- [0062] (4) 자외선-가시광 분광 스펙트럼 분석
- [0063] 또한, 실시예 1 및 2의 콜로이드 용액의 자외선-가시광 분광 스펙트럼을 분석하여 도 4에 나타내었다.
- [0064] 도 4의 (a)는 Ti_5NbO_{14} 콜로이드의 자외선-가시광 분광 스펙트럼이고, (b)는 $Ca_2Nb_3O_{10}$ 콜로이드의 자외선-가시광 분광 스펙트럼이다. 도 4에 나타난 바와 같이, 농도가 진해짐에 따라 흡수하는 빛의 양은 점점 증가하지만 최대 흡수 봉우리는 260nm와 270nm로 항상 일정하므로 콜로이드가 잘 만들어졌음을 알 수 있다.
- [0065] (5) 투과전자현미경 관찰
- [0066] 나아가, 실시예 1의 콜로이드 용액의 투과전자현미경(TEM)을 관찰한 사진을 도 5에 나타내었다.
- [0067] 도 5에 나타난 바와 같이, 제조된 Ti_5NbO_{14} 콜로이드는 박리화 된 나노시트로 구성되어 있음을 확인할 수 있다. 박리화된 나노시트는 한 쪽이 약간 긴 직사각형의 형태를 띠고 있으며, 나노시트의 결정입도는 수백나노미터 정도의 크기를 가짐을 알 수 있다.
- [0068] (4) 원자 힘 현미경 관찰
- [0069] 또한, 실시예 1의 콜로이드 용액의 원자 힘 현미경을 관찰한 사진을 도 6에 나타내었다.
- [0070] 도 6에 나타난 바와 같이, 상기 콜로이드 입자는 한쪽이 더 긴 직사각형 모양의 나노시트이며, 상기 나노시트의 두께는 1.1 nm으로써 날장으로 박리가 되었음을 알 수 있다.
- [0071] **실시예 3: Ti_5NbO_{14} 나노시트 유전체 박막 제조**
- [0072] 단계 1: Ti_5NbO_{14} 나노시트 콜로이드 용액의 제조
- [0073] 실시예 1의 방법과 동일한 방법으로 Ti_5NbO_{14} 나노시트 콜로이드 용액을 제조하였다.
- [0074] 단계 2: 기재 위에 증착
- [0075] 기재로는 실리콘 기재위에 백금 코팅한 것을 사용하고 상대 전극으로 Pt 메쉬(mesh)를 사용하였다. 이후, 상기 단계 1에서 제조된 Ti_5NbO_{14} 나노시트 콜로이드 용액을 에탄올과 1:4 비율로 혼합한 용액을 전착(electrospinning) 방법을 통하여 다양한 인가전압과 전압 유지 시간 등을 조절하면서 박막을 제조하였다. 만들어진 박막은 건조 후 UV 조사로 TBA를 없애주고, 박막의 구조를 안정시키기기 위해 120℃에서 열처리를 하여 기재 위에 Ti_5NbO_{14} 나노시트 유전체 박막을 증착시켰다.
- [0076] **실시예 4: $Ca_2Nb_3O_{10}$ 나노시트 유전체 박막 제조**
- [0077] 단계 1: $Ca_2Nb_3O_{10}$ 나노시트 콜로이드 용액의 제조

- [0078] 실시예 2의 방법과 동일한 방법으로 $\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ 나노시트 콜로이드 용액을 제조하였다.
- [0079] 단계 2: 기재 위에 증착
- [0080] 상기 단계 1에서 제조된 $\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ 콜로이드는 에탄올과 1: 2의 비율로 혼합한 용액을 전착하는 것을 제외하고는 상기 실시예 3과 동일한 방법으로 수행하여 기재 위에 $\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ 나노시트 유전체 박막을 증착시켰다.
- [0081] <분석>
- [0082] 도 7의 (a)는 백금 코팅된 실리콘 기재 위에 증착된 $\text{Ti}_5\text{NbO}_{14}$ 나노시트의 모습을 측면에서 관찰한 SEM 이미지이다. 기재와 증착된 나노시트와의 차이가 명확하므로 기재 위에 나노시트가 증착되었음을 알 수 있고, 결이 생긴 것을 관찰할 수 있으므로 나노시트가 층을 이루며 잘 증착되었음을 알 수 있다. (b) 이미지는 박막의 상부에서 본 이미지인데, 나노시트가 고르게 잘 깔려있음을 알 수 있다.
- [0083] 도 8은 전착한 나노시트를 일부 긁어내고 라인 에너지 분산 X-선 분광학(EDS)을 측정한 이미지이다. Ti 원소를 기준으로 했을 때, 나노시트를 긁어낸 가운데 부분은 Ti의 양이 적고, 박막이 남아있는 가장자리 부분은 Ti 원소의 양이 많은 것으로 그 대비가 명확하여 증착이 잘 되었다는 증거가 될 수 있다. 시트를 긁어내어 기제가 드러난 가운데 부분에 Ti 원소가 존재하는 이유는 실리콘 기재에 백금을 안정하게 코팅하기 위해 Ti를 50nm가량 코팅한 후 백금을 코팅하기 때문이다.
- [0084] 실험예 : 박막의 유전율 측정
- [0085] 백금 코팅된 실리콘 기재 위에 증착된 $\text{Ti}_5\text{NbO}_{14}$ 나노시트를 전착 방식으로 증착하여, 증착된 박막의 유전율을 측정하여 도 9에 나타내었다.
- [0086] 도 9는 백금 코팅된 실리콘 기재 위에 전착 방식으로 증착한 $\text{Ti}_5\text{NbO}_{14}$ 박막의 (a) 유전율 및 (b) $\text{loss}(\tan)$ 값이다. 이 때 박막의 두께는 143nm로, 200 nm 이하의 박막이 증착되었음을 알 수 있으며, 유전율에 있어서, 유전율 값은 저주파수에서는 200 이상의 높은 값을 가지고, 고주파수로 갈수록 낮아지지만 기존에 알려진 벌크한 물질 보다는 높은 값을 유지하는 것을 볼 수 있다. 도 10은 $\text{K}_3\text{Ti}_5\text{NbO}_{14}$ 시료의 유전율 및 $\text{loss}(\tan)$ 값이다. 이 그래프에서 bulk한 시료의 유전율이 고 주파수로 갈수록 매우 떨어지는 것을 확인할 수 있다. 이 때 $\text{loss}(\tan)$ data의 y 값은 %단위로, 박막상태가 loss값이 높는데, 이는 bulk시료를 1050℃에서 열처리하여 layer간에 빈 공간을 없애주었기 때문이다.
- [0087] 전술한 본원의 설명은 예시를 위한 것이며, 본원이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본원의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수 있다.
- [0088] 본원의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본원의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

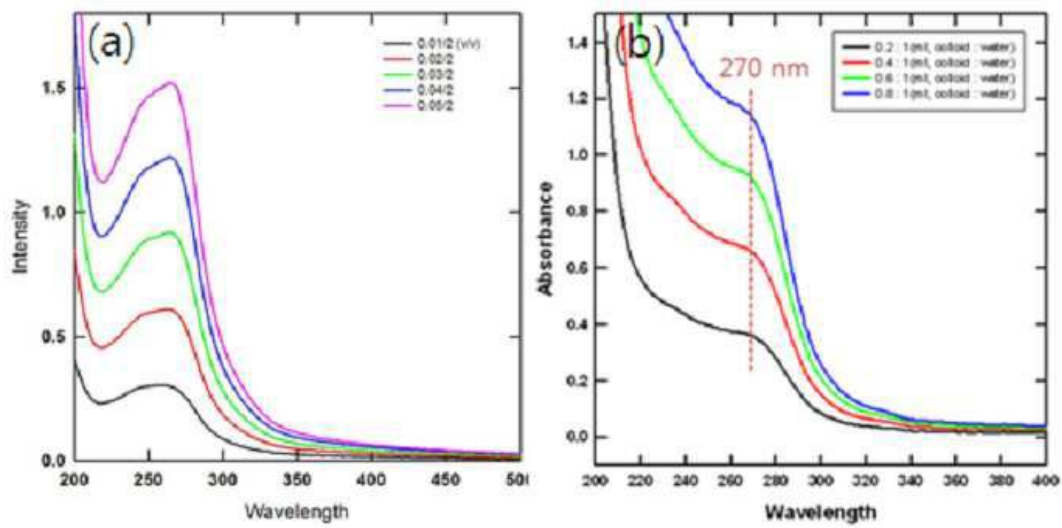
도면2



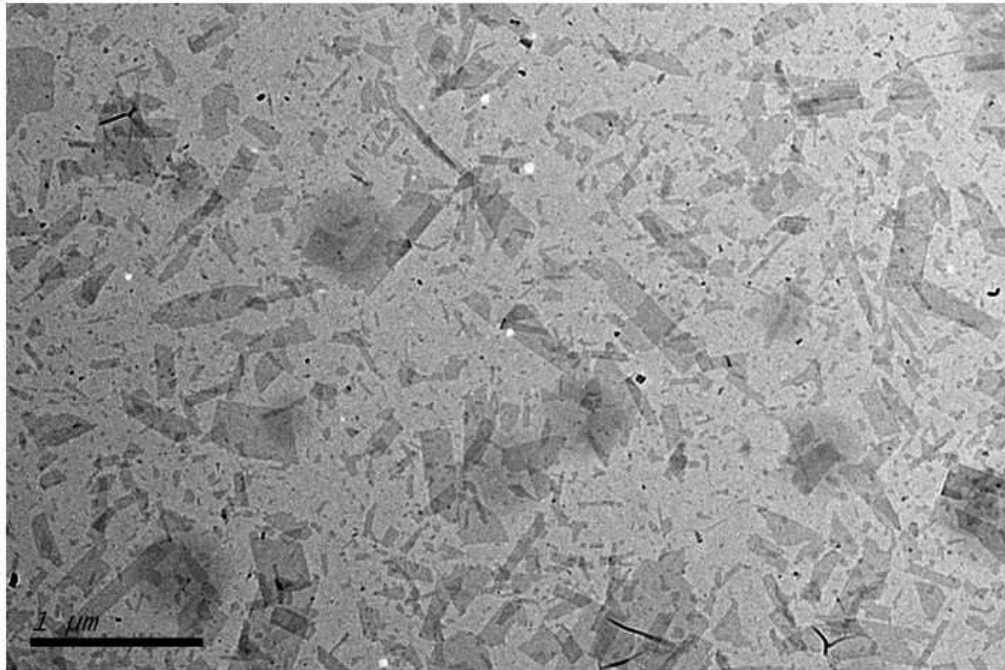
도면3



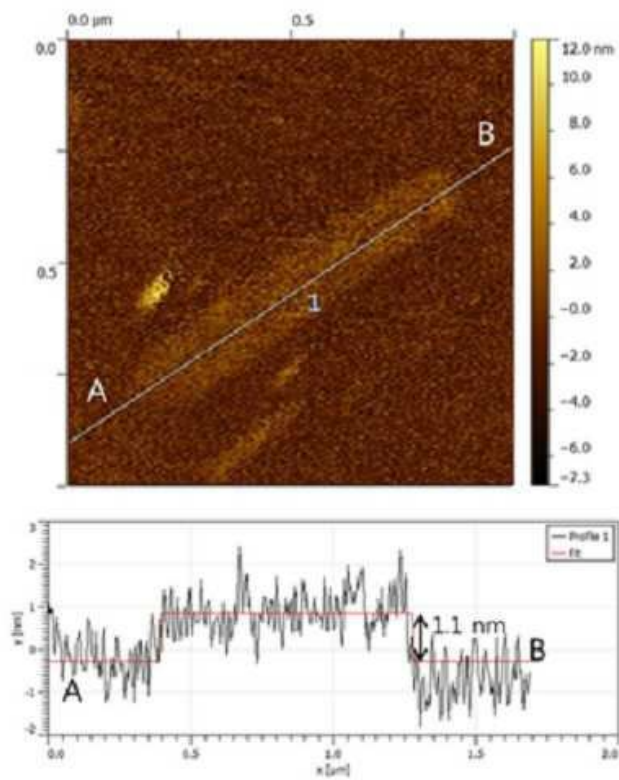
도면4



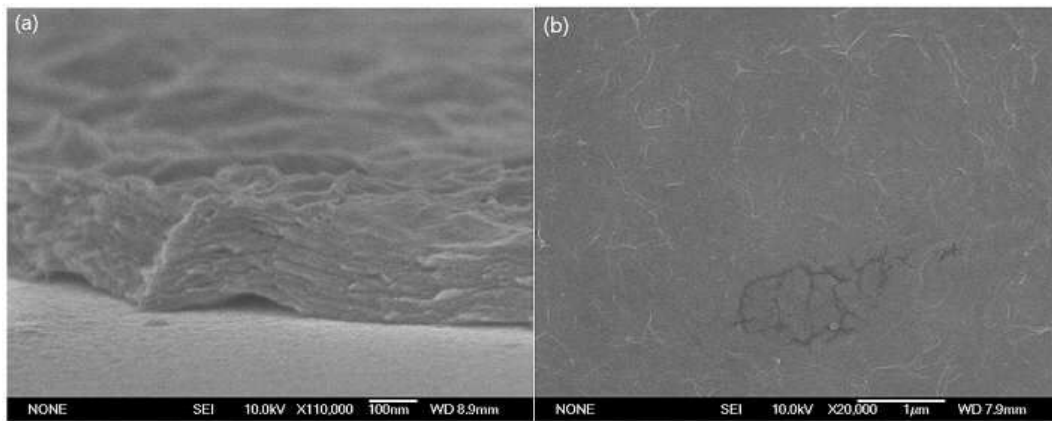
도면5



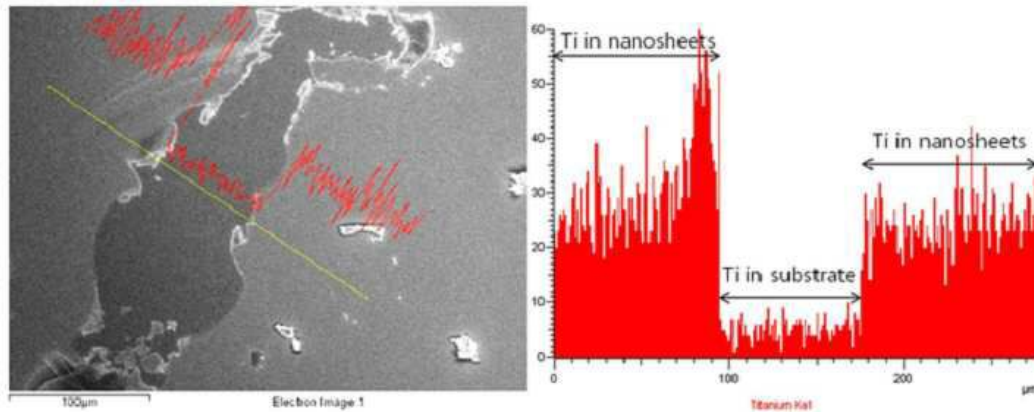
도면6



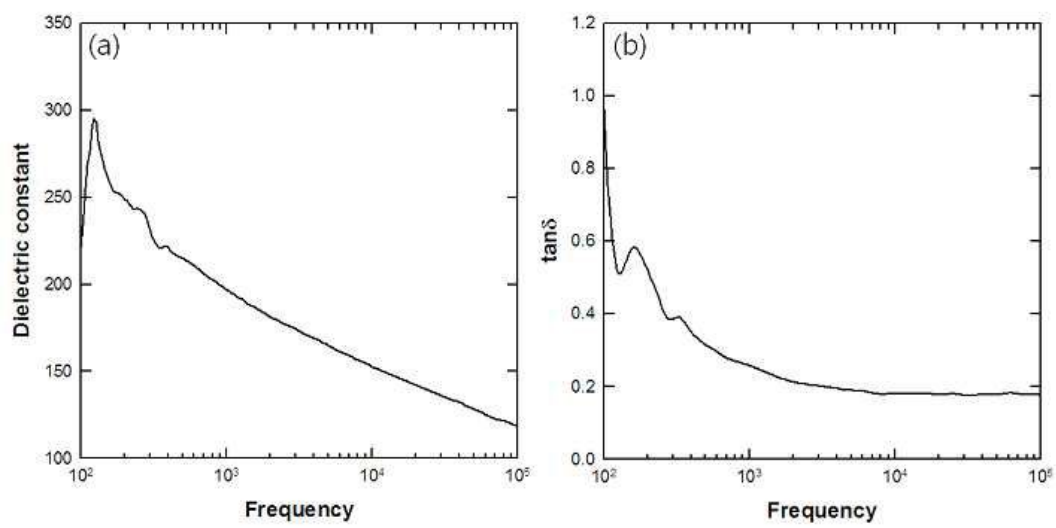
도면7



도면8



도면9



도면10

