



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0100138
(43) 공개일자 2013년09월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 101/12 (2006.01) *C08K 3/10* (2006.01)
C08L 83/00 (2006.01) *C08L 63/00* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-7007115
(22) 출원일자(국제) 2011년08월10일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2013년03월21일
(86) 국제출원번호 PCT/US2011/047274
(87) 국제공개번호 WO 2012/027109
국제공개일자 2012년03월01일
(30) 우선권주장
12/869,129 2010년08월26일 미국(US)

(71) 출원인
쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 컴파니
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박
스 33427 쓰리엠 센터
(72) 발명자
고쉬 디판카르
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오
피스 박스 33427 쓰리엠 센터
부드 켄튼 디
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오
피스 박스 33427 쓰리엠 센터
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김영, 양영준

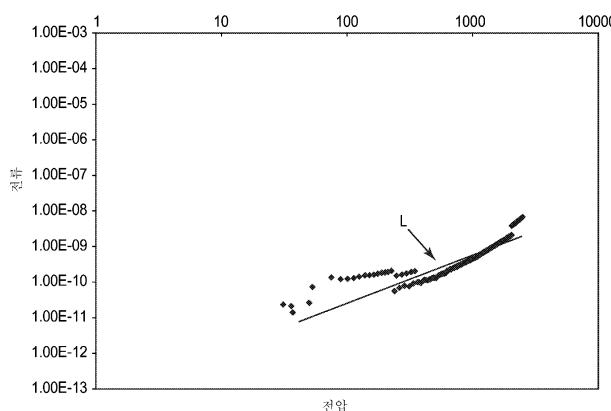
전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 비선형 전류-전압 특성을 갖는 조성물

(57) 요 약

베리스터 특성을 가지며 전기 응력 제어 장치 및 서지 방지기 장치에 사용하기에 적합한 조성물 및 재료가 제공된다. 본 조성물 및 재료는 중합체 재료 및 하소된 티탄산칼슘구리 충전제 재료를 포함하며, 가역적 비선형 전류-전압 특성을 갖는다.

대 표 도 - 도1



(72) 발명자

소마시리 나나야카라 엘 디

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오
피스 박스 33427 쓰리엠 센터

지양 계

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오
피스 박스 33427 쓰리엠 센터

기보트 브래들리 엘

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오
피스 박스 33427 쓰리엠 센터

특허청구의 범위

청구항 1

중합체 재료; 및

하소된 티탄산칼슘구리 충전제 재료를 포함하며,

가역적 비선형 전류-전압 특성을 갖는 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 하소된 티탄산칼슘구리 충전제 재료는 비소결된 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, 하소된 티탄산칼슘구리 충전제 재료는 비도핑된 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, 유전 상수가 약 10 내지 약 40인 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서, 약 25 vol% 내지 약 45 vol%의 충전제 재료를 포함하는 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서, 티탄산칼슘구리 충전제는 약 1100°C에서 하소된 조성물.

청구항 7

제1항에 있어서, 유전 상수가 1 kHz의 주파수에서 약 20°C 내지 약 200°C의 온도 범위에 걸쳐 15% 미만으로 변하는 조성물.

청구항 8

제1항에 있어서, 실온에서 1 kHz의 주파수에서 손실 탄젠트(loss tangent)가 약 0.02 이하인 조성물.

청구항 9

제1항에 있어서, 비선형 계수(α)가 약 100 초파인 조성물.

청구항 10

제1항에 있어서, 중합체 재료는 실리콘, 에폭시, EPDM, 우레탄, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 조성물.

청구항 11

제1항의 조성물을 포함하는 물품.

청구항 12

제11항에 있어서, 서지 방지기(surge arrestor)인 물품.

청구항 13

제11항에 있어서, 전기 응력 제어 물품인 물품.

청구항 14

제13항에 있어서, 유전 상수가 약 10 내지 약 40인 물품.

청구항 15

제13항에 있어서, 유전 상수 값이 약 25인 물품.

청구항 16

제11항에 있어서, 고전압 케이블 스플라이스(splice)인 물품.

청구항 17

제11항에 있어서, 고전압 종단접속기(termination)인 물품.

청구항 18

약 1100°C 이상에서 하소시킨 티탄산칼슘구리 입자를 제공하는 단계,

입자를 중합체 재료와 배합하여 조성물을 형성하는 단계, 및

조성물을 물품으로 성형하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 19

제18항에 있어서, 물품은 서지 방지기인 방법.

청구항 20

제18항에 있어서, 물품은 전기 응력 제어 물품인 방법.

명세서

기술분야

- [0001] 본 발명은 비선형 전류-전압 특성을 갖는 조성물 및 그로부터 제조된 물품에 관한 것이다.
- 배경기술**
- [0002] 배리스터(varistor), 즉 전압 의존형 레지스터(resistor)는 당해 소자를 통해 흐르는 전류 또는 이를 가로지르는 전압에 따라 가변적인 임피던스를 나타낸다. 배리스터 재료의 특성은 배리스터 재료를 전기 응력 제어 장치 및 서지 방지기(surge arrester) 장치, 즉 서지 보호 장치와 같은 용도에 유리하게 만든다.
- [0003] 전기 응력 제어 장치는, 예를 들어 차폐형 전력 케이블이 종단접속되거나 연결될 때, 전기 응력을 억제 및 관리하는 데 사용된다. 절연 차폐물이 케이블로부터 제거되면, 전계는 컷백 지점(cutback point)에 집중되어 높은 전기 응력을 야기한다. 전기 응력 제어는 종단접속기 또는 연결 케이블의 그러한 응용에 필요하다.
- [0004] 서지 보호 장치는 다양한 효과에 의해 야기되는 정전기 방전 또는 번개와 같은 전자기 효과에 의해 발생되는 서지로부터 보호한다. 그렇기 때문에, 서지 보호 장치는 작동 장비에 대해 외부에 있는 간선 공급부 상의 외란 또는 내부에서 발생된 과전압에 대항하기 위하여 간선 입력부에 적용될 수 있다. 서지 보호기는 부하에 대한 손상을 방지하기 위하여 필터링에 의해 과도 전류를 감소시키거나 과도 전류를 우회시킬 수 있다.
- 발명의 내용**
- [0005] 본 발명의 일 태양은 중합체 재료; 및 하소된 티탄산칼슘구리 충전제 재료를 포함하는 조성물을 제공하며, 여기서 조성물은 가역적 비선형 전류-전압 특성을 갖는다. 본 조성물은 전기 응력 제어 장치 및 서지 방지기 장치에 사용하기에 적합한 재료로 만들어질 수 있다.
- [0006] 본 발명의 다른 태양은 약 1100°C 이상에서 하소시킨 티탄산칼슘구리 입자를 제공하는 단계, 입자를 중합체 재료와 배합하여 조성물을 형성하는 단계, 및 조성물을 물품으로 성형하는 단계를 포함하는 방법을 제공한다.
- [0007] 본 발명에 사용될 때,
- [0008] "가역적 비선형 전류-전압 특성"은 비가역적 과괴 전계보다 낮은 전계에서의 조성물의 전류-전압(I-V) 거동을

말한다. 전류-전압 거동은 때때로 전도도 대 전계 거동으로도 칭해진다.

- [0009] 본 발명의 적어도 하나의 실시 형태의 이점은, 본 발명이 높은 유전 상수 및 비선형 전류 전압 특성 둘 모두를 갖는 종합체 조성물 및 재료를 제공한다는 것이다.
- [0010] 본 발명의 적어도 하나의 실시 형태의 다른 이점은, 배리스터 조성물의 높은 비선형 계수가 배리스터 조성물이 현재 공지된 배리스터 조성물보다 훨씬 더 좁은 전압 범위에 걸쳐 매우 다양한 전류를 통과시키게 한다는 것이다.
- [0011] 본 발명의 적어도 하나의 실시 형태의 또 다른 이점은, 배리스터 조성물이 굴절 (높은 유전 상수) 전계 응력 제어 및 저항 (높은 비선형 IV 특성) 전계 응력 제어 둘 모두를 갖는다는 것이다.
- [0012] 본 발명의 상기 개요는 본 발명의 각각의 개시된 실시 형태 또는 모든 구현 형태를 설명하고자 하는 것은 아니다. 하기에 이어지는 도면 및 상세한 설명은 예시적인 실시 형태를 보다 구체적으로 예시한다.

도면의 간단한 설명

- [0013] 도 1에는 제1 비교 재료의 선형 전류-전압 특성이 도시되어 있다.
- 도 2에는 제2 비교 재료의 선형 전류-전압 특성이 도시되어 있다.
- 도 3에는 본 발명의 일 실시 형태의 비선형 전류-전압 특성이 도시되어 있다.
- 도 4에는 본 발명의 일 실시 형태의 가역적 비선형 전류-전압 특성이 도시되어 있다.
- 도 5에는 본 발명의 일 실시 형태의 가역적 비선형 전류-전압 특성이 도시되어 있다.
- 도 6a에는 약 50°C 내지 약 200°C의 온도 범위에 걸친, 본 발명의 일 실시 형태의 유전 상수가 도시되어 있다.
- 도 6b에는 약 50°C 내지 약 200°C의 온도 범위에 걸친, 본 발명의 일 실시 형태의 손실 탄젠트(loss tangent)가 도시되어 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0014] 하기의 설명에서는, 본 발명의 설명의 일부를 이루며 몇몇 구체적인 실시 형태가 예로서 도시되어 있는 첨부된 도면 세트를 참조한다. 본 발명의 범주 또는 사상으로부터 벗어남이 없이 다른 실시 형태가 고려되고 이루어질 수 있음을 이해하여야 한다. 따라서, 하기의 상세한 설명은 제한적인 의미로 취해져서는 안 된다.
- [0015] 달리 나타내지 않는 한, 본 명세서 및 특허청구범위에서 사용된 특징부의 크기, 양 및 물리적 특성을 표현하는 모든 수는 모든 경우에 용어 "약"에 의해 수식되는 것으로 이해되어야 한다. 따라서, 반대로 나타내지 않는 한, 전술한 명세서 및 첨부된 특허청구범위에 기재된 수치 파라미터는 본 명세서에 개시된 교시 내용을 이용하여 당업자가 얻고자 하는 원하는 특성에 따라 달라질 수 있는 근사치이다. 종점(end point)에 의한 수치 범위의 사용은 그 범위 내의 모든 수 (예를 들어, 1 내지 5는 1, 1.5, 2, 2.75, 3, 3.80, 4 및 5를 포함함) 및 그 범위 내의 임의의 범위를 포함한다.
- [0016] 일부 태양에서, 본 발명은 전기 응력 제어, 그리고 특히 전기 응력 제어를 실행하기 위한 물질의 조성물에 관한 것이다. 본 조성물은 전력 케이블용 종단접속기 및 커넥터에 사용될 수 있다. 다른 태양에서, 본 발명은 서지 방지, 그리고 특히 서지 방지를 실행하기 위한 물질의 조성물에 관한 것이다.
- [0017] 약 10 kV 및 그보다 높은 전압과 같은 중전압 또는 고전압에서 작동하는, 전력 케이블을 비롯한, 전기 장비에는 본질적으로 단지 전기 절연성인 재료에 의해서는 충분히 제어되지 않을 수도 있는 전기 응력이 가해질 수 있다. 특별히 그러한 응용을 위한 응력 제어 재료를 채용하는 것이 공지되어 있다. 그러한 재료는 "선형" 또는 "비선형"으로 분류될 수도 있다. 선형 응력 제어 재료는 하기 옴의 법칙(Ohm's law)을 따른다:
- [0018] $I = kV$
- [0019] 여기서,
- [0020] I는 전류이고,
- [0021] V는 전압이고,
- [0022] k는 상수이다.

- [0023] 비선형 재료는 이 방정식의 하기의 일반화된 형태를 따른다:
- [0024] $I = kV^x$
- [0025] 여기서, γ (감마)는 1보다 큰 상수이며, 그의 값은 재료에 따라 달라진다.
- [0026] 본 발명자들은 압축된 디스크의 형태의 본 발명의 CCT 입자가 본 명세서에서 "배리스터 효과"로도 칭해지는 고유의 비선형 I-V 특성을 나타냈을 뿐만 아니라, 추가로 중합체 매트릭스 내에 이들 CCT 입자를 포함시키면 생성된 조성물에 비선형 전류-전압(I-V) 특성이 부여되는 것도 밝혀냈다. 따라서, 본 발명의 조성물의 경우, 전류는 전압에 있어서의 단지 작은 변화에 따라 차수(order of magnitude)만큼 달라질 수 있다. 본 발명 이전에는, 비선형 I-V 특성을 갖는 CCT 입자의 포함이 상기 입자가 그대로 혼합되는 중합체 매트릭스에 그러한 유사한 특성을 부여하는지가 알려지지 않았다.
- [0027] 본 발명의 전체 조성물의 비선형 계수는 바람직하게는 약 100 초과, 더 바람직하게는 약 150 초과, 그리고 가장 바람직하게는 약 200 초과이다. 현재 공지된 배리스터 재료, 예를 들어 도핑된 ZnO 및 SiC는 비선형 계수가 약 20 내지 90이며, 이는 조성물 제조에 사용될 때 비선형 계수가 약 10 내지 약 15인 조성물을 생성할 것이다. 본 발명의 조성물의 훨씬 더 큰 비선형 계수는, 조성물이 현재 공지된 배리스터 재료를 함유하는 조성물에 의해 행해질 수 있는 것보다 훨씬 더 좁은 전압 범위에 걸쳐 매우 다양한 전류를 통과시키게 한다.
- [0028] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 하소는 어떠한 압축도 없이 중력 하에서 고온 가열하는 것을 의미한다. 생성된 재료는 파쇄되기 위해 힘을 거의 필요로 하지 않으며, 예를 들어 가벼운 분쇄에 의해 파쇄된다. 이는 제조업자에 의해 최초에 공급된 대로의 CCT 분말의 일반적인 형상인, 입자의 매끄러운, 일반적으로 구형인, 형상의 입자라기보다는 오히려 불규칙한 형상을 갖는 입자의 비율을 최소화한다. 하소는, 소결이 전형적으로 압력을 선택적으로 가하면서 가열하는 것, 및 후속적으로 급랭시키는 것을 포함하며 전형적으로 재료의 블록으로의 입자들의 융합을 야기한다는 점에서, 소결과는 상이하다. 공기 중에서의 CCT 입자의 하소 + 소결, 또는 단지 소결은 비선형 전류-전압 특성을 갖는 조밀한 펠렛(pellet)들을 형성할 수 있음이 밝혀졌지만, 본 발명자들에 의해 달성된 바와 같이 하소 단독에 의해 CCT 입자에 비선형 IV 특성이 부여될 수 있다는 것은 알려지지 않았다.
- [0029] 본 발명의 CCT 미립자형 충전체의 하소는 약 1100°C 이상에서 일어난다. 상기 분말은 바람직하게는 모든 입자 전체에 걸쳐 균일한 전기적 특성을 보장하기에 충분한 시간 동안 상기 하소 온도에 유지된다. 본 발명자들은 1000°C 이하의 온도에서의 하소가 CCT 충전체에서 원하는 비선형 전류-전압 특성을 생성하지 않음을 밝혀냈다.
- [0030] 하소 공정은 "배리스터 효과"를 효과적으로 나타내는 개별 입자들을 생성하는 것으로 여겨진다. 이는 상기 입자가 그의 D.C. 전기 임피던스 특성(입자에 인가되는 D.C. 전압과 이를 통해 흐르는 생성된 전류 사이의 관계)의 변동에 관하여 비선형이지만, 전압 대 전류의 그래프가 선형 거동과 비선형 거동 사이의 전이를 나타낸다는 점에서 상기 입자는 거동의 전이를 또한 나타낸다를 의미한다.
- [0031] 본 발명의 CCT는 바람직하게는 비도핑된다. 비선형 전류-전압 특성은 도핑된 산화아연의 하소에 의해 부여될 수 있음이 밝혀졌지만, 하소에 의해 비선형 IV 특성이 비도핑된 CCT 입자에 부여될 수 있다는 것은 알려지지 않았다. 다른 배리스터 재료, 예를 들어 산화아연은 어떠한 도핑도 없이 배리스터 효과를 성취하는 본 발명의 CCT와는 달리, 배리스터 효과를 성취하기 위하여 Bi_2O_3 , Cr_2O_3 , Sb_2O_3 , CO_2O_3 , 및 MnO_3 과 같은 재료로 도핑되어야 한다. 본 발명의 CCT는 n형 및 p형 도핑될 수 있으며, 여전히 그의 비선형 I-V 특성을 보유할 것이다.
- [0032] CCT 분말은 약 25 vol% 내지 약 45 vol%의 생성된 재료를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 바람직한 양은 약 30 vol%이다.
- [0033] 중합체 매트릭스는 탄성중합체 재료, 예를 들어 우레탄, 실리콘 또는 EPDM; 열가소성 중합체, 예를 들어 폴리에틸렌 또는 폴리프로필렌; 접착제, 예를 들어 에틸렌-비닐-아세테이트 또는 우레탄 기재의 것; 열가소성 탄성중합체; 젤; 열경화성 재료, 예를 들어 애폴시 수지; 또는 공중합체를 비롯한 그러한 재료들의 조합, 예를 들어 폴리아이소부틸렌과 무정형 폴리프로필렌의 조합을 포함할 수도 있다.
- [0034] 전체 조성물은 이들 재료를 위한 다른 잘 알려진 첨가제를 또한 포함할 수도 있으며, 이는 예를 들어 이들 재료의 가공성 및/또는 특정 응용에 있어서의 적합성을 향상시키기 위한 것이다. 후자의 측면에서, 예를 들어 전력케이블 부속물로서 사용하기 위한 재료는 야외 환경 조건을 견딜 필요가 있을 수도 있다. 따라서 적합한 첨가제는 가공제, 안정제, 산화방지제 및 가소제, 예를 들어 오일을 포함할 수도 있다.
- [0035] 전체 조성물의 유전 상수는 바람직하게는 약 10 내지 약 40의 범위 내이며, 바람직하게는 약 25이다. 바람직

계는 유전 상수는 1 kHz의 주파수에서 20 내지 200°C의 온도 범위에 걸쳐 15% 초과만큼은 변하지 않는다.

[0036] 전체 조성물의 손실 탄젠트는 1 kHz의 주파수에서 바람직하게는 약 0.02 이하, 더 바람직하게는 약 0.0168 이하이다.

[0037] 조성물은 장비 주위에 적용될 수 있는 테이프 또는 판과 같은 응력 제어 층으로 형성될 수도 있다. 또한 상기 층은 공압출물의 일부로서, 예를 들어 내부 층으로서 제공될 수도 있다. 상기 층의 두께는 예를 들어 전계에 따라 필요할 경우 변할 수 있다.

[0038] 본 발명의 다른 태양에 따르면, 본 발명의 조성물을 포함하는 재료의 층을 포함하는 전기 장비, 예를 들어 전력 케이블용 커넥터 또는 종단접속기가 제공되며, 상기 재료는 응력 제어 재료로서 기능한다.

[0039] 본 발명의 조성물 및 재료는 전기 응력 제어 응용에 사용하기에 특히 적합한데, 그 이유는 이것이 가역적 비선형 전류-전압 특성을 갖기 때문이다. 이는 예를 들어 도 5에 도시되어 있으며, 도 5는 전압이 증가할 때(A) 및 전압이 감소할 때(B) 둘 모두의 경우에 전계에 있어서의 전류-전압 곡선의 형상을 도시하고 있다. 본 발명의 조성물은 증가하는 전압 및 감소하는 전압에 반복적으로 노출될 수 있으며, 전압이 조성물의 또는 재료의 비가 역적 파괴 전계를 초과하지 않는 한, (반드시 동일한 것은 아니지만) 매번 유사한 거동을 나타낼 것이다. 본 발명의 조성물이 종단접속기에 사용될 때, 종단접속기는 종래의 종단접속기보다 더 얇게 제조되지만 그럼에도 동일한 수준의 성능을 제공할 수도 있다. 대안적으로, 종단접속기는 종래의 단자와 동일한 길이로 제조되고 더 높은 수준의 성능을 제공할 수 있다. 본 발명의 조성물이 스플라이스에 사용될 때, 스플라이스는 종래의 스플라이스보다 더 얇게 제조되지만 그럼에도 동일한 수준의 성능을 제공할 수도 있다. 대안적으로, 스플라이스는 종래의 스플라이스와 동일한 두께로 제조되고 더 높은 수준의 성능을 제공할 수 있다.

[0040] 또한 본 발명의 조성물 및 재료는 서지 방지기와 같은 전압 조절기 응용에 사용하기에 특히 적합하며, 이는 그의 가역적 비선형 전류-전압 특성 때문이다. 서지 방지기는 전력선에서 광범위한 용도를 갖는 과전압 보호 시스템이다. 본 발명의 조성물 및 재료의 비선형 I-V 곡선이 일반적으로 사용되는 베리스터 (예를 들어, 도핑된 ZnO, SiC 등)의 것보다 훨씬 더 경사가 급하기 때문에, 본 발명의 조성물 및 재료는 훨씬 더 좁은 전압 범위에 걸쳐 매우 다양한 전류를 통과시킬 수 있다. 본 발명의 조성물 및 재료는 그에 작용하는 전압을 제한하고 그에 따라 전력 서지 또는 용납될 수 없을 정도로 높은 전압 응력에 대항하여 병렬로 연결된 장비를 보호하며 이에 따라 서지 방지기로서 작용할 수 있다.

[0041] 실시예

[0042] 하기 실시예 및 비교예는 본 발명의 이해를 돋기 위해 제공되며, 본 발명의 범주를 제한하는 것으로 해석되어서는 안된다. 달리 지시되지 않는 한, 모든 부(part) 및 백분율은 부피 기준이다. 하기 시험 방법 및 프로토콜은 하기의 예시적인 실시예 및 비교예를 평가하는 데 채용되었다:

재료 목록

성분	제품 세부 사항	공급처
산화구리	99% 순도	미국 매사추세츠주 워드힐 소재의 알파 에이사(Alfa Aesar)
탄산칼슘	99% 순도	미국 매사추세츠주 워드힐 소재의 알파 에이사
이산화티타늄	99% 순도	미국 뉴저지주 필립스버그 소재의 제이.티. 베이커(J.T. Baker)
티탄산바륨	99% 순도 (약 1 마이크로미터의 공정 입자 직경)	미국 뉴저지주 사우쓰 플레인필드 소재의 페로 코포레이션(Ferro Corp.)
액체 실리콘 고무(Liquid Silicone Rubber; LSR)	LR3003/30	독일 뮌헨 소재의 바커 케미 아게(Wacker Chemie AG)
에폭시	데브콘(Devcon) 5 분 에폭시(5-minute epoxy)	미국 매사추세츠주 댈버스 소재의 데브콘
이형 라이너	쓰리엠(3M) TM 세컨더리 라이너(Secondary Liner) 4994 (3M ID 70-0000-4538-8)	미국 미네소타주 세인트폴 소재의 쓰리엠 컴퍼니

[0043]

시험 방법

[0044] 시험 1: 전류 전압(I-V) 및 전도도 특성.

[0045] CCT 분말/중합체 매트릭스 조성물들의 전류-전압(I-V) 및 전도도 특성을, 케이틀리(Keithley) 247 고전압 전원 공급 유닛을 장착한 케이틀리 619 프로그래밍가능 전위계를 사용하여 측정하였다. 이 측정을 스텝 전압 램프

(ramp)를 이용하여 수행하였으며, 여기서 전류는 각각의 전압 스텝의 마지막에 측정하였다. 모든 측정을 실온에서 행하였다.

[0047] 시험 2: 유전 상수 및 소산 계수(Dissipation factor) 대 충전제의 부피 분율

[0048] 1 Hz 내지 1 kHz의 주파수에 있어서 노보콘트롤 게엠베하(Novocontrol GMBH) 광대역 유전 분광계를 사용하여 실온에서 모든 측정을 행하였다.

[0049] 시험 3: 유전 상수(Dk) 및 소산 계수(Df)의 온도 의존성

[0050] 1 kHz의 주파수에서 50°C 내지 200°C에서 노보콘트롤 게엠베하 광대역 분광계를 사용하여 모든 측정을 행하였다.

[0051] 제조

[0052] 제조 공정 1: 티탄산칼슘구리, CaCu3Ti4O12(CCT)의 분말

[0053] 화학량론적 양의 고순도 CuO (3 몰당량), CaCO₃ (1 몰당량) 및 TiO₂ (4 몰당량) 분말들을 분쇄 매체로서 이트리아 안정화 산화지르코늄(미국 코네티컷주 소재의 인프라매트 어드밴스드 머티리얼즈(Infamat Advanced Materials)로부터 입수가능한 5 mm 비드(bead))을 사용하여 500 ml 날진(Nalgene) 병에서 중류수에서 24시간 동안 습식 볼 밀링하여 슬러리를 만들었으며, 이때 상기 병은 자 롤링 밀(Jar Rolling Mill; 폴 오 아베 컴퍼니(Paul O Abbe Co.)로부터 입수가능함) 내에 두었다. 상기 슬러리를 100°C에서 3시간 동안 오븐 내에서 건조시키고, 그 후 표 1에 나타낸 온도에서 노(furnace) 내에서 10시간 동안 하소시켰다. 하소 동안의 가열 속도 및 냉각 속도 둘 모두는 10°C/분으로 일정하였다. 그 후, 생성된 CCT 분말을 약 200 μm의 입자 직경 크기로 체질하고, 막자사발과 막자를 사용하여 분쇄하여 최종 분말을 얻었다. 최종 분말의 상 순도(phase purity)를 X선회절(X-ray Diffraction; XRD)에 의해 확인하였다.

[0054] 제조 공정 2: CCT 에폭시 조성물

[0055] CCT 에폭시 조성물을 매트릭스 중합체로서 데브콘 5분 에폭시를 사용하여 제조하였다. CCT 분말을 표 1에 나타낸 양으로 에폭시에 첨가하고, 압설자를 이용하여 손으로 잘 혼합하였다. 생성된 조성물을 35.6 kPa(4톤)의 압력 하에 적합한 스페이서(spacer) 및 이형 라이너를 사용하여 1.00 내지 2.00 mm 두께의 둥근 디스크로 프레스하였다. 프레스된 조성물을 하룻밤 냉각시켰다.

[0056] 제조 공정 3: CCT 실리콘 조성물

[0057] CCT 실리콘 복합체를 매트릭스 중합체로서 일렉트로실(ELECTROSIL) LR3003/30 액체 실리콘 고무를 사용하여 제조하였다. 제조 공정 1로부터의 CCT 분말을 스펙스 샘플 프렙 엘엘씨(SPEX Sample Prep LLC)로부터 입수가능한 800M 믹서(Mixer)/밀(Mill)을 사용하여 1시간 동안 볼 밀링시켰다. 그 후 상기 분말은 먼저 스파츌라를 이용하여 손으로 혼합하고 이어서 스피드 믹서(플랙테크 인크.(FlackTech Inc.)로부터 입수가능한 DAC 150FVZ)에서 3000 rpm에서 1분 동안 회전시킴으로써 표 1에 나타낸 양으로 LSR에 분산시켰다. 생성된 조성물은 30 vol%의 CCT를 함유하였다. 그 후, 조성물을 원형 주형(높이가 2.54 mm이고 직경이 3.175 cm) 내로 이동시키고, 160°C에서 8분 동안 프레스하였다. 그 후 이것을 주형으로부터 꺼내고, 대류식 오븐에서 200°C에서 4시간 동안 경화시켰다.

[0058] 제조 공정 4: BT 에폭시 조성물

[0059] BT 에폭시 조성물을 매트릭스 중합체로서 데브콘 5분 에폭시를 사용하여 제조하였다. 고순도 티탄산바륨(99% 순도, 약 1 마이크로미터의 공칭 입자 직경, 폐로 코포레이션으로부터 입수가능함)을 표 3에 나타낸 양으로 에폭시에 첨가하고, 압설자를 이용하여 손으로 잘 혼합하였다. 생성된 조성물을 35.6 kPa(4톤)의 압력 하에 적합한 스페이서 및 이형 라이너를 사용하여 1.00 내지 2.00 mm 두께의 둥근 디스크로 프레스하였다. 프레스된 조성물을 하룻밤 냉각시켰다.

표 1

예	총 전재 (Vol%)	종합 체 (Vol%)	CCT 의 하소 온도 (°C)	평가 방법	결과
비교예 - A	40 (CCT)	60 (에폭시)	800	시험 1	도 1 - 선형(L) 전류 전압 특성을 나타냄
비교예 - B	40 (CCT)	60 (에폭시)	1000	시험 1	도 2 - 선형(L) 전류 전압 특성을 나타냄
실시예 1	30 (CCT)	70 (에폭시)	1100	시험 1	도 3 - 선형(L) 및 비선형(N) 전류 전압 특성을 나타냄
실시예 2	30 (CCT)	70 (에폭시)	1100	시험 1	도 4 - 전압이 증가할 때(A) 및 전압이 감소할 때(B) 가역 적이고 비선형인 전류 전압 특성을 나타냄
실시예 3	30 (CCT)	70 (LSR)	1100	시험 1	도 5 - 전압이 증가할 때(A) 및 전압이 감소할 때(B) 가역 적이고 비선형인 전류 전압 특성을 나타냄
실시예 4a 내지 실시예 4d	10 내지 40 (CCT)	90 내지 60 (에폭시)	1100	시험 2	표 2
비교예 - Ca 내지 비교예 - Cd	10 내지 40 (BT)	90 내지 60 (에폭시)	N/A	시험 2	표 3
실시예 5	30 (CCT)	70 (LSR)	1100	시험 3	도 6a 및 도 6b

[0060]

[0061] 비교예 A 및 비교예 B와 실시예 1 내지 실시예 3

[0062] 비교예 A 및 비교예 B와 실시예 1 및 실시예 2를 제조 공정 1 및 제조 공정 2에 따라 제조하였다. 실시예 3을 제조 공정 1 및 제조 공정 3에 따라 제조하였다.

[0063] 도 1 및 도 2에 의해 나타낸 바와 같이, 800 및 1000°C에서 하소시킨 CCT를 갖는 비교 조성물은 단지 선형인 I-V 곡선을 갖는다. 이와는 대조적으로, 도 3 및 도 4 내지 도 5에 나타낸 바와 같이, 1100°C에서 하소시킨 CCT를 갖는 본 발명의 조성물은 (가역적) 비선형 I-V 곡선을 갖는다.

[0064] 실시예 4a 내지 실시예 4d와 비교예 Ca 내지 비교예 Cd

[0065] 실시예 4a 내지 실시예 4d를 제조 공정 1 및 제조 공정 2에 따라 제조하였다. 이를 실시예에 있어서의 CCT 및 에폭시의 양과, 각각의 조성물의 유전 상수를 하기 표 2에 나타낸다. 비교예 Ca 내지 비교예 Cd를 제조 공정 4에 따라 제조하였다. 이를 비교예에 있어서의 BT 및 에폭시의 양과, 각각의 조성물의 유전 상수를 하기 표 3에 나타낸다.

표 2

예	CCT (Vol%)	에폭시 (Vol%)	100 kHz에서의 유전 상수
실시예 4a	10	90	8.52
실시예 4b	20	80	12.5
실시예 4c	30	70	23.9
실시예 4d	40	60	31.2

[0066]

표 3

예	BT (Vol%)	예폭시 (Vol%)	100 kHz에서의 유전 상수
비교예- Ca	10	90	7.67
비교예- Cb	20	80	11.9
비교예- Cc	30	70	17.4
비교예- Cd	40	60	24.8

[0067]

[0068] 표 2 및 표 3의 비교에 의해 나타난 바와 같이, 본 발명의 CCT 조성물은 충전제 로딩 수준이 동일한 비교 BT 조성물의 것보다 더 높은 D_k 값을 나타낸다.

[0069] 실시예 5

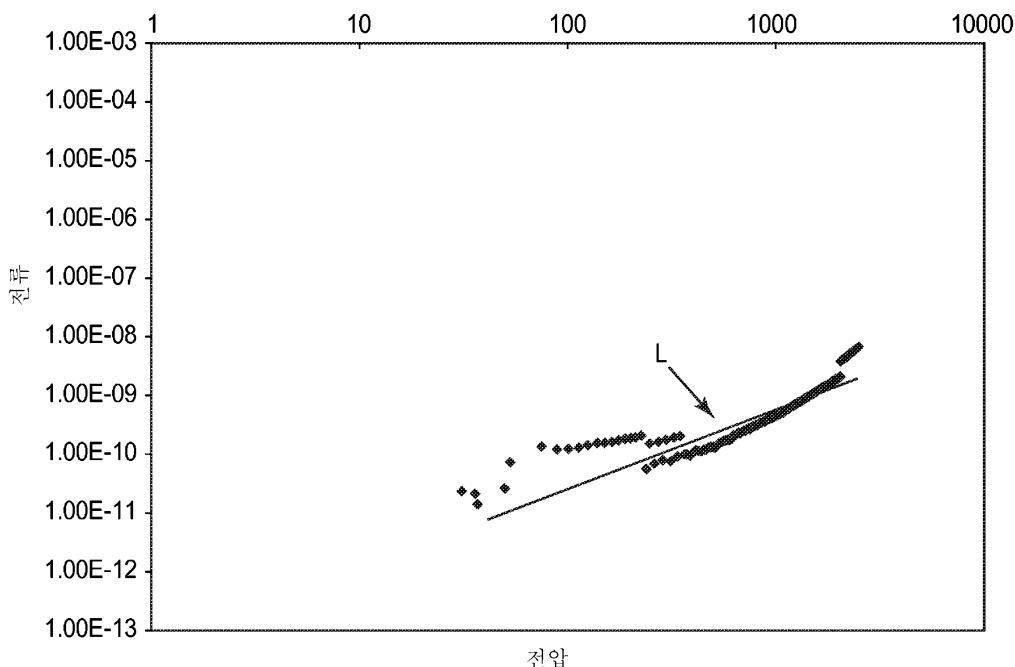
[0070] 실시예 5를 제조 공정 1 및 제조 공정 3에 따라 제조하였다.

[0071] 도 6a 및 도 6b에 의해 나타낸 바와 같이, 본 발명의 CCT 조성물의 유전 상수(D_k) 및 손실 탄젠트는 약 50°C 내지 약 200°C의 온도 범위에 걸쳐 15% 초과만큼은 변하지 않는다.

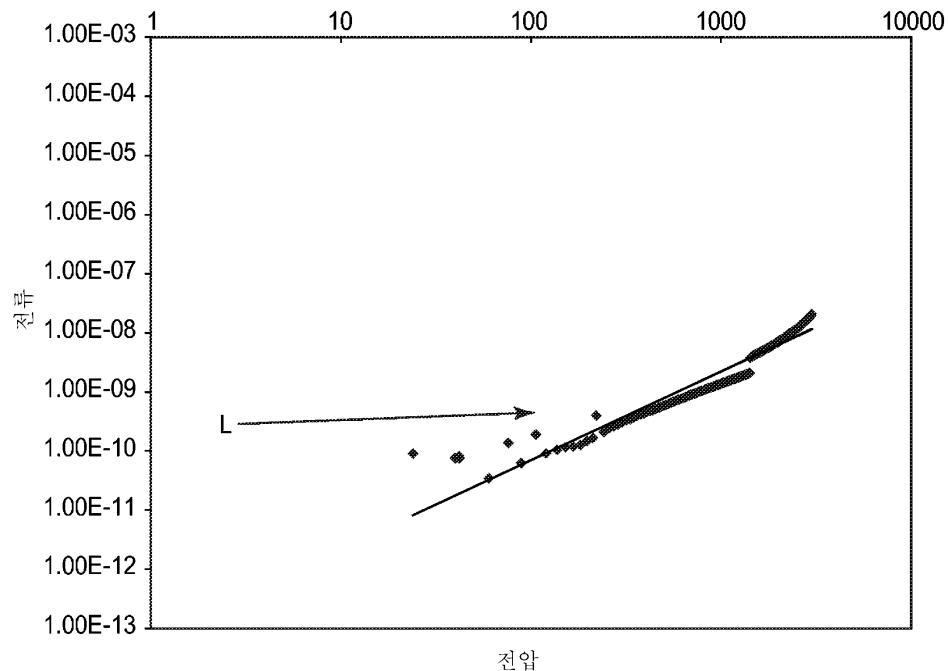
[0072] 특정 실시 형태가 바람직한 실시 형태의 설명을 목적으로 본 명세서에서 도시되고 설명되었지만, 매우 다양한 대안적인 및/또는 등가의 구현 형태가 본 발명의 범주로부터 벗어남이 없이 도시되고 설명된 특정 실시 형태를 대신할 수 있다는 것이 당업자에 의해 이해될 것이다. 본 출원은 본 명세서에서 논의된 바람직한 실시 형태의 임의의 개조 또는 변경을 포함하도록 의도된다. 따라서, 본 발명은 오직 특허청구범위 및 그의 등가물에 의해 서만 한정되는 것으로 명시적으로 의도된다.

도면

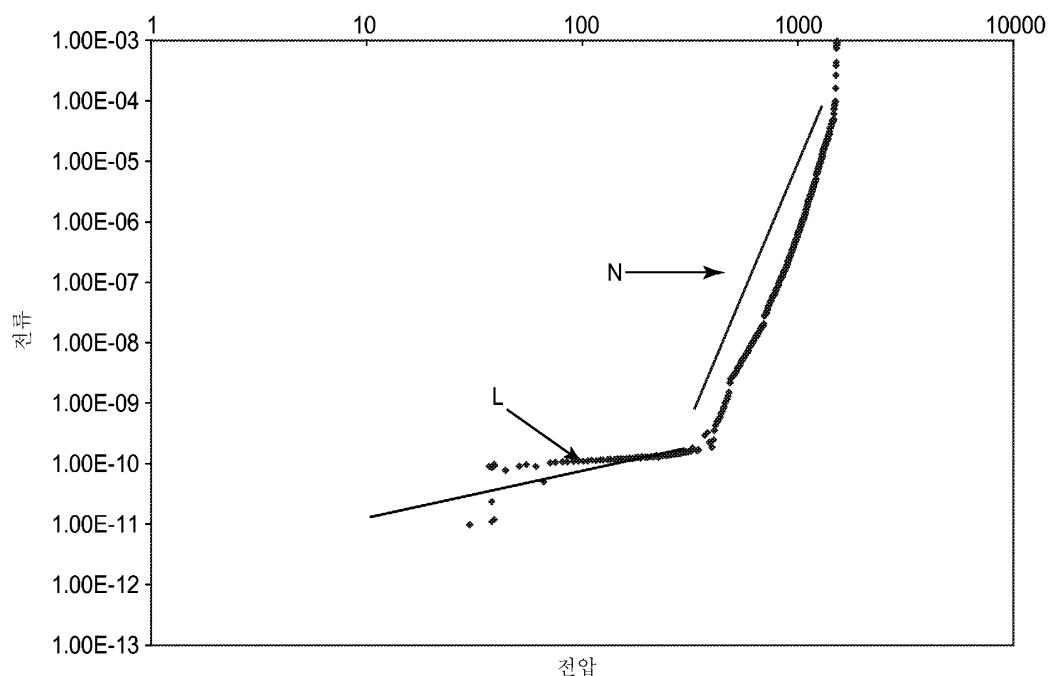
도면1



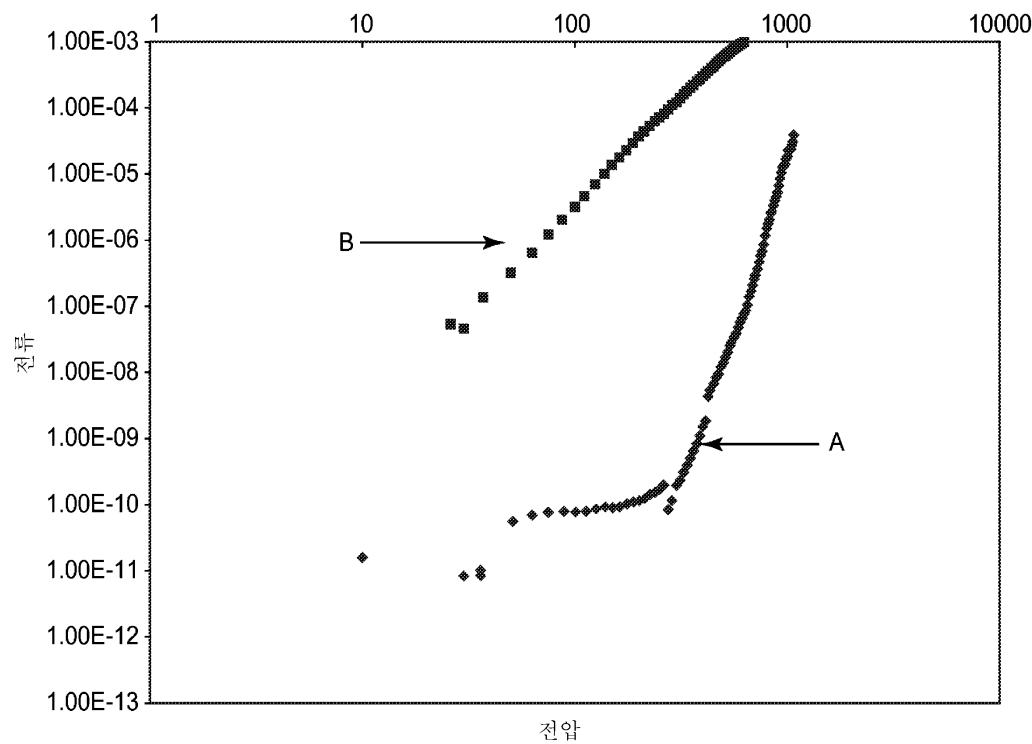
도면2



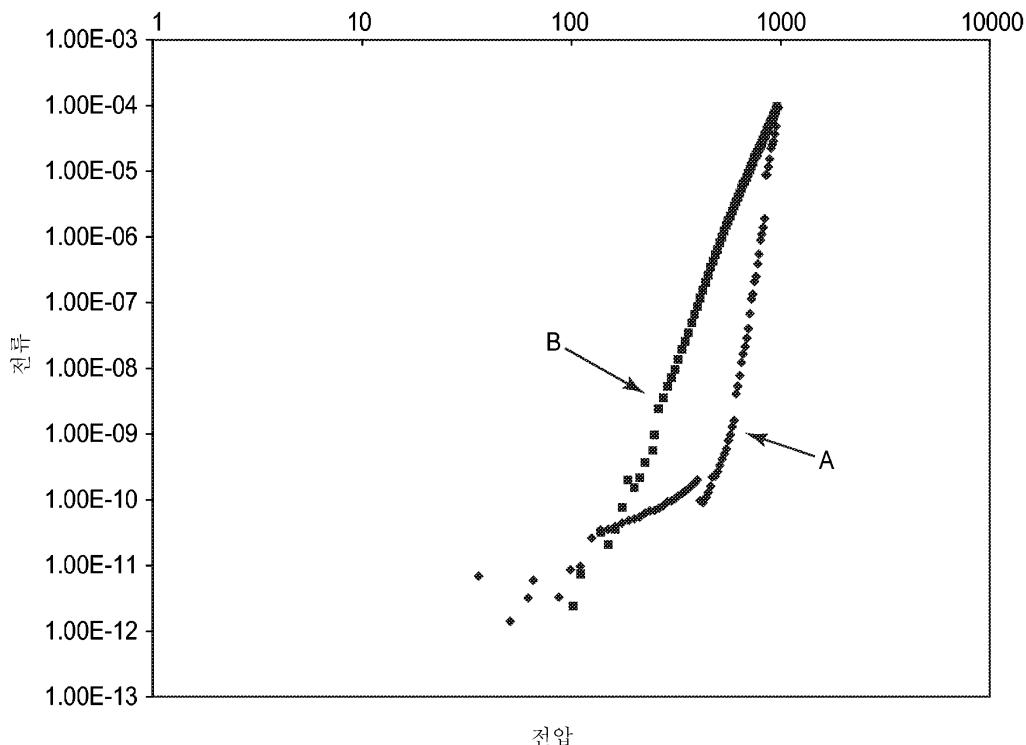
도면3



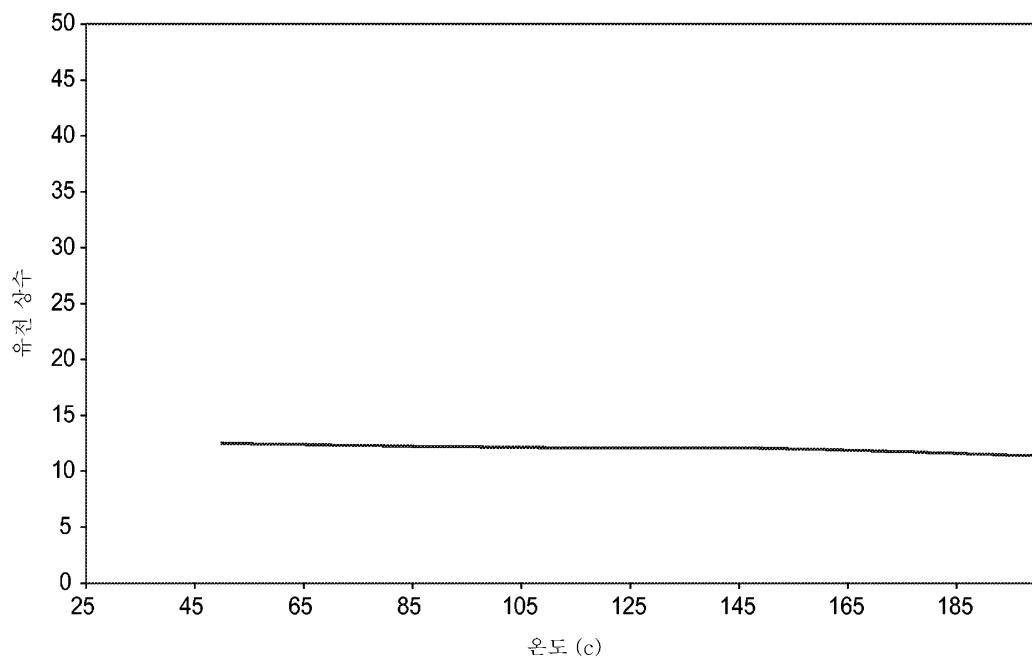
도면4



도면5



도면6a



도면6b

