



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년09월27일

(11) 등록번호 10-2710637

(24) 등록일자 2024년09월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C04B 35/64 (2006.01) C04B 35/622 (2006.01)

C04B 35/626 (2006.01) C04B 35/632 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C04B 35/64 (2013.01)

C04B 35/62222 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-7011458

(22) 출원일자(국제) 2016년09월26일

심사청구일자 2021년05월03일

(85) 번역문제출일자 2018년04월23일

(65) 공개번호 10-2018-0067554

(43) 공개일자 2018년06월20일

(86) 국제출원번호 PCT/US2016/053772

(87) 국제공개번호 WO 2017/058727

국제공개일자 2017년04월06일

(30) 우선권주장

62/234,389 2015년09월29일 미국(US)

62/349,444 2016년06월13일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

JP2005306725 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

더 펜 스테이트 리서어치 파운데이션

미국 펜실베이니아 16802 유니버시티 파크 304 올드 메인

(72) 발명자

란달, 클리브 에이.

미국, 펜실베이니아 16802, 유니버시티 파크, 밀레니엄 사이언스 콤플렉스, 펜 스테이트

구오, 정

미국, 펜실베이니아 16802, 유니버시티 파크, 밀레니엄 사이언스 콤플렉스, 펜 스테이트

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

청운특허법인

전체 청구항 수 : 총 22 항

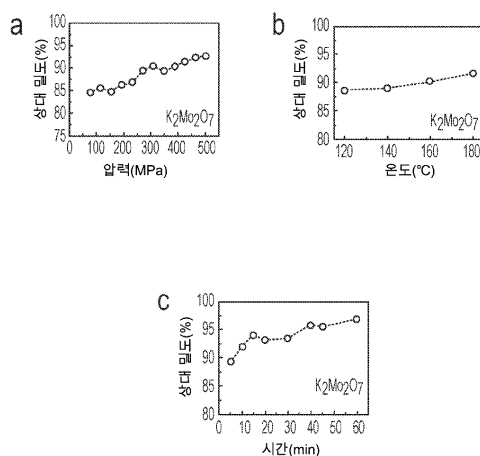
심사관 : 허정오

(54) 발명의 명칭 냉간 소결 세라믹 및 복합물

(57) 요약

물질의 저온 소결 공정은, 입자 형태의 적어도 하나의 무기 화합물, 예를 들어, 세라믹과, 상기 무기 화합물을 부분적으로 용해할 수 있는 용매를 조합시켜 혼합물을 형성하는 조합 단계; 및 상기 혼합물에 압력 및 저온을 적용하여 상기 용매를 증발시키고 및 상기 적어도 하나의 무기 화합물을 밀도를 높여 소결 물질을 형성하는, 압력 및 저온의 적용 단계를 포함한다.

대표도 - 도4



(52) CPC특허분류

C04B 35/6264 (2013.01)

C04B 35/6303 (2013.01)

C04B 35/632 (2013.01)

C04B 2235/5436 (2013.01)

C04B 2235/5445 (2013.01)

C04B 2235/5454 (2013.01)

C04B 2235/656 (2013.01)

(72) 발명자

베이커, 아만다

미국, 펜실베이니아 16802, 유니버시티 파크, 밀레니엄 사이언스 콤플렉스, 펜 스테이트

라나간, 마이클

미국, 펜실베이니아 16802, 유니버시티 파크, 밀레니엄 사이언스 콤플렉스, 펜 스테이트

구오, 한젠

미국, 펜실베이니아 16802, 유니버시티 파크, 밀레니엄 사이언스 콤플렉스, 펜 스테이트

명세서

청구범위

청구항 1

50 μ m 미만의 입자 크기를 갖는 입자 형태의 적어도 하나의 무기 화합물과, 상기 무기 화합물을 부분적으로 용해할 수 있는 용매를 조합하여 혼합물을 형성하는, 조합 단계; 및 상기 혼합물에 압력 및 열을 적용하여 상기 용매를 증발시키고 및 상기 적어도 하나의 무기 화합물을 밀도를 높여 소결 물질을 형성하는, 압력 및 열의 적용 단계를 포함하며, 여기서, 상기 적용된 열은, 용매의 비등점보다 위로 200℃를 초과하지 않는 온도인, 소결 물질의 제조 공정.

청구항 2

입자 형태의 적어도 하나의 무기 화합물 및 적어도 하나의 기타 물질과, 상기 무기 화합물을 부분적으로 용해할 수 있는 용매를 조합하여 혼합물을 형성하는, 조합 단계; 및 상기 혼합물에 압력 및 열을 적용하여 상기 용매를 증발시키고 및 상기 적어도 하나의 무기 화합물을 밀도를 높여 복합물을 형성하는, 압력 및 열의 적용 단계를 포함하며, 여기서, 상기 적용된 열은, 용매의 비등점보다 위로 200℃를 초과하지 않는 온도인, 소결 복합물의 제조 공정.

청구항 3

입자 형태의 적어도 하나의 무기 화합물과, 상기 무기 화합물을 부분적으로 용해할 수 있는 용매를 조합하여 혼합물을 형성하며, 여기서, 상기 용매는 하나 이상의 소스 화합물을 포함하는, 조합 단계; 및 상기 혼합물에 압력 및 열을 적용하여 상기 용매를 증발시키고 및 상기 적어도 하나의 무기 화합물을 밀도를 높여 소결 물질을 형성하는, 압력 및 열의 적용 단계를 포함하며, 여기서, 상기 적용된 열은, 용매의 비등점보다 위로 200℃를 초과하지 않는 온도인, 소결 물질의 제조 공정.

청구항 4

기관상에 세라믹을 침착시킨 다음, 침착된 세라믹을 수성 용매에 노출시켜 습윤된 침착된 세라믹을 형성하는, 침착 단계; 및 상기 습윤된 침착된 세라믹에 압력과 열을 적용하여 용매를 증발시키고 기관상에 세라믹을 소결시키는, 압력 및 열의 적용 단계를 포함하며, 여기서, 상기 적용된 열은 200℃ 이하이고, 상기 적용된 압력은 5,000MPa 이하이며, 및 상기 세라믹은 85% 이상의 상대 밀도로 소결되는, 소결 물질의 제조 공정.

청구항 5

청구항 1, 3 또는 4에 있어서,

상기 소결 물질은, 60분 이하의 시간에서 적어도 85%의 상대 밀도를 달성하는, 소결 물질의 제조 공정.

청구항 6

청구항 1, 3 또는 4에 있어서,

상기 소결 물질은 30분 이하의 시간에서 적어도 90%의 상대 밀도를 달성하는, 소결 물질의 제조 공정.

청구항 7

청구항 1, 3 또는 4에 있어서,

상기 용매는, C₁₋₁₂ 알코올, 케톤, 에스테르, 또는 물, 또는 유기산 또는 이들의 혼합물 중 하나 이상을 포함하며, 여기서 상기 용매는 200℃ 미만의 비등점을 갖는, 소결 물질의 제조 공정.

청구항 8

청구항 1, 3 또는 4에 있어서,

상기 용매는 적어도 50 wt%의 물을 포함하는, 소결 물질의 제조 공정.

청구항 9

청구항 1, 3 또는 4에 있어서,

상기 무기 화합물 또는 세라믹 및 용매는, 무기 화합물 또는 세라믹을 용매의 조절된 상대 분위기에 노출시켜 조합되는, 소결 물질의 제조 공정.

청구항 10

청구항 1, 3 또는 4에 있어서,

상기 적용된 열은, 250℃ 이하의 온도인, 소결 물질의 제조 공정.

청구항 11

청구항 1, 3 또는 4에 있어서,

상기 압력은 5,000 MPa 이하인, 소결 물질의 제조 공정.

청구항 12

청구항 1, 3 또는 4에 있어서,

상기 소결 물질의 상대 밀도는, 90%를 초과하는, 소결 물질의 제조 공정.

청구항 13

청구항 1, 3 또는 4에 있어서,

상기 적어도 하나의 무기 화합물 또는 세라믹은, 30 μ m 미만의 입자 크기를 갖는, 소결 물질의 제조 공정.

청구항 14

청구항 1 또는 3에 있어서,

상기 혼합물을 형성하기 전에, 상기 적어도 하나의 무기 화합물을 분쇄하는 단계를 더욱 포함하는, 소결 물질의 제조 공정.

청구항 15

청구항 1 또는 3에 있어서,

상기 혼합물을 둘 이상의 기관상에 형성하는 단계 및 소결 물질을 갖는 상기 둘 이상의 기관을 적층하는 단계를 더욱 포함하는, 소결 물질의 제조 공정.

청구항 16

청구항 2에 있어서,

상기 기타 물질은 중합체인, 소결 복합물의 제조 공정.

청구항 17

청구항 2에 있어서,

상기 소결 복합물은, 기타 물질로서, 200℃ 초과 온도에서 분해되거나 또는 산화되는 물질을 포함하는, 소결 복합물의 제조 공정.

청구항 18

청구항 1, 청구항 3 또는 청구항 4의 소결 물질의 제조 공정에 의해 형성된 소결 물질.

청구항 19

청구항 2의 소결 복합물의 제조 공정에 의해 형성된 소결 복합물.

청구항 20

청구항 1, 3 또는 4에 있어서,

상기 소결 물질은 180분 이하의 시간에서 적어도 85%의 상대 밀도를 달성하는, 소결 물질의 제조 공정.

청구항 21

청구항 1, 3 또는 4에 있어서,

적용되는 압력이 일축 압력인, 소결 물질의 제조 공정.

청구항 22

청구항 2에 있어서,

적용되는 압력이 일축 압력인, 소결 복합물의 제조 공정.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 출원은 2015년 9월 29일자로 출원된 미국 가 특허출원 제62/234,389호 및 2006년 6월 13일자로 출원된 미국 가 특허출원 제62/349,444호의 우선권을 주장하며, 이들 모두의 전체적인 개시 내용은 여기에 참조로서 혼입된다.

[0002] 본 개시는, 저온에서 기타 물질과 함께 또는 없이, 무기 화합물, 예를 들어, 세라믹을 소결시키는 공정에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 다수의 세라믹 및 복합물 (composites)은 다공도 (porosity)를 감소시키고 및 강도, 전기 전도성, 반투명도, 열 전도성, 및 열용량 (heat capacity)과 같은, 물질의 특성을 향상시키기 위해 소결된다. 그러나, 다수의 소결 공정 (sintering processes)은 물질의 특성을 개선하고 및 밀도를 높여, 고온, 통상적으로 1,000℃ 이상의 적용을 포함한다. 고온의 사용은, 특정 타입의 물질의 제작을 배제하며 및 물질 또는 장치를 제작하는 비용을 증가시킨다. 부가적으로, 다중-물질 시스템의 동시-소결은, 열 안정성, 수축 온도 개시 및 속도의 차이, 및 고온에서 부품의 물리적 및 화학적 불상용성 (incompatibilities)으로 인한 어려움이 있다.

[0004] 세라믹을 소결시키는 특정 저온 공정은 알려져 있고 및 고온 소결과 관련된 몇 가지 문제를 해결할 수 있다. 예를 들어, ULTCC (Ultra Low Temperature Cofired Ceramics)는, 450℃ 내지 750℃에서 소성된다. 예를 들어, He et al., "Low-Temperature Sintering $\text{Li}_2\text{MoO}_4/\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ Magneto-Dielectric Composites for High-Frequency Application", J. Am. Ceram. Soc. 2014:97(8):1-5, 참조. 또한, Kahari 등은, 수-용성 Li_2MoO_4 분말의 습윤화 단계, 이를 압축하는 단계, 및 120℃에서 샘플을 후 가공하는 단계에 의해 Li_2MoO_4 의 유전체 특성 (dielectric properties)을 개선하는 것을 기재한다. Kahari et al., J. Am. Ceram. Soc. 2015:98(3):687-689, 참조. Kahari는, 이의 분말의 입자 크기가 180 microns 미만이지만, 더 작은 입자 크기는, 분말의 일정한 습윤화를 복잡하게 하여 점토-형 클러스터 (clay-like clusters), 비-균일한 밀도, 휨, 및 균열을 결과하고, 및 큰 입자 크기가 장점이 있는 것으로 개시한다. 또 다른 사람들은, 저온에서 세라믹을 합성하기 위해 반응 성분을 조합하여 세라믹을 제조한다. 예를 들어, US 8313802호, 참조. 이러한 제법은, 고밀도 세라믹을 생산하기 위해 수 시간 내지 수 일의 긴 기간 경과가 소요된다.

[0005] 그러나, 세라믹 및 복합물을 소결시키기 위한 저온 공정에 대한 계속적인 요구가 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 개시의 장점은, 수백 섭씨온도 정도까지 물질을 소결시키기 위한 통상적인 온도 훨씬 아래에 있는 용매의 비

등점 부근의 온도에서 및 상기 용매를 사용하여 물질을 밀도를 높이는 공정이다. 유리하게는, 본 개시의 공정은, 수성계 용매 및 상기 용매의 비등점보다 위로 200℃를 넘지 않는 온도를 사용할 수 있다.

과제의 해결 수단

- [0007] 이들 및 다른 장점은, 입자 형태의 적어도 하나의 무기 화합물과 상기 무기 화합물을 부분적으로 용해할 수 있는 용매를 조합하여 혼합물을 형성하는, 조합 단계; 및 및 상기 혼합물에 압력 및 열을 적용하여 상기 용매를 증발시키고 및 상기 적어도 하나의 무기 화합물을 밀도를 높여 소결 물질을 형성하는, 압력 및 열의 적용 단계에 의한, 소결된 물질을 제조하기 위한 공정에 의해, 적어도 부분적으로, 만족된다. 유리하게는, 적용된 열은, 용매의 비등점보다 위로 200℃를 넘지 않는 온도이다. 본 개시의 냉간 소결 공정 (cold sintering process)은, 유리하게는 단시간 내에 고밀도 물질을 제공할 수 있다.
- [0008] 본 개시의 또 다른 관점은, 소결된 복합물을 제조하기 위한 공정을 포함하고, 상기 공정은, 입자 형태의 적어도 하나의 무기 화합물 및 적어도 하나의 기타 물질과 상기 무기 화합물을 부분적으로 용해할 수 있는 용매를 조합하여 혼합물을 형성하는, 조합 단계; 및 상기 혼합물에 압력 및 열을 적용하여 상기 용매를 증발시키고, 및 적어도 하나의 무기 화합물을 밀도를 높여 복합물을 형성하는, 압력 및 열을 적용하는 단계를 포함한다. 유리하게는, 적용된 열은, 용매의 비등점보다 위로 200℃를 넘지 않는 온도이다. 상기 기타 물질은, 다른 무기 화합물일 수 있거나 또는, 예를 들어, 유리 또는 탄소 섬유와 같은 중합체, 금속 또는 다른 재료일 수 있다. 유리하게는, 본 개시의 저온 소결은, 200℃ 이상의 온도에서 분해되거나 또는 산화되는 기타 물질의 냉간 소결을 가능하게 한다.
- [0009] 본 개시의 또 다른 관점은, 기판상에 소결된 무기 화합물을 제조하는 공정을 포함한다. 상기 공정은 기판 (예를 들어, 금속, 세라믹, 중합체 또는 이들의 조합으로 구성된 기판) 상에 무기 화합물 (예를 들어, 세라믹)을 침착시키는 단계를 포함한다. 몇몇 구체 예에서, 무기 화합물은, 적층물을 형성하기 위해 다수의 기판상에 침착될 수 있다. 용매는, 무기 화합물과 이의 침착 전, 동안 또는 후에 조합될 수 있다. 다른 구체 예에서, 공정은, 기판상에 무기 화합물 (예를 들어, 세라믹)을 침착시킨 후에, 수성 용매에 침착된 세라믹에 노출시키는 것과 같이, 용매와 무기 화합물을 조합시켜 습식 침착된 세라믹을 형성하는 단계를 포함한다. 열 및 압력은, 습식 침착된 세라믹에 적용되어 기판상에 세라믹을 소결할 수 있다. 유리하게는, 적용된 열은 200℃ 이하일 수 있고, 적용된 압력은 5,000MPa 이하일 수 있으며, 및 세라믹은 짧은 기간 내에 85% 이하의 상대 밀도로 소결될 수 있다.
- [0010] 본 개시의 구체 예는, 개별적인 또는 조합된 하기 특색들 중 하나 이상을 포함한다. 예를 들어, 본 개시의 냉간 소결은, 용매에서 조화 용해 (congruent dissolution) 및 부조화 용해를 갖는 무기 화합물 모두에 적용 가능하다. 무기 화합물의 경우, 용매는 하나 이상의 소스 화합물 (source compounds)을 포함할 수 있다. 몇몇 구체 예에서, 적어도 하나의 무기 화합물 또는 세라믹은, 나노미터 레짐 (nanometer regime)으로 100 μ m 미만, 또는 50 μ m 미만, 30 μ m, 20 μ m, 10 μ m 및 심지어 약 5 μ m 미만 또는 약 1 미만의 입자 크기를 가질 수 있다. 다른 구체 예에서, 용매는, 가용성 염류 (soluble salts)를 갖는 물 및 하나 이상의 가용성 염류 또는 소스 화합물을 갖는 C₁₋₁₂ 알코올, 케톤, 에스테르 및/또는 유기산 중 하나 이상을 포함할 수 있고, 여기서 상기 용매는 약 200℃ 이하의 비등점을 갖는다. 또 다른 구체 예에서, 혼합물에 적용된 열은, 약 250℃ 이하, 예를 들어, 약 200℃ 이하 또는 약 150℃ 이하, 예컨대, 약 100℃ 이하의 온도이다. 또 다른 구체 예에서, 무기 화합물 및 용매는, 무기 화합물을 용매의 조절된 상대 분위기 (relative atmosphere), 예를 들어, 용매가 수계 (water based)인 경우, 습한 분위기에 노출시켜, 또는 적어도 50wt%의 물을 포함하는 용매를 혼합시키는 것과 같이, 무기 화합물과 용매를 혼합시켜 조합될 수 있다.
- [0011] 본 개시의 냉간 소결 공정은, 고밀도 소결 물질, 예를 들어, 고밀도 무기 화합물, 세라믹, 복합물을 유리하게 제공할 수 있다. 본 개시의 공정은, 60% 초과, 예를 들어, 85% 이상과 같은 80% 초과 및 심지어 90% 초과와 같은 상대 밀도로 물질을 밀도를 높일 수 있다. 부가적으로, 본 개시의 냉간 소결 공정은, 단기간 내에 소결 물질을 밀도를 높일 수 있다. 예를 들어, 본 개시의 냉간 소결 공정은, 180분 미만, 예를 들어, 60분 이하와 같은, 120분 미만에서 적어도 85% 및 심지어 적어도 90%의 상대 밀도로 소결 물질의 밀도를 높인다. 몇몇 구체 예에서, 본 개시의 냉간 소결 공정은, 소결 물질을, 예를 들어, 30분 이하에서 적어도 85% 및 심지어 적어도 90%의 상대 밀도로 밀도를 높인다.
- [0012] 본 발명의 부가적인 장점은, 하기 상세한 설명으로부터 기술분야의 당업자에게 용이하게 명백해질 것이며, 여기서, 오직 본 발명의 바람직한 구체 예는, 본 발명을 수행하는데 고려된 최선의 방식의 예시를 통해 단순히, 나

타내고 기재된다. 인식되는 바와 같이, 본 발명은, 기타 및 다른 구체 예가 가능하고, 및 이의 몇 가지 상세는, 본 발명을 벗어나지 않고, 다양한 명백한 관점에서 변형될 수 있다. 따라서, 도면 및 상세한 설명은, 본질적으로 예시적인 것이지, 제한적인 것으로 간주되지 않는다.

도면의 간단한 설명

[0013]

이하 언급은 첨부된 도면을 참조하여 만들어지며, 여기서, 동일한 참조 번호를 갖는 요소는, 전체적으로 유사한 요소를 나타낸다.

도 1은 본 개시의 구체 예에 따른 냉간 소결 공정에 사용될 수 있는 기본적인 메커니즘을 예시한다. 본 공정은 소결 세라믹 물질의 제작에 이용되지 않은 기본적인, 독특한 액체 상 (liquid phase) 소결 공정이다.

도 2는, 냉간 소결이 사용될 수 있는 기본적인 다양성 및 통합을 나타낸다.

도 3a-3e는, 다양한 형태의 $K_2Mo_2O_7$ 의 SEM 현미경 사진이다. 도들은, 시간, 온도 및 압력의 변하는 공정 조건을 통한 미세구조 발달의 하나의 실시 예를 나타낸다.

도 4a 내지 4c는, 시간, 온도 및 압력 변수에 대한 고밀도화 경향을 나타낸다. 예를 들어, 도 4a 내지 4c는, 다양한 조건하에서 소결된 $K_2Mo_2O_7$ 세라믹의 상대 밀도를 나타내는 차트이다. 도 4a는, 120°C에서 5분 동안 서로 다른 압력으로 소결된 $K_2Mo_2O_7$ 세라믹의 상대 밀도의 차트이고; 도 4b는, 다른 온도에서 5분 동안 350MPa의 압력에서 소결된 $K_2Mo_2O_7$ 세라믹의 상대 밀도를 나타내는 차트이며; 및 도 4c는, 350MPa의 압력에서 다른 유지 시간으로 120°C에서 소결된 $K_2Mo_2O_7$ 세라믹의 상대 밀도를 나타내는 차트이다.

도 5a-5c는, 냉간-소결된 벌크 $BaTiO_3$ 세라믹, 및 700-900°C에서 어닐링 후의 XRD 패턴이다. 불순물 상 (Impurity phase) ~24° 는, (b)의 대시 원으로 윤곽을 보여준다.

도 5d는, 30-900°C의 냉간-소결된 $BaTiO_3$ 세라믹에 대한 TGA-MS 플롯이다. 4개의 피크는, 미분 중량 손실 곡선 (derivative weight loss curve) 상에 P1-P4로 표시된다.

도 5e는, 180°C에서 냉간 소결 시간의 함수에 따른 냉간-소결된 및 후속 어닐링된 $BaTiO_3$ 세라믹의 밀도 발달 (evolution)의 플롯이다.

도 6a-6c는, 120°C에서 냉간 공동-소결된, a) 절연체-중합체 (LM-PTFE), b) 이온 전도체-중합체 (LAGP-(PVDF-HFP)) 및 c) 전자 전도체-중합체 (V_2O_5 -PEDOT:PSS) 복합물의 밀도를 나타내는 플롯이다.

도 7a-7e는, PTFE 부피 분율 (volume fraction)의 함수에 따른 LM-PTFE 복합물의 전기적 및 기계적 특성을 예시한다. 도 7a는, 마이크로파 유전율 (permittivity)의 플롯이고; 도 7b는, $Q \times f$ 값의 플롯이며; 도 7c는, 공진 주파수의 온도 계수의 플롯이고; 도 7d는, 탄성 모듈러스의 플롯이며; 및 도 7e는, 전단 모듈러스의 플롯이다.

도 8a-8d는, 이온 전도체-중합체 (LAGP-(PVDF-HFP)) 및 전자 전도체-중합체 (V_2O_5 -PEDOT:PSS) 복합물의 전기적 특성을 예시한다. 도 8a는, 임피던스 측정 (impedance measurements)으로부터 얻은 25°C에서의 전도도의 플롯이고, 및 도 8b는, 1M $LiPF_6$ EC-DMC (50:50 vol.%)에 함침 전 및 후의 PVDF-HFP 부피 분율의 함수에 따른 LAGP-(PVDF-HFP) 복합물의 활성화 에너지의 플롯이다. 도 8c는, 25°C에서의 DC 전도도의 플롯이며, 및 도 8d는, PEDOT:PSS 부피 분율의 함수에 따른 V_2O_5 -PEDOT:PSS 복합물의 활성화 에너지의 플롯이다.

도 9a-b는, 단일 층 커패시터 구조 (single layered capacitor structure)에서 냉간 소결된 Li_2MoO_4 의 단면도의 주사 전자 현미경 사진이다. 도 9a는, PET 필름상에 냉간 소결된 유전체의 저 배율 이미지이고, 및 도 9b는 상부 및 하부 은 전극 (silver electrodes)을 갖는 고 배율 이미지이다.

도 10은, 다른 공정에 의해 제조된 무기 물질 (예, $BaTiO_3$)의 소결 온도에 대한 상대 밀도를 비교하는 플롯이다. 다른 공정들은: 종래의 소결 (CS), 2-단계 소결 (TSS), 속도-조절 소결 (RCS), 스파크 플라즈마 소결 (SPS), 마이크로파 소결 (MVS), 고압 소결 (HPS), 플래시 소결 (FS), 조합된=RRS (Rapid-Rate Sintering)-RCS-LP (저압)-TSS, 및 본 개시에 따른 냉간 소결 공정 (CSP)을 포함한다. 6.02 g/cm³의 이론 밀도는 $BaTiO_3$ 의 경우 채택된다. GS = 결정립 크기 (Grain Size).

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0014] 소결은, 고체를 고밀도 고체로 전환하고 및 열에너지 및/또는 압력을 통상적으로 포함하는 공정을 지칭한다. 본 개시는 냉간 소결 공정에 관한 것이다. 즉, 본 개시는, 물질의 성분을 적어도 부분적으로 용해시키는 용매 및 상기 용매의 약 비등점 내에 온도 및 상기 비등점보다 위로 200℃까지의 온도에서 물질을 고밀도화시키는 공정 (즉, 냉간 소결)에 관한 것이다. 바람직하게는, 적용된 열은, 용매의 비등점에서의 온도 및 비등점보다 위로 50 내지 80℃의 온도이다. 여기서 사용된 바와 같은, 용매의 비등점은 1기압에서의 비등점이다. 몇몇 구체 예에서, 소결 온도는 200℃ 이하이다. 본 개시의 공정은, 다양한 화학적 성질 (chemistries) 및 복합물에 대하여 저온에서 고밀도 고체를 달성할 수 있다.
- [0015] 상기 공정은, 입자 형태의 적어도 하나의 무기화합물과 상기 무기 화합물을 부분적으로 용해할 수 있는 용매를 조합하여 혼합물을 형성하는, 조합 단계를 포함한다. 기타 성분, 예를 들어, 기타 물질은 또한 무기 화합물과 함께 포함될 수 있다. 상기 공정은, 무기 화합물을, 다른 성분과 함께 또는 없이, 용매를 증발시키는 온도에서 압력 및 열의 적용에 의해 소결 (예를 들어, 고밀도화)시킨다. 용매를 증발시키는 온도로 압력 및 열의 적용은, 유리하게는 용매를 증발시키고 및 무기 화합물을, 다른 성분과 함께 또는 없이, 밀도를 높여 고밀도화된 물질 또는 복합물을 형성한다. 기타 물질은, 상기 적어도 하나의 무기 화합물과는 다른 물질이다. 기타 물질은, 다른 무기 화합물일 수 있거나 또는, 예를 들어, 중합체, 금속 또는 기타 재료일 수 있다.
- [0016] 본 개시에 유용한 무기 화합물은, 예를 들어, 리튬 금속 산화물 및 비-리튬 금속 산화물과 같은 금속 산화물, 금속 탄산염, 금속 황산염, 금속 셀레늄화물, 금속 플루오르화물, 금속 텔루라이드, 금속 비소화물, 금속 브롬화물, 금속 요오드화물, 금속 질화물, 금속 황화물, 금속 및 금속 탄화물과 같은, 세라믹을 포함한다.
- [0017] 본 발명자들은, 혼합물을 형성하기 전에 적어도 하나의 무기 화합물용으로 미세 분말을 사용하는 것이 고밀도화된 물질을 위한 더 우수한 특성을 유리하게 제공한다는 것을 발견했다. 미세 분말은, 예를 들어, 볼 밀링 (ball milling), 마찰 밀링, 진동 밀링 및 제트 밀링에 의한 것과 같은, 무기 화합물을 밀링하여 제조될 수 있다.
- [0018] 본 개시의 하나의 관점에서, 입자 형태의 적어도 하나의 무기 화합물은, 100 μ m 미만, 또는 50 μ m 미만, 30 μ m, 20 μ m, 10 μ m 및 심지어 약 5 μ m 미만 또는 약 1 μ m 미만의 입자 크기를 갖는다. 입자 크기는, 세디그래프법 (sedigraph methods), 레이저 회절 또는 등가 방법들 (equivalent methods)에 의해 결정될 수 있으며, 여기서, 입자의 적어도 95%는 명시된 입자 크기 이하이다.
- [0019] 유리하게는, 적용된 온도는, 용매의 비등점보다 위로 약 200℃ 이하이다. 열의 적용은, 용매를 증발시키고, 및 용해성 종들 (solubilized species)을 과포화시키며 및 적어도 하나의 무기 화합물을 밀도를 높여, 소결 물질 및/또는 복합물을 형성하는 것으로 믿어진다. 본 개시의 하나의 관점에서, 혼합물에 적용되는 열은, 약 250℃ 이하, 예를 들어, 약 200℃ 이하 또는 약 150℃ 이하, 예컨대 약 100℃ 이하의 온도이다.
- [0020] 본 개시의 공정 동안 적용되는 압력이 제한되지는 않지만, 본 개시의 물질은, 약 5,000MPa 이하의 압력하에, 및 바람직하게는 중간 압력하에, 예를 들어, 약 30MPa 내지 약 2,000MPa, 예를 들어, 약 250 MPa 내지 약 750 MPa의 압력하에서 소결될 수 있다. 압력은, 용매가 시스템으로부터 증발할 수 있는 동안 냉간 소결을 돕도록 적용될 수 있다.
- [0021] 본 개시를 실행하는데 유용한 용매는, C₁₋₁₂ 알코올, 케톤, 에스테르, 물 및/또는 이의 혼합물 중 하나 이상을 포함한다. 물은 또한, 가용성 염과 함께 또는 없이, 단독 용매 또는 C₁₋₁₂ 알코올, 케톤, 또는 에스테르 또는 이의 혼합물 중 하나 이상의 용매일 수 있다. 유기산, 예를 들어, 시트린산, 아세트산, 포름산, 질산, 올레인산, 등을 포함하는, 산성 성분과 같은, 기타 성분은, 용매에 이의 pH를 조정하기 위해 첨가될 수 있다. 본 개시의 관점에서, 용매는, 물과 선택적으로 하나 이상의 가용성 염류 및 선택적으로 하나 이상의 C₁₋₁₂ 알코올, 케톤, 에스테르, 및/또는 유기산을 포함하는 수성 매체 (aqueous medium)일 수 있다. 구체 예는, 적어도 50wt%의 물 및 유기산 또는 하나 이상의 C₁₋₁₂ 알코올, 케톤, 에스테르, 또는 가용성 염류 또는 이의 혼합물과 같은 하나 이상의 기타 성분을 포함하는 수성 용매를 포함한다. 바람직하게는, 용매는, 약 200℃ 이하, 예를 들어, 약 120℃ 이하의 비등점을 갖는다.
- [0022] 본 개시를 실행하는 하나의 관점에서, 물 및 약산성 물은, 압밀 (consolidation) 전에 분말 형태로 또는 나중 수증기 형태로 물질에 첨가될 수 있다. 기타 용매는, 공정의 동역학을 조절하는데 사용될 수 있지만, 물은 실행의 측면에서 충분히 잘 작동한다.

- [0023] 용매는, 무기 화합물 및 선택적인 기타 성분의 미세 분말의 제조된 혼합물에 직접 첨가시켜, 또는 무기 화합물 및 선택적인 기타 성분을 용매 유래의 증기에 노출시켜, 무기 화합물 및 무기 화합물과 혼합된 선택적인 기타 성분과 조합될 수 있다. 무기 화합물 및 선택적 기타 성분은, 용매의 첨가 동안 분압 (partial pressure)하에 있을 수 있다. 본 개시의 구체 예를 실행하는 데 있어서, 용매는, 소량, 예를 들어, 약 0.3g/1g wt/wt 미만과 같은, 총 고형물의 약 30wt% 미만으로 간단히 혼합될 수 있거나, 또는 수성 용매에 대한 습한 분위기에 무기 화합물을 노출시켜 용매의 조절된 상대 분위기에 분말 형태의 무기 화합물을 노출시켜 혼합될 수 있다.
- [0024] 유리하게는, 냉간 소결 공정은, 물질의 밀도를 높인다. 소결 물질, 예를 들어, 무기 화합물, 세라믹 또는 복합물의 상대 밀도는, 60% 초과, 예를 들어, 85% 이상과 같은 80% 초과 및 심지어 90% 초과이다. 소결 물질의 상대 밀도는, 질량/형상비 (Mass/Geometry ratio) 또는 아르키메데스 법 (Archimedes' method) 또는 등가 방법에 의해 결정된다. 부가적으로, 본 개시의 냉간 소결 공정은, 단기간 내에 소결 물질의 밀도를 높인다. 예를 들어, 본 개시의 냉간 소결 공정은, 180분 미만, 예를 들어 120분 미만, 예컨대, 60분 이내에서 적어도 85% 및 심지어 적어도 90%의 상대 밀도로 소결 물질의 밀도를 높인다. 몇몇 구체 예에서, 본 개시의 냉간 소결 공정은, 소결 물질을, 예를 들어, 30분 내에 적어도 85% 및 심지어 적어도 90%의 상대 밀도로 밀도를 높인다.
- [0025] 본 개시의 냉간 소결 공정은, 용매, 예를 들어, 순간 용매 (transient solvent)로서, 수성 매체를 사용하는 저온 액체 상 소결 공정인 것으로 믿어진다. 예를 들어 및 본 개시의 구체 예에서, 세라믹 분말은, 소량의 용매, 예를 들어, 수성 용액으로 균일하게 수분이 제공된다. 세라믹 분말의 고체 표면은 용매에서 분해되고 및 부분적으로 용해되어, 조절된 양의 액체 상이 입자-입자 계면에서 의도적으로 도입되는 것으로, 믿어진다. 이는, 몇 방울의 용매와 같이, 소량으로 간단히 혼합하거나, 또는 수성 용매에 대한 습한 분위기와 같은 용매의 조절된 상대 분위기에 분말을 노출시켜, 달성될 수 있다. 분말의 고체 입자의 날카로운 모서리의 용해는, 계면 구역 (interfacial areas)을 감소시키고, 및 약간의 모세관 힘 (capillarity forces)은 제1단계에서 재배열을 돕는 것으로 믿어진다. 충분한 외부 및 모세관 압력의 도움으로, 액체 상은 자체 재분배되고 및 입자들 사이에 기공 (pores)으로 채워진다. 일축 압력 (uniaxial pressure)을 적용하면, 고체 입자는 빠르게 재배열되고, 이는 총괄적으로 초기 고밀도화로 이어진다. 종종 "용액-침전 (solution-precipitation)"으로 불리는, 후속 성장 단계는, 용매의 비등점 바로 위의 저온에서, 예를 들어, 수성 용매의 경우 100°C 바로 위에서, 액체 상의 파괴화 상태를 가능하게 하는, 용매의 증발을 통해 생성되어, 높은 수준의 고밀도화에 도달하도록 고체 및 액체 상들에 대한 큰 화학적 구동력 (large chemical driving force)을 유발한다.
- [0026] 본 개시의 구체 예를 실행하는 데 있어서, 세라믹은, 저온에서 소결될 수 있다. 이러한 구체 예에서, 공정은, 1 내지 25wt%의 양으로, 용매, 예를 들어, 수성 용매에 노출된 입자 형태의 세라믹을 포함하고, 여기서 세라믹의 부분 용해가 있는 즉시 혼합물, 예를 들어, 입자 층 (particle bed)을 형성한다. 용매와 함께 이 입자 층은, 일축 압력에 노출될 수 있고, 및 조절된 건조 속도하에서, 입자를 밀도를 높이기 위해 및 고밀도 세라믹으로, 예를 들어, 60분 이하와 같이 120분 미만의, 짧은 기간에서 90% 초과와 같이, 85% 이상의 상대 밀도로, 소결하기 위해 입자 재배열 및 침전을 제공할 수 있다.
- [0027] 하기 표 1은, 본 개시에 따른 냉간 소결을 수행한 것으로 이미 입증된 물질을 나타낸다.

표 1

이원 화합물	이원 화합물	삼원 화합물	삼원 화합물	사원 화합물	오원 화합물
MoO ₃	NaCl	Li ₂ CO ₃	BiVO ₄	LiFePO ₄	Li _{1.5} Al _{0.5} Ge _{1.5} (PO ₄) ₃
WO ₃	ZnTe	CsSO ₄	AgVO ₃	LiCoPO ₄	Li _{0.5x} Bi _{1-0.5x} Mo _x V _{1-x} O ₄
V ₂ O ₃	AgI	Li ₂ MoO ₄	Na ₂ ZrO ₃	KH ₂ PO ₄	
V ₂ O ₅	CuCl	Na ₂ Mo ₂ O ₇	BaTiO ₃	Ca ₅ (PO ₄) ₃ (OH)	
ZnO	ZrF ₄	K ₂ Mo ₂ O ₇	NaNO ₂	(LiBi) _{0.5} MoO ₄	
Bi ₂ O ₃	α-Al ₂ O ₃	ZnMoO ₄	Mg ₂ P ₂ O ₇		
CsBr	ZrO ₂ PSZ	Li ₂ WO ₄	BaMoO ₄		
MgO	ZrO ₂ Cubic	Na ₂ WO ₄	Cs ₂ WO ₄		
PbTe		K ₂ WO ₄	Na _x Co ₂ O ₄		
Bi ₂ Te ₃		Bi ₂ VO ₄	Ca ₃ Co ₄ O ₉		

		LiVO_3	KPO_3		
		SrTiO_3	LiCoO_2		

[0029] 표 1에 제공된 물질은, 본 개시에 따라 80% 이상의 밀도로 냉간 소결되고, 및 대부분의 물질은, 본 개시에 따라 85% 이상의 밀도로 냉간 소결된다. PbZrTiO_3 와 같은 PZT 물질은, 또한 냉간 소결될 수 있다.

[0030] 벌크 형태에서, 본 발명자들은 냉간 소결될 수 있는, 이원, 삼원, 사원, 오원 산화물, 탄산염, 플루오르화물, 황산염, 인산염 및 브롬화물에 걸쳐 다른 화학적 성질 및 결정 구조들의 광범위한 적용을 입증하였다. 선택된 물질은, 유전체 물질, 전기화학 물질, 이온 전해질, 혼합 이온전도체, 강유전체, 반도체 물질, 열전 물질, 생체 적합재료 및 촉매 기판 적용들 (catalytic substrate applications)의 형태로 실질적인 관심이 많다. 여기에 개시된 냉간 소결 공정은, 용매에 충분한 용해도를 갖는, 비산화물, 붕화물, 브롬화물, 탄산염, 탄화물, 플루오르화물, 금속, 질화물, 산화물, 인산염, 셀레늄화물, 황화물, 텔루라이드, 등에 적용 가능하며, 및 순간 과포화 입계 상 (transient supersaturated grain boundary phase)으로부터 재-침전의 동역학은, 가열 속도에 비해 충분히 빠르다. 수산화 인회석 (HA)의 소결은, 또한 여기에서의 본 냉간 소결 공정 개시에 의해 수행될 수 있다.

[0031] 냉간 소결하에서 생산될 수 있는 단일 상 모놀리식 기판에 부가하여, 다수의 복합물 및 통합 장치는, 냉간 소결 공정을 통해 형성될 수 있다. 이들은, 전자 패키지 (electronic packages)에 사용되는 바와 같은 후막 방법 (thick film methods)을 통해 혼합 물질, 적층 물질 및 상호연결된 물질의 형태일 수 있다. 냉간 소결하에 저온 및 빠른 소결 시간은, 소결된 물질 중합체, 나노금속, 나노세라믹, 생체적합재료, 생물학적 세포, 단백질, 약물, 및 기계적 강도를 위한 유리 또는 탄소 섬유와 통합을 가능하게 하여, 벌크 세라믹 및 복합물에 이전에 이용 가능하지 않은 더 큰 설계 유연성 및 기능성을 최대한 제공한다. 전자세라믹 및 내화물은 또한 제작될 수 있다.

[0032] 부가적으로, 적층된 세라믹은, 테이프 캐스팅 공정 (tape casting process)을 통해 및 QPac™, (폴리알킬렌 카보네이트) 및 이의 적절한 용매 및 가소제와 같은, 저온 바인더 시스템을 사용하여 형성될 수 있다. 이는 세라믹 물질을 캐스팅하는데 사용될 수 있으며, 및 그 다음 이들은 적층될 수 있다. 우선, 본 발명자들은 공기 또는 질소 분위기하에 170℃ 내지 200℃의 온도에서 바인더를 제거할 수 있다. 이들 물질은, 그 다음 입자의 표면에서 물을 흡수하도록 높은 습도에 조심스럽게 노출될 수 있다. 충분한 시간 후에, 이들 미소결된 적층물은, 일축 프레스 (uniaxial press)에 놓일 수 있고 및 냉간 공동-소결 공정으로 100℃ 내지 200℃ 미만으로 가열될 수 있다. 다른 경우에서, 본 발명자들은, 중합체 분말 0-60% 및 세라믹 (100% 내지 40%)의 부피 분율을 혼합할 수 있고, 초기 형상을 형성하기 위해 이들을 가압할 수 있으며, 그 다음 습도에서 가압된 형상을 노출시킬 수 있고, 및 그 다음 냉간 소결을 수행할 수 있어, 고밀도 공동-소결된 세라믹, 및 세라믹 중합체 복합물을 형성한다. 냉간 소결은, 임의의 가스 분위기에서 행해질 수 있지만, 불활성 분위기, 예를 들어, 질소 또는 아르곤, 및 측정 가능한 CO_2 를 함유하지 않는 분위대는, 바람직하다.

[0033] 도 1은, 특정 구체 예에 따른 냉간 소결 공정의 기본적인 메커니즘을 나타낸다. 이 공정은, 세라믹 물질의 제조에 이용되지 않은 기본적인, 독특한 액체 상 소결 공정이다.

[0034] 도 2는, 본 개시의 냉간 소결을 위해 고려된 기본적인 다양성 및 통합을 나타낸다. 통상적인 예들은, 마이크로파 장치, 전자 패키지, 및 열전기 에너지-변환 시스템, 뿐만 아니라 Li-이온 전지와 같은 전기화학 시스템을 포함하고, 여기서 중합체 분리막 및 바인더는, 세라믹 애노드 및 캐소드 물질과 결합 작동하게 된다. 그 영향은 또한, 빠른 생산 시간으로 현저히 낮은 온도에서 처리할 수 있어, 제조 공정에서 더 높은 처리량, 비용- 및 에너지-절약을 가능하게 하는, 나노 복합물의 개발, 및 심지어 기판, 세라믹 필터, 및 촉매 지지체와 같은, 간단한 모놀리식 적용을 포함하는 시스템에 있을 수 있다.

[0035] 하기 데이터는, 본 개시의 공정의 실행 및 이로부터의 소결 물질 및 복합물의 특성을 더욱 입증하기 위해 제공된다.

[0036] 예를 들어, 도 3a-3e는, 시간, 온도 및 압력의 다양한 공정 조건을 통한 미세구조적 발달을 예시한다. 도 3a-3e는, 다양한 형태의 $\text{K}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ 의 SEM 현미경 사진이다. 도 3(a)는 $\text{K}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ 분말을 나타내고; 도 3(b)는, 350MPa의 압력하에 120℃에서 5분 동안 소결된 $\text{K}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ 세라믹을 나타내며; 도 3(c)는, 350MPa의 압력하에 180℃에서 5분 동안 소결된 $\text{K}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ 세라믹을 나타내고; 도 3(d)는, 350MPa의 압력하에 120℃에서 15분 동안 소결된 $\text{K}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ 세라믹

을 나타내며; 및 도 3(e)는, 350MPa의 압력하에 120℃에서 30분 동안 소결된 $K_2Mo_2O_7$ 세라믹을 나타낸다.

[0037] 도 4a 내지 4c는, 시간, 온도 및 압력 변수에 대한 고밀도화 경향을 나타낸다. 예를 들어, 도 4a 내지 4c는, 다양한 조건하에서 소결된 $K_2Mo_2O_7$ 세라믹의 상대 밀도를 나타내는 차트이다. 도 4a는, 120℃에서 5분 동안 서로 다른 압력으로 소결된 $K_2Mo_2O_7$ 세라믹의 상대 밀도의 차트이고; 도 4b는, 350MPa의 압력에서 5분 동안 다른 온도로 소결된 $K_2Mo_2O_7$ 세라믹의 상대 밀도를 나타내는 차트이며; 및 도 4c는, 350MPa의 압력에서 120℃에서 다른 유지 시간으로 소결된 $K_2Mo_2O_7$ 세라믹의 상대 밀도를 나타내는 차트이다. 이들 도에서 데이터는, 시간, 온도 및 압력이 제공된 시스템의 냉간 소결에 어떻게 영향을 미치는지를 나타낸다.

[0038] Li_2MoO_4 , $Na_2Mo_2O_7$, $K_2Mo_2O_7$, 및 V_2O_5 의 냉간 소결은, 조금 낮은 단일 및 혼합 금속 산화물 세라믹의 소결을 예시한다. 도 4a-c에 나타난 바와 같이, $K_2Mo_2O_7$ 샘플은, 350MPa의 압력하에 5분 내에 120℃에서 89% 상대 밀도로 소결된다 (도 4c). 유지 시간을 10 - 20분으로 연장하여, 본 발명자들은, 460℃의 종래의 열 소결 온도에서 확인된 밀도와 비슷한, >90%인 상대 밀도를 갖는 세라믹을 얻었다. 온도, 압력, 유지 시간 및 수분 함량을 적절히 변화시켜, 본 발명자들은 Li_2MoO_4 , $Na_2Mo_2O_7$, $K_2Mo_2O_7$, 및 V_2O_5 세라믹을 120℃ 만큼 낮은 온도에서 고 밀도 (>90%) 상의 순수 세라믹으로 냉간 소결하였다. SEM 이미지는, 결정립 성장이 이들 실험 조건하에서 실질적으로 제한된다는 것을 나타낸다. 이 시점에서, 소결된 세라믹의 결정립 크기는, 초기 분말 입자 크기의 조절을 통해 쉽게 조절될 수 있다. 이러한 기술은 조절가능하고 균일한 결정립 크기를 갖는 다결정질 물질을 생성하거나, 또는 심지어 $LiFePO_4$ 에 대해 나타난 바와 같은 최종 생성물에서 결정자 (crystallites)의 나노스케일 크기를 보존하는데 활용될 수 있다. 이 일련의 실험은, 냉간 소결을 위한 구동력을 향상시키기 위해 압력의 효과적인 사용을 입증한다. 압력은 입자 접촉시 용해 침전 공정 및 입자 재배열 모두를 돕는다.

[0039] 냉간 소결이 복잡한 금속 산화물-계 상의 침전을 포함하기 때문에, 세라믹 입계에서 비결정질 상의 작은 부분의 출현은, 합리적인 것처럼 보인다. 비결정질 입계 상의 형성은, 용체 증발의 속도에 의해 조절되는 바와 같은 용질 응축의 속도, 및 용해된 상의 응축 전에 용질 과-포화의 관련 정도에 의존한다. 본 발명자들은 냉간-소결된 $Na_2Mo_2O_7$ 에서 비결정질-세라믹 계면을, 이들의 [110] 방향을 따라 배향된 대표적인 결정자를 갖는, 원자-스케일의 관점에서 더욱 연구하였다.

[0040] 본 발명자들은, 비결정질-결정질 계면이, 증기 또는 액체로부터 성장하는 결정 표면의 평형 상태를 설명하는데 사용되는 고전적인 테라스-릿지-킨크 (Terrace-Ledge-Kink: TLK) 모델과 일치하는, 테라스-릿지 방식으로 통상적으로 배열되고; 상기 테라스는 릿지에서 끝나고 다른 것에 이르기까지 나아가며; 및 릿지에서 미싱 원자 (missing atoms)는 킨크 부위 (kink sites)를 형성한다는 것을 관찰했다. 열역학적 관점에서 볼 때, 스텝 릿지 및 킨크는, 액체 상 소결 동안 원자 확산 및 표면 자유 에너지 최소화화를 위한 에너지적으로 유리한 부위를 제공하는데, 이는 이들 부위에 부착된 이온 종이 결정 표면과 충분한 수의 화학 결합을 형성하여 재-용해에 저항할 수 있기 때문이다. 비결정질 상에서, 나노미터-크기의 침전물은, 또한 결정 표면에 핵을 이루는 것으로 관찰된다. 부가적으로, 본 발명자들은, 냉간-소결된 $Na_2Mo_2O_7$ 세라믹에서 결정립-결정립 계면 영역을 조사하기 위해 광범위한 스캐닝/투과 전자 현미경 (S/TEM) 연구를 수행했다. 본 발명자들은, 입계의 90%가 비결정질 상을 갖지 않는 것으로 판단하며, 이는 고도의 결정질 세라믹이 접근할 수 있음을 시사한다.

[0041] 본 개시의 냉간 소결 공정의 장점은, 각각 540℃, 575℃, 460℃, 및 450℃-660℃에서 종래의 열 소결에 의해 제조된 것과 비슷한, 냉간 소결된 Li_2MoO_4 , $Na_2Mo_2O_7$, $K_2Mo_2O_7$, 및 V_2O_5 세라믹의 전기적 특성을 포함한다 (하기 실시예 섹션에서, 표 3). 이 데이터는, 다양한 다른 용융 온도를 갖는 다수의 결정 구조에서 많은 단일 및 혼합된 금속 산화물, 금속 염화물 및 복합물이, 실온과 200℃ 사이에서 소결될 수 있음을 보여주며; 특정의 냉간 소결된 무기 화합물들은 표 1에 열거된다.

[0042] 본 개시의 냉간 소결 공정은, 용매에서 조화 용해 및 부조화 용해를 갖는 무기 화합물 모두에 적용 가능하다. 조화 용해는, 화합물의 용해시 이의 조성물에서 실질적인 변화가 없는 반면, 부조화 용해는, 용매에서 화합물의 용해시 이의 조성물에서 실질적인 변화를 포함한다.

[0043] 부조화 용해는, 다수의 물질에서 널리 퍼져 있으며, 및 수성 매체에서, 특히 원자/분자/리간드가 강한 화학적 결합에 의해 강화된 밀집 구조에서 제한된 용해도를 또한 갖는다. 잘-알려진 예로는, $BaTiO_3$ 이고, 이는 pH < 12의 수성 환경에서 열 동력학적으로 안정하지 않다. $BaTiO_3$ 입자가 물과 반응함에 따라, Ba는 표면적으로부터 우

선적으로 침출되어, Ti-풍부 비결정질 셀을 갖는 Ba 결정층을 결과한다. 이 비결정질 층은, 용액 및 결정 격자를 분리하고 및 이들 사이에 질량 전달을 제한하여 과포화된 용액으로부터 결정 성장을 현저하게 방해하기 때문에, 침전 공정 (precipitation process)에 유해하다. 따라서, BaTiO₃ 분말과 물의 단순 혼합 및 열의 적용은, 세라믹을 고밀도화시키지 못한다.

[0044]

본 개시의 관점에서, 용매에서 보통 부조화 용해되는 무기 화합물은, 기타 물질과 함께 또는 없이, 냉간 소결될 수 있다. 상기 공정은, 입자 형태의 적어도 하나의 무기 화합물과 상기 무기 화합물을 부분적으로 용해할 수 있는 용매와 조합하여 혼합물을 형성하는, 조합 단계를 포함한다. 이 관점의 경우, 용매는, 무기 화합물과 용매를 접촉시키기 전에, 하나 이상의 소스 화합물로 포화되거나 또는 과포화된다. 상기 소스 화합물은 바람직하게는 무기 화합물을 합성할 수 있는 화합물이다. 선택적으로, 소스 화합물은, 용매와 접촉하는 경우, 무기 화합물의 부조화 용해를 실질적으로 방지하는 화합물이다. 무기 화합물과 접촉하기 전에 하나 이상의 소스 화합물로 용매의 포화 내지 과포화는, 무기 화합물로부터의 원소의 침출을 최소화 또는 방지한다. 침출은 용매와 무기 입자의 고체 표면 사이에 농도 차이에 기인하고, 및 포화 또는 과포화 상태의 농도에 도달하기 위해 소스 화합물을 용매에 첨가하여 것은, 침출을 방지하거나 최소화하는 것으로 믿어진다. 본 개시의 공정의 이 관점이 용매에서 부조화 용해되는 무기 화합물에 특히 유용하지만, 조화 용해 화합물에도 역시 사용될 수 있다. 본 개시의 냉간 소결 공정에서 소스 화합물을 포함하는 용매의 사용은, 본 개시의 냉간 소결 공정이 완전히 합성된 무기 화합물로 시작하고 및 반응 성분으로부터 화합물을 합성하는 것보다 화합물의 밀도를 높이는 점에서, 무기 화합물을 합성시키기 위해 반응 화합물을 조합하는 공정과는 다르다.

[0045]

공정은 혼합물에 압력 및 열을 적용하여 용매를 증발시키고 및 적어도 하나의 무기 화합물을 고밀도화하여 소결된 물질 또는 복합물을 형성하는, 압력 및 열의 적용 단계에 의해 계속된다. 구체 예에서 적용된 열은, 초기의 구체 예에서와 동일한데, 예를 들어, 적용된 열은, 용매의 비등점보다 위로 200℃ 이하의 온도 또는 약 250℃ 이하의 온도, 예를 들어, 약 200℃ 이하 또는 약 100℃ 이하와 같은, 약 150℃ 이하의 온도이다. 적어도 하나의 무기 화합물은, 100μm 미만, 또는 50μm, 30μm, 20μm, 10μm 미만, 및 심지어 약 5μm 미만 또는 약 1μm 미만의 입자 크기를 포함할 수 있다. 높은 상대 밀도는, 단시간 내에, 예를 들어, 적어도 85% 및 심지어 90% 초과와 같은 상대 밀도는, 180분 미만, 예를 들어, 60분 이내 또는 30분 이내와 같은, 120분 미만에 달성될 수 있다.

[0046]

소스 화합물과 함께 용매의 사용을 포함하는 냉간 소결 공정을 실행함으로써, 수성 매체에서 부조화 용해되는 경향이 있는 많은 세라믹은, 저온에서 소결될 수 있다. BaTiO₃는, 하기 이유로 본 발명의 냉간 소결 공정의 장점을 입증하는데 좋은 물질이다: (1) 이것은, 특히 다층 세라믹 커패시터 (MLCC)용으로, 널리 사용되는 세라믹 물질이다, (2) 고밀도 BaTiO₃ 세라믹은, 일반적으로 종래의 열 소결에 의해 ~1200-1400℃에서 달성된다, 및 (3) 마이크로미터-크기의 분말과 비교하여, BaTiO₃ 나노입자는 일반적으로 이들의 높은 표면 에너지에 기인하여 더 화학적으로 반응성이 있다. 냉간 소결된 BaTiO₃를 제조하기 위해, 다음에 언급되는 것은 사용된다: (1) 고품질 BaTiO₃ 나노입자는 출발 분말로서 사용되고; 본 발명자들의 투과 전자 현미경 (TEM) 연구는, 이들 나노결정자들이 이들의 표면에 주목할만한 비결정질 상 없이 잘 결정화되고, 및 화학 종들도 역시 균일하게 분포되는 것을 시사한다; (2) BaTiO₃ 표면으로부터 Ba의 용해가 크게 억제되도록, 액체 상은 충분한 양의 Ba 소스와 함께 과포화 상태로 항상 유지된다; (3) BaTiO₃의 수열 합성과 마찬가지로, BaTiO₃의 형성이 Ba 및 Ti의 단일 화합물들을 사용하여 실온 내지 300℃의 온도에서 달성될 수 있음을, 광범위한 열수 합성 연구가 명확하게 시사하기 때문에, Ti 소스는 또한 BaTiO₃를 형성하기 위해, 액체 상에 첨가된다.

[0047]

도 5a는, 700-900℃에서 포스트 어닐링 (post annealing) 후 및 냉간-소결된-대로의 BaTiO₃ 세라믹의 상 구조 발달을 나타낸다. 특정 각도 범위 내에 추가 상세는 또한, 더 좋은 예시를 위해, 도 5b 및 5c와 같이 확대된다. 냉간-소결된-대로의 BaTiO₃ 펠릿에서, 불순물 상은, 파선에 의해 원으로, 확인된다 (도 5b). 특정 온도에서 특정 양의 바륨 종들이 CO₂와 반응하기 때문에, BaCO₃는 일반적으로 BaTiO₃의 수열 합성 동안 부산물로 나타나는 것으로 흔히 보고되어 왔다. 이 점에서, BaCO₃의 XRD 스펙트럼의 (111) 피크와 일치하는 불순물 상 (~24°)이 아마 대기 중에서 Ba(OH)₂와 CO₂ 공급원 사이에 화학 반응을 통한 BaCO₃의 형성 때문인 것으로 추론하는 것은 합리적이다. 상 순도를 개선하기 위해, 문헌에서 일반적으로 보고된 바와 같이, 포스트 어닐링 공정은, 700-900℃에서 수행된다. 예상된 바와 같이, 어닐링 공정은, BaTiO₃의 형성을 촉진시켜 불순물 상을 효과적으로 제거하고; 어닐링 후의 모든 스펙트럼 프로파일은, 페로브스카이트 구조 (perovskite structure)와 완벽하게 일

치한다. 결정 대칭 관점에 대해, 입방형 상 (cubic phase)은, $\leq 800^{\circ}\text{C}$ 온도에서 어닐링 후 변화되지 않은 채 유지되는 것으로 보이지만, 뚜렷한 입방형-대-정방정계 상 변형은, $\sim 45^{\circ}$ 의 피크 스플리팅 (peak splitting)에 의해 나타낸 바와 같이, 900°C 에서 어닐링 후 발생한다. 입방형으로부터 정방정계 대칭으로 이 결정학적인 발달은, 문헌과 일치하는 것으로 확인된다.

[0048]

도 5d는, 어닐링 공정 동안 냉간-소결된 세라믹의 열중량 특성을 예시한다. $\sim 1.8\%$ 의 미세한 총 중량 손실이 관찰되더라도, 급격한 변화는, 다른 온도 단계에서 여전히 검출될 수 있고, 및 이것은, 온도에 대하여 미분 중량 손실이, 피크 P1-P4에 의해 표시된 바와 같이, 고려되는 경우, 더 쉽게 확인될 수 있다. 질량 스펙트럼의 도움으로, 이들 피크는, 두 개의 화학 종, OH^- (또는 H_2O) 및 CO_2 의 소진과 정확하게 연관된다. 먼저, 수증기는, 세라믹 분말의 표면적으로부터 수 분리 (water detachment)에 원인될 수 있는, $\sim 100^{\circ}\text{C}$ 에서 일어난다. $\sim 300^{\circ}\text{C}$ 까지 가열하면, OH^- 의 검출은, 특정 수산화물의 분해를 시사한다. 후속 가열 공정은, $\sim 520^{\circ}\text{C}$ 및 $\sim 780^{\circ}\text{C}$ 에 집중된 두 개의 온도 창 (temperature windows)에서 주로 관찰되는, CO_2 의 연속적 방출로 이어진다. 이들 결과는, 화학 반응이 $\sim 900^{\circ}\text{C}$ 에서 거의 완성되고, 및 어닐링 공정이 아마도 세라믹의 밀도 발달에 영향을 미친다는 것을 시사한다. 이를 조사하기 위해, 도 5e는, 냉간-소결된 BaTiO_3 의 밀도 발달뿐만 아니라, 냉간 소결 시간의 함수에 따른, 900°C 에서 어닐링 후에 상응하는 세라믹 펠릿을 나타낸다. 두 곡선은, 하기의 두 가지 주목할 만한 단계들과 유사한 경향을 나타낸다: 30분 미만의 냉간-소결된 세라믹은, 낮은 밀도를 나타내고; 부스트 (boost)는 소결 시간이 30분까지 연장될 때 나타나며, 및 밀도 곡선은, 그 후에 거의 안정기 형태 (plateau configuration)를 유지한다. 냉간 소결 공정으로 제조된 BaTiO_3 세라믹의 밀도는, 놀라울 정도로 낮은 온도 ($< 200^{\circ}\text{C}$)뿐만 아니라 단기간 (약 30분)에서 $\sim 5.6 \text{ g cm}^{-3}$ (6.02 g cm^{-3} 의 이론 밀도가 채택되는 경우, $\sim 93\%$ 의 상대 밀도)에 도달할 수 있다. 비록 밀도가, BaTiO_3 에 대해 종래의 열 소결 온도인 $\sim 1200\text{--}1400^{\circ}\text{C}$ 와 비교하여 상대적으로 낮은 온도 ($700 - 900^{\circ}\text{C}$)에서 포스트 어닐링에 의해 $\sim 2\%$ 로 다소 개선될 수 있을지라도, 이들 두 밀도 발달 곡선은, 냉간 소결 공정이 최종 밀도에 대해 결정 요인 (determinant)인 것으로 분명하게 나타낸다.

[0049]

실험적 관찰에 기초하여, BaTiO_3 나노세라믹에서 냉간 소결 및 상대 어닐링 공정 동안 기본적인 메커니즘 및 주요 단계들은, 다음과 같이 발생하는 것으로 믿어진다: BaTiO_3 나노입자는, 먼저 BaTiO_3 의 수열 합성에 대한 구성분을 함유하는 수 현탁액으로 균일하게 젖어진다. 외부 압력의 도움으로, 액체 상은, 재분배되고 및 입자들 사이에 공극으로 채워져, 입자 압축 및 재배열을 돕는다. 온도의 상승은, 열수 반응을 촉진하여 유리 상을 발생시키고, 및 또한 용액으로 BaTiO_3 표면의 부분 용해의 속도를 높여, 둥근 형상의 결정자를 결과한다. 냉간 소결이 물의 비등점 이상의 온도에서 수행되면, 비-평형 동적 환경은, 수분 함량이 완전히 소비될 때까지, 생성되고 보존된다. 수증기가 세라믹 앙상블 (ceramic ensemble)에서 떨어지면, 추가 압축은, 적용된 외부 압력하에서 진행된다. 시간이 지남에 따라, BaTiO_3 나노입자는, 새롭게 형성된 유리 상, 및 고밀도 (BaTiO_3 에 비해 $\sim 93\%$ 상대 밀도) 결정질 및 유리 상들에 의해 단단히 달라붙어서 평형 상태에 도달하며; 유리 상에서 상응하는 이온 종들 및/또는 원자 클러스터 (리간드)는, 이들이 열 동력학적으로 더 유리함에 따라, 더 낮은 화학적 전위를 갖는 BaTiO_3 결정자에 대해 침전된다. 침전 공정이 진행되는 경우, 결정자의 형상은, 하기에 적용한다: 둥근 형태는, 유리 상이 우세한 경우, 일반적으로 명백해지는 반면, 평면을 갖는 다면체는, 유리 상의 부피가 현저하게 감소된 경우 보통 발달된다. 동시에, 이 공정 동안 질량 수송 (mass transport)은, 표면적의 초과 자유 에너지를 최소화하고 및 표면 및 다공도를 제거하며; 결정자-결정자 접촉의 구역이 증가하여, 단단한 미립자 골격 네트워크의 형성으로 이어지며, 및 또한 $\sim 95\%$ 상대 밀도로 밀도의 추가 개선을 결과한다.

[0050]

BaTiO_3 의 수열 합성은, 복잡한 공정이며, 및 화학 반응 경로는, 수열 조건에 크게 의존하는 것으로 알려져 있다. 비록 BaTiO_3 의 열수 합성에 대한 메커니즘이, 모순된 실험적 관찰이 문헌에 보고된 바와 같이, 여전히 논란의 여지가 있을지라도, 두 메커니즘은 주로 제안되어 왔다: 첫 번째, 하나는, 화학 반응이 TiO_2 입자의 표면에서 시작되고 및 이중 핵생성 공정을 유발하는 것으로 가정하면, "인-시튜 변형 (또는 확산 반응) 메커니즘"이며; 용해된 바륨은, TiO_2 로 확산하여, TiO_2 가 완전히 소비될 때까지 BaTiO_3 의 연속 층을 결과한다. 다른 하나는, TiO_2 입자가 먼저 수용액으로 용해되어 비결정질의 하이드록시 티타늄 복합물 ($\text{Ti}(\text{OH})^{\text{nr}}$)을 발생시키고, 및 그 다음 용해된 바륨과 반응하여 용액/유리 환경으로부터 BaTiO_3 를 균일하게 침전시키는 것을 시사하는 "용해-침전 메커니즘"이다. 화학적 매핑 관찰 (mapping observations)을 고려하여, Ti 원소는, 유리 상으로 균일하게 분포된

것으로 확인된다. 이 관점에서 볼 때, 제시된 냉간 소결 공정은, 아마도 BaTiO₃ 입자상에 에피택셜 성장(epitaxial growth)의 도움을 받은 용해-침전 경로를 통해 발생하는 것을 시사하는 것 같다.

[0051] 요약하면, 고밀도 BaTiO₃ 세라믹은, 일반적으로 고온에서 수행되는 전통적인 열 소결에 대조적으로 엄청나게 낮은 온도에서 성공적으로 얻어진다. 본 발명자들의 실험은, 높은 고밀도 결정/유리 콤팩트(compact)(BaTiO₃에 비해 ~93%의 상대 밀도)가, 180℃의 놀랍도록 낮은 온도에서 먼저 얻어지고; 그 다음, 열 처리 후 완전한 결정화로 이어져, ~95%의 상대 밀도로 밀도를 더욱 개선하는 것을 나타낸다.

[0052] 본 개시의 냉간 소결의 공정은, 중합체와 소결된 무기 화합물, 예를 들어, 세라믹의 복합물을 제조하는데 적용 가능하다. 세라믹의 매우 높은 부피 분율로 단일 단계에서 복합물을 형성하기 위해, 세라믹 및 중합체, 예를 들어, 열가소성 중합체를 공동-소결하는 것은, 중합체에 대한 세라믹의 통상적인 소결 온도에서 큰 차이를 고려해 볼 때, 가능하지 않은 것으로 보인다. 그러나, 이들 가공처리 제한은, 본 개시의 소결 공정으로 극복될 수 있다.

[0053] 본 개시의 또 다른 관점에서, 하나 이상의 중합체와 하나 이상의 소결된 무기 화합물을 포함하는 복합물은, 형성될 수 있다. 상기 공정은, 입자 형태의 적어도 하나의 무기 화합물과 적어도 하나의 중합체를 상기 무기 화합물을 부분적으로 용해할 수 있는 용매를 조합하여 혼합물을 형성하는, 조합 단계를 포함한다.

[0054] 상기 공정은, 상기 혼합물에 압력 및 열을 적용하여, 용매를 증발시키고 및 적어도 하나의 무기 화합물을 밀도를 높여 소결 물질 또는 복합물을 형성하는, 압력 및 열의 적용 단계에 의해 계속된다. 상기 구체 예에서 적용된 열은, 초기의 구체 예에서와 동일한데, 예를 들어, 적용된 열은, 용매의 비등점보다 위로 200℃ 이하의 온도 또는 약 250℃ 이하, 예를 들어, 약 200℃ 이하 또는 약 100℃ 이하와 같은, 약 150℃ 이하의 온도이다. 적어도 하나의 무기 화합물은, 100μm 미만, 또는 50μm, 30μm, 20μm, 10μm 미만, 및 심지어 약 5μm 미만 또는 약 1μm 미만의 크기의 입자의 특정 퍼센트를 포함할 수 있다. 무기 화합물의 높은 상대 밀도는, 단기간 내에 달성될 수 있는데, 예를 들어, 적어도 85% 및 심지어 90% 초과와 같은 상대 밀도는, 180분 미만, 예를 들어, 60분 또는 30분이 같은, 120분 미만에서 달성될 수 있다.

[0055] 하기 표 2는, 본 개시의 구체 예에 따른 냉간 소결에 적절한 열가소성 중합체의 대표적 목록을 제공한다.

표 2

[0056]

열가소성 중합체	일반 약어
Acrylonitrile butadienestyrene	ABS
Aliphatic polyamides	
Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)	PEDOT:PSS
Polystyrene sulfonate	
Poly(methyl methacrylate)	PMMA
Poly(p-phenylene oxide)	PPE
Polybenzimidazole	PBI
Polycarbonate	PC
Polyetherether ketone	PEEK
Polyetherimide	PEI
Polyethersulfone	PES
Polyethylene	PE
Polypropylene	PP
Polystyrene	PS
Polytetrafluoroethylene	PTFE
Polyurethanes	
Polyvinyl chloride	PVC
Polyvinylidene difluoride	PVDF
Sulfonatedtetrafluoroethylene (Nafion)	

[0057] 본 개시의 소결 조건은, 1-단계 소결 공정에서 중합체 및 세라믹 물질을 공동-소결하는 것을 가능하게 한다. 세

개의 예시적인 예는, 마이크로파 유전체 $\text{Li}_2\text{MoO}_4-(\text{-C}_2\text{F}_4\text{-})_n(\text{PTFE})$, 전해질 $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3-(\text{-CH}_2\text{CF}_2\text{-})_x[\text{-CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{-}]_y(\text{PVDF-HFP})$, 및 반도체 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-PEDOT:PSS}$ (폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)폴리스티렌 술폰산염) 복합물을 포함하여 이전에 실현되지 않은 복합물 내로 부 충전제 상 (minor filler phase)으로 중합체와 고밀도 세라믹을 공동-처리하기 위한 능력에 의해 생성된 다양한 전기적 기능성을 나타낸다. 본 발명자들은 이들 복합물을 선택하여, 유전체 특성, 전기 전도성, 및 전자 및 이온 전도성 모두에 대하여 새로운 디자인을 입증한다. 본 개시의 지침 및 데이터를 고려하면, 중합체 제조 접근법은, 세라믹 및 세라믹-중합체 복합물 모두의 소결을 위해 변경될 수 있어, 생산에서 많은 양의 에너지를 절약하고, 처리량을 증가시키며, 및 또한 새로운 복합물 설계를 가능하게 한다.

[0058] 고밀도 Li_2MoO_4 (LM), $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ (LAGP) 및 V_2O_5 세라믹은, 각각 2시간 동안 540°C , 8시간 동안 825°C , 및 2 내지 26시간 동안 $450\text{--}660^\circ\text{C}$ 에서 높은 종래의 열 소결 온도 및 장기 유지 시간과 대조하여, 도 6a-c에 나타난 바와 같이, 120°C 에서 15-60분 동안 냉간 소결될 수 있다. 중합체는 경량 물질이고, 및 이에 의해 세라믹-중합체 복합물의 밀도는, 중합체의 양이 증가함에 따라 감소한다 (도 6a-c). 중합체는, 구체적으로 세라믹 물질의 특성을 보완하도록 선택된다. 예를 들어, PTFE는 매우 우수한 유전체 물질이며, PVDF-HFP는 중합체 겔 전해질의 Li-염의 우수한 호스트 (host)이며, 및 PEDOT:PSS는 우수한 전자 전도성 중합체이다. 모든 $(1-x)\text{LM-xPTFE}$ 및 $(1-x)\text{V}_2\text{O}_5\text{-xPEDOT:PSS}$ 샘플의 상대 밀도는, 90%를 초과하고, 및 $(1-x)\text{LAGP-x(PVDF-HFP)}$ 샘플의 밀도는, 80 내지 88%의 범위이어서, 세라믹-중합체 복합물이 냉간 소결 공정으로 잘 소결될 수 있음을 나타낸다. 플루오로 중합체 PTFE 및 PVDF-HFP와 대조적으로, PEDOT:PSS는, 수용액 내에 약 1.5-2.5의 pH 값을 갖는 친수성 중합체이다 (3-4% PEDOT:PSS). PEDOT:PSS의 낮은 pH 값은, 물에서 V_2O_5 의 용해 속도를 향상시킬 수 있고, 및 $(1-x)\text{V}_2\text{O}_5\text{-xPEDOT:PSS}$ 복합물의 상대 밀도를 약간 개선할 수 있다.

[0059] 냉간 소결 후에 명백한 불순물 상이 없으므로, 세라믹 및 중합체는 동시-소결될 수 있고, 및 2-상 복합물이 형성된 것으로 드러난다. 본 개시에 따른 냉간 소결의 사용은, 소량 및 대량의 중합체를 갖는 고밀도 샘플의 제조를 가능하게 한다. 소량의 중합체가 조성물에 사용되는 경우, 세라믹은, 매트릭스 물질로 역할을 하고 및 중합체는 충전제로 역할을 하며, 및 다량의 중합체가 조성물에 사용되는 경우, 중합체는 매트릭스 물질로 역할을 하고 및 세라믹은 충전제로 역할을 한다. 세라믹-중합체 복합물의 후방 산란 이미지 및 에너지 분산형 분광학 (EDS) 맵은, $(1-x)\text{LM-xPTFE}$, $(1-x)\text{LAGP-x(PVDF-HFP)}$ 및 $(1-x)\text{V}_2\text{O}_5\text{-xPEDOT:PSS}$ 샘플의 밀도가, 상기 밀도 결과와 일치하는, 상대적으로 높다는 것을 나타낸다. 이것은 또한, 우수한 분산 복합물이 120°C 에서 냉간 소결한 후에 얻어질 수 있는 것으로 관찰된다.

[0060] 세라믹-중합체 복합물의 성능은, 성분 물질의 특성, 이들의 부피 분율, 상 연결성 (phase connectivity), 입자 크기, 다공성, 등에 의존한다. 고밀도 세라믹-중합체 복합물은, 본 개시에 따른 냉간 소결에 의해 얻어질 수 있다. 따라서, 중합체의 양을 변화시켜, 도 7a에 예시된 바와 같은, 전기적 및 기계적 특성과 같은, 세라믹-중합체 복합물의 특성을 설계하는 것이 가능하다. x 값의 함수에 따른 $(1-x)\text{LM-xPTFE}$ 복합물의 마이크로파 유전체 (전기적) 특성은, 도 7b-d에 플롯된다. PTFE의 유전율은 Li_2MoO_4 의 유전율보다 낮아서, 복합물의 비유전율 (relative permittivity)은, x가 0으로부터 0.7로 증가함에 따라, 5.8로부터 2.9로 감소한다. 다수의 모델은, 2-상 또는 다중-상 복합물의 평균 유전율을 예측하기 위해 제안되어 왔다. 가장 단순한 모델은, 복합물 물질이, 복합물의 비유전율, ϵ 의 상한 (수학식 1) 및 하한 (수학식 2)을 각각 유도하는, 전기장에 병렬 및 수직 (직렬)으로 배열되는 것으로 가정한다:

[0061] [수학식 1]

[0062]
$$\epsilon = V_1 \epsilon_1 + V_2 \epsilon_2$$

[0063] [수학식 2]

[0064]
$$1/\epsilon = V_1/\epsilon_1 + V_2/\epsilon_2$$

[0065] 여기서, ϵ_1 및 ϵ_2 는, 각각 상 1 및 상 2의 비유전율이고; V_1 및 V_2 ($V_1+V_2=1$)는 이들 2개의 상들의 부피 분율이다. 도 7b에 나타난 바와 같이, $(1-x)\text{LM-xPTFE}$ 복합물의 측정된 비유전율은, 병렬 혼합 법칙 (parallel mixing law)에서 얻은 계산된 값보다 낮고 및 직렬 혼합 법칙에서 계산된 값보다 높다. 일반적으로, 이상적으로 병렬 또는 수직 배열의 가정 (assumption)은, 실제 샘플에 대해 적절하지 않으며, 및 많은 변경된 모델은 추론된다.

확률 문제로 고려되면, 복합물의 비유전율은, 통계의 원칙으로부터 유래될 수 있다:

[수학식 3]

$$\varepsilon^n = V_1 \varepsilon_1^n + V_2 \varepsilon_2^n \quad (-1 \leq n \leq 1)$$

$n = 1$ 및 $n = -1$ 인 경우, 수학식 3은 각각 병렬 및 직렬 혼합 법칙이 된다. 랜덤 배분 시스템의 경우, n 은 0에 접근하고 및 수학식 3은 대수 혼합 법칙 (logarithmic mixing law)의 수학식을 제공한다:

[수학식 4]

$$\lg \varepsilon = \varepsilon_1^{V_1} + \varepsilon_2^{V_2}, \quad \text{즉, } \lg \varepsilon = V_1 \lg \varepsilon_1 + V_2 \lg \varepsilon_2$$

도 7a는, 측정된 유전율 데이터가 수학식 4에 의해 예측된 경향과 잘 일치함을 보여준다.

큐 인자 (Quality factor: Q), 손실 탄젠트의 역수 ($Q = 1/\tan \delta$)는, 마이크로파 시스템의 에너지 손실을 나타내는 중요한 파라미터이다. 도 7c는, PTFE의 양이 변화되는 경우, $Q \times f$ (f , 공진 주파수) 값이 명백한 하락을 보이지 않음을 보여주며, 이는 (1-x)LM-xPTFE 복합물이 마이크로파 적용을 위해 사용될 수 있음을 나타낸다. 본 발명자들은 또한, 세라믹의 높은 부피 분율을 갖는 (1-x)LM-xPTFE 복합물의 밀도, 유전율 및 $Q \times f$ 값이, (아래 실시 예 섹션에 제공된) 표 4에 나타난 바와 같이, 종래의 고온 프레스 공정과 대조적으로, 냉간 소결에 의해 개선될 수 있음을 입증한다. 공진 주파수의 온도 계수 (TCF)는, 물질의 열 안정성을 나타내고, 및 온도-공진 주파수 곡선의 기울기, $TCF=1/f_0 \cdot df/dT$ 로부터 얻을 수 있다. LM 및 PTFE는, 다른 TCF 값을 가지므로, x 가 0으로부터 0.7로 증가하면, (1-x)LM-x PTFE 복합물의 TCF 값은, -170로부터 -7.2 ppm $^{\circ}\text{C}^{-1}$ 로 이동한다 (도 7d). 이 결과는, LM의 공진 주파수의 열 안정성이 PTFE를 첨가하여 개선될 수 있음을 보여준다. 복합물의 TCF 값을 예측하는 간단한 가정은, 유전율의 대수 혼합 법칙에서 유래된 선형 혼합 규칙이다:

[수학식 5]

$$TCF = V_1 TCF_1 + V_2 TCF_2$$

여기서, TCF_1 및 TCF_2 는, 각각 상 1 및 상 2의 TCF 값이다. 실험적 TCF 값은, 수학식 5의 예측과 유사함을 볼 수 있다.

중합체는, 딱딱한 물질인 세라믹에 비해 상대적으로 연질의 물질이어서, (1-x)LM-xPTFE 복합물의 탄성 및 전단 모듈러스는, 도 7e에 나타난 바와 같이, PTFE 함량이 증가함에 따라 감소한다. 유전율의 예측과 유사하게, 복합물의 탄성/전단 모듈러스를 계산하기 위한 많은 모델이 있다. 상한값 및 하한값은, 복합 물질이 로딩의 방향에 병렬 및 수직 (직렬)으로 각각 정렬되는 것으로 가정하여, 결정될 수 있다. 일반적으로, 모듈러스는, 도 7e에 나타난 바와 같이, 상한값과 하한값 사이에 있다. 여기서, 다시 대수 혼합 규칙을 사용하여, 복합물의 측정된 모듈러스는, 계산된 물질과 잘 일치한다. PTFE의 양이 많은 경우, 측정된 모듈러스는, 계산된 모듈러스보다 약간 작다. 이 영역에서, PTFE는 매트릭스로 고려될 수 있으며, 및 세라믹은 충전제이다. 많은 다른 모델은 (1-x)LM-xPTFE 복합물의 모듈러스를 예측하는데 사용될 수 있다.

PVDF-HFP 공중합체의 비결정질 영역은, 함침시 액체 전해질을 흡수한다. 따라서, 복합 전해질은, 액체 전해질에 함침되어 이온 전도도를 증가시킨다. 1M LiPF₆ EC-DMC (50:50 vol.%)에 함침된 (1-x)LAGP-x(PVDF-HFP) 복합물의 25 $^{\circ}\text{C}$ 에서 전도도는 3.3×10^{-5} 내지 $1.4 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ 의 범위이고, 반면에 활성화 에너지는 0.28 내지 0.43 eV 범위이다 (도 8a 및 8b). 잘-결정화된, 전통적으로 소결된 LAGP는, 25 $^{\circ}\text{C}$ 에서 $3 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ 의 전도도를 갖는다. < 0 $^{\circ}\text{C}$ 온도에서, 액체 전해질은 추출되는 반면, > 50 $^{\circ}\text{C}$ 에서, 액체 전해질은 건조된다. 따라서, 0 $^{\circ}\text{C}$ 내지 50 $^{\circ}\text{C}$ 의 적당한 온도 범위를 벗어나면, 전도도는 유지 시간에 따라 안정하지 않다.

중합체와 함께 및 없이, 냉간 소결된 LAGP의 총 활성화 에너지는, 부분적으로 비결정질의 입계 (0.60eV)와 일치한다. 입계는, 중합체와 함께 및 없이, 냉간 소결된 LAGP의 총 전도 (conduction) 및 총 활성화 에너지를 특징짓는다. 대조적으로, 잘-결정화된, 전통적으로 소결된 LAGP 결정립 및 입계 영역들은, 유사한 활성화 에너지 ($0.40 \pm 0.02\text{eV}$)를 갖는다. 문헌은, 입계 저항의 기원이 제한된 입계 접촉 구역으로부터 기하학적 전류 제약 (current constriction)인 것으로 설명한다. 중합체와 세라믹의 공동-소결이 저항성 입계를 물리적으로 가교할 수 있지만, 액체 전해질에서 복합물의 함침은, 이들 저항성 입계를 이온적으로 가교하는 데 요구된다. 액체 전

해질 흡수를 통한 중합체 팽창은, 또한 입계 접촉 구역을 증가시킨다. 중합체 팽창이 복합물 치수를 변화시키는, 중합체 로딩 > 30 vol.%을 갖는 조성물은, 플렉시블한, 용매 주조 복합물에 보고되어 왔다. 실온에서 액체 전해질에 60일 동안 함침 후에, $(1-x)\text{LAGP}-x(\text{PVDF-HFP})$ 에서 $x < 0.30$ 인 복합 전해질의 치수는, 변화하지 않는다. 복합물 전해질 치수에서 변화가 없음은, 중합체의 팽창을 제약하는 냉간 소결된 세라믹과 연관된다.

[0079] V_2O_5 는 넓은 밴드갭 반도체로서, 실온에서 $10^{-5} \sim 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 의 전자 DC 전도도 (σ) 및 0.17~0.21 eV의 활성화 에너지를 가진다. 냉간 소결된 V_2O_5 세라믹의 DC 전도도 ($4.8 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$) 및 활성화 에너지 (0.25 eV)는, 종래의 열 소결에서 얻은 것과 비슷하다. 실온에서 150 S cm^{-1} 의 높은 전도도를 갖는 PEDOT:PSS (18 μm 필름)의 첨가를 통해, 더욱 향상된 전도도는 고려될 수 있다. 이는, 도 8c에 나타난 바와 같이, PEDOT:PSS 첨가로 체계적으로 개선되는 DC 전도도를 갖는 냉간 소결된 복합물에서 입증된다. 놀랍게도, $(1-x)\text{V}_2\text{O}_5-x\text{PEDOT:PSS}$ 복합물의 DC 전도도는, 최대 1-2% PEDOT:PSS를 첨가하여 1-2 차수 (orders) 만큼 증가될 수 있다. $(1-x)\text{V}_2\text{O}_5-x \text{ PEDOT:PSS}$ ($0.8x=0.27$) 복합물의 활성화 에너지는, 0.22-0.23 eV의 범위이며, 및 순수 V_2O_5 세라믹의 활성화 에너지보다 낮다 (도 8d).

[0080] 요약하면, 세라믹-중합체 복합물은, 본 개시의 냉간 소결 공정을 사용하여 제조될 수 있다. 복합물은, 광범위한 중합체를 포함할 수 있고, 및 낮은 소결 온도 (예를 들어, 120 $^\circ\text{C}$ 만큼 낮은 온도) 및 짧은 시간 (예를 들어, 15-60분의 범위) 동안 고밀도로 소결될 수 있다. 복합물의 전기적 및 기계적 특성은, 혼합 법칙에 의해 예측될 수 있다. 본 개시의 냉간 소결 공정은, 세라믹 및 중합체의 가공처리 차이를 매우고, 및 전통적으로 양립할 수 없는 세라믹 및 중합체를 사용하는 물질 시스템 및 장치에 대한 간단하고 효과적인 방식을 가능하게 한다. 통상적으로, 수백의 온도는, 높은 부피 분율의 세라믹 물질로 한 단계에서 이들 물질을 동시-처리하는 능력을 분리시킨다. 그러므로, 본 개시의 냉간 소결 공정은, 약 200 $^\circ\text{C}$ 이상의 온도에서 분해되거나 또는 산화되는 물질을 포함하는 소결 물질 및 복합물의 제조를 가능하게 한다.

[0081] 냉간 소결은, 이의 저온 공정에 주로 기인한 새로운 물질 및 장치의 제작을 가능하게 한다. 예를 들어, 본 개시의 냉간 소결 공정은, 동일한 기판상에 세라믹, 중합체 및 금속과 같은 다른 물질의 고밀도화를 가능하게 하여 기능성 회로 (functional circuitry)를 얻는다. 이러한 물질 및 장치는, 세라믹 페이스트와 같은, 세라믹을, 기타 물질과 함께 또는 없이, 기판 (예를 들어, 금속, 세라믹, 중합체로 구성된 기판)상으로 침착시켜 제작될 수 있다. 기판은, 다른 장치 층들 중에서 침착된 세라믹과 기판 사이에 전극 층 (electrode layer)을 가질 수 있다. 침착 후에, 세라믹은, 수성 용매에 침착된 세라믹을 노출시키는 것과 같이 용매와 조합될 수 있어 거의 균일하게 습윤된 침착된 세라믹을 형성한다. 열 및 압력은 그 다음 침착된 및 습윤된 세라믹에 적용되어, 다른 구체 예들에 대해 열 및 압력이 기술되는 것과 동일한 방식으로 기판상에 세라믹을 소결시킬 수 있다. 구체 예에서, 공정은 5,000 MPa 이하, 예를 들어, 2000 Mpa 미만, 또는 약 30 Mpa 내지 약 1,000 MPa의 압력으로, 200 $^\circ\text{C}$ 미만, 예를 들어, 150 $^\circ\text{C}$ 미만으로 가열될 수 있다. 냉간 소결 공정에 의해, 기판상에 소결된 세라믹은, 85% 이상과 같은 80% 초과 및 심지어 90% 초과와 상대 밀도를 달성할 수 있다. 부가적으로, 세라믹의 높은 상대 밀도는, 짧은 기간 내에 달성될 수 있는데, 예를 들어, 적어도 85% 및 심지어 90% 초과와 상대 밀도는, 180분 이하, 예를 들어, 60분 이하 및 심지어 30분 이하와 같은, 120분 내에 달성될 수 있다. 금속 및 중합체 기판 모두에 냉간 소결된 커패시터를 제작은 하기 실시 예에서 제공된다.

[0082] 실시 예

[0083] 하기 실시 예는, 본 발명의 특정 바람직한 구체 예를 더욱 예시하기 위한 것으로 의도되는 것이지, 사실상 제한하는 것은 아니다. 당업자는, 여기에 기재된 특정 물질 및 절차에 대해, 일상적인 실험을 사용하여, 다수의 등가물을 인식하거나, 또는 확인할 수 있을 것이다.

[0084] 분말 제조. NaCl (99.9%), Li_2CO_3 (99%), Na_2CO_3 (99.95%), K_2CO_3 (99%), MoO_3 (99.5%), WO_3 (99.8%), V_2O_5 (99.7%), CsBr (99%), CsSO_4 (99%), ZnMoO_4 (98%), Gd_2O_3 (99.99%), $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (95%), LiVO_3 (99.9%), BiVO_4 (99.9%), AgVO_3 , Na_2ZrO_3 (98%), KH_2PO_4 (99%), 및 시트르산 일수화물 (monohydrate) (99.5%)은 Alfa Aesar로부터 구매된다. $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ (97%) 나노분말, V_2O_5 (98%), 및 ZnO (99%)는, Sigma-Aldrich에 의해 제공된다. Bi_2O_3 (99.9%), E-유리 섬유 (70 μm) 및 Teflon (PTFE)은, MCP Inc., TAP Plastics Inc. 및 Howard Piano Industries로부터 각각 구매된다. Li_2MoO_4 , $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$, $\text{K}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ 및 Li_2WO_4 분말은, 화학양론적 양의 Li_2CO_3 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 , MoO_3

및 WO_3 를 사용하여 고체 상태 반응 방법에 의해 합성된다. 원료의 혼합물은, 24시간 동안 에탄올에서 지르코니아 볼로 밀링된다. 건조 후에, 분말은 $450\sim 600^\circ\text{C}$ 에서 공기 중에서 하소되고, 뒤이어 24시간 동안 에탄올 및 ZrO_2 로 제2 볼 밀링된다. 그 다음, 약간의 Li_2MoO_4 분말은, 하기 화학식: $0.8\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{-}0.2\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, $0.5\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{-}0.5\text{PTFE}$, 및 $0.8\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{-}0.2\text{EG}$ (부피 분율)에 따라 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, PTFE, 및 E-유리 섬유 (약어 "EG")와 혼합된다. 혼합물은 에탄올에서 볼 밀링되고 및 그 다음 건조된다. 이들 물질에 대한 입자 크기는, SEM 주사 전자 현미경으로 측정되고, 및 입자 크기는 0.5 내지 10 microns의 범위이다.

[0085] 벌크 세라믹 제조. MoO_3 , WO_3 , V_2O_3 , V_2O_5 , ZnO , Bi_2O_3 , CsBr , Li_2CO_3 , CsSO_4 , Li_2MoO_4 , $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$, $\text{K}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$, ZnMoO_4 , $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$, Li_2WO_4 , Na_2WO_4 , LiVO_3 , BiVO_4 , AgVO_3 , Na_2ZrO_3 , LiFePO_4 , 및 KH_2PO_4 의 고밀도 세라믹, 및 $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{-BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{-PTFE}$, 및 $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{-EG}$ 의 고밀도 복합물은, 냉간-소결 단계를 포함하는 다음의 방법을 통해 제조된다.

[0086] 방법 1: ZnO 를 제외한 모든 분말은, 피펫을 사용하여 4~25wt%의 탈 이온수와 혼합된다. ZnO 는, 0.5 - 5.0 M 아세트산의 농도 (약 2-4의 pH 값)로 수성 아세트산 용매와 혼합된다. 막사사발과 막자 (mortar and pestle)로 교반한 후, 가습된 분말은, 120°C 에서 80~570MPa의 일축 압력하에서 고밀도 펠릿 (직경 12.7 mm, 높이 1~5 mm)으로 강철 다이 (steel die)를 이용하여 고온-가압된다. 다이는 120°C 에서 1시간 이상 예열된다. 마지막으로, 펠릿은 120°C 의 오븐에 6시간 동안 방치하여 물 잔류물의 가능성을 제거한다.

[0087] 방법 2: 모든 건조 분말은, 실온에서 저압 (30~70MPa)하에서 연질 펠릿으로 가압된다. 그 다음, 펠릿은 10~360분 동안 습한 분위기 (탈 이온수 또는 항온항습기를 가열하여 발생된 수증기)에 놓인다. 습윤화된 펠릿은 120°C 에서 80~570 MPa의 일축 압력하에서 고밀도 펠릿으로 강철 다이를 이용하여 고온-가압된다. 상기 다이는 1시간 이상 120°C 에서 예열된다. 마지막으로, 펠릿은 120°C 의 오븐에 6시간 동안 방치하여 물 잔류물의 가능성을 제거한다.

[0088] 다층 세라믹 제조. Li_2MoO_4 및 $\text{K}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ 테이프는, 테이프 캐스팅 절차에 의해 제조된다. 분말은, 96wt%의 메틸에틸케톤 (MEK) 및 4wt%의 Qpac의 용액에 먼저 첨가되고, 및 지르코니아 볼로 밀링된다. 그 다음, 66.3wt%의 메틸에틸케톤 (MEK), 28.4wt%의 Qpac 및 5.3wt%의 Santicizer-160의 또 다른 용액은, 슬러리로 첨가된 다음, 부가적인 볼 밀링이 수반된다. 테이프 캐스팅은, 닥터 블레이드 캐스팅 헤드 (doctor blade casting head)를 갖는 실험실-형 캐스팅 기계를 사용하여 수행된다. 실리콘-코팅된 Mylar (폴리에틸렌 테레프탈레이트)는, 캐리어 필름 (carrier film)으로 사용된다. 캐스트 슬러리는, 실온에서 건조된다. $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{-K}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ 다층의 경우, Li_2MoO_4 및 $\text{K}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ 그린 테이프 (green tapes)는 교대로 스택된다. $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{-Ag}$ 다층의 경우 은 페이스트는, Li_2MoO_4 그린 테이프 상에 인쇄되고, 및 두 개의 은-인쇄된 층 및 10개의 Li_2MoO_4 층들은 함께 스택된다. 그 다음, 스택된 $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{-K}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ 및 $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{-Ag}$ 층들은, 20분 동안 80°C 에서 20MPa의 등압하에서 적층된다. 바인더는, $0.5^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 가열 속도로 공기 중에서 10시간 동안 175°C 에서 태워버린다. 상기 다층은, 이전에 기재된 바와 같이, 냉간-소결 제작 단계를 사용하여 소결된다. 특히, 다층은 10~360분 동안 습한 분위기 (탈 이온수 또는 항온항습기를 가열하여 발생된 수증기)에 놓인다. 그 다음, 습윤화된 다층은, 120°C 에서 80~570MPa의 일축 압력하에서 고밀도 세라믹으로 강철 다이를 이용하여 고온-가압된다. 상기 다이는 1시간 이상 동안 120°C 에서 예열된다. 냉간 소결 후, 공동-소성된 다층은, 잔류 수산화물의 가능성을 제거하기 위해 6시간 동안 120°C 에 오븐에 놓인다.

[0089] 소결된 샘플의 벌크 밀도는, 질량/형상비 또는 아르키메데스 법에 의해 측정된다. 상대 밀도는, 단결정 형태의 물질의 상응하는 밀도의 밀도에 걸쳐 실험 측정된 벌크 밀도의 비에 의해 결정된다.

[0090] 하기 표 3은, 용매로서 물을 포함하고, 350MPa의 압력하에 120°C 에서 냉간 소결 단계로 제조된 특정 세라믹에 대한 밀도 및 성능 특성을 제공한다.

표 3

	저온 소결 공정 (CSP)			종래의 열 소결 공정
	밀도 (g/cm^3)	상대 밀도	성능	성능
Li_2MoO_4	2.9	95.7%	$\epsilon_r=5.6$ $Q \times f=30,600 \text{ GHz}$ $\tan \delta=5.7 \times 10^{-4} (17.4 \text{ GHz})$	$\epsilon_r=5.5$ $Q \times f=46,000 \text{ GHz}$

$\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$	3.45	93.7%	$\epsilon_r=13.4$ $Q \times f=14,900 \text{ GHz}$ $\tan \delta=7.5 \times 10^{-4} (11.2 \text{ GHz})$	$\epsilon_r=12.9$ $Q \times f=62,400 \text{ GHz}$
$\text{K}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$	3.39	94.1%	$\epsilon_r=9.8$ $Q \times f=16,000 \text{ GHz}$ $\tan \delta=8.3 \times 10^{-4} (13.3 \text{ GHz})$	$\epsilon_r=7.5$ $Q \times f=22,000 \text{ GHz}$
V_2O_5	3.03	90.2%	$\sigma_c=4.8 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$	$\sigma_c=10^{-5} \sim 10^{-3} \text{ S/cm}$

[0092] ϵ_r , 마이크로파 유전율. $\tan \delta$, 손실. Q , Q 인자 ($Q=1/\tan \delta$). f , 공진 주파수. σ_c , DC 전도도.

[0093] 열수 보조 세라믹 가공처리. BaTiO_3 나노분말 (99.9%, 입방형 상을 갖는 50nm)은, 상업적 공급원 (예를 들어, US Research Nanomaterials, Inc.)으로부터 구입된다. $\text{Ba}(\text{OH})_2/\text{TiO}_2$ 현탁액 (suspension)은, 상응하는 화학물질을 탈 이온수와 혼합하여 제조된다. $\text{Ba}(\text{OH})_2:\text{TiO}_2$ 의 몰비는, 1.2:1이고, 및 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 의 농도는 0.1 mol L^{-1} 이다. 세라믹 펠릿을 형성하기 위해, 0.14-0.15g $\text{Ba}(\text{OH})_2/\text{TiO}_2$ 현탁액은, 0.56g의 BaTiO_3 나노분말에 첨가되고; 혼합물은, 3분 동안 막사사발과 막자를 사용하여 분쇄된다. 혼합물은, 10분 동안 실온 (25°C)에서 먼저 430MPa 하에서 일축으로 가압되고, 및 그 다음 온도는 9°C min^{-1} 의 전체 속도로 180°C 까지 상승된다. 온도는, 1분 내지 3시간 동안 등온으로 유지하여 일련의 샘플을 얻는다. 제조된-대로의 세라믹 펠릿은, 먼저 200°C 에서 밤새 구워져 가능한 물 잔여물을 더욱 제거한 다음, $700\text{--}900^\circ\text{C}$ 에서 3시간 동안 공기 중에서 5°C min^{-1} 의 온도 상승 속도로 더욱 어닐링된다. 밀도는, 액체 매체로서 아세톤 (0.791 g cm^{-3})을 사용하여 아르키메데스 법에 의해 측정된다.

[0094] 상 구조는, Cu-K α 방사선으로 X-선 회절 (Panalytical, X'Pert PRO)에 의해 관찰된다. 유전체 측정을 위해, 백금은 전극으로 스퍼터링되고, 및 유전체 특성은, 2°C min^{-1} 속도로 200°C 로부터 실온으로 냉각되는 동안 LCR 미터 (HP4284A, Agilent Technologies)에 의해 1 kHz - 1 MHz에서 측정된다. 열중량-질량 스펙트럼 (TGA-MS Q50, TA Instrument) 분석은, $10^\circ\text{C min}^{-1}$ 로 30°C 로부터 900°C 까지 헬륨 분위기에서 수행된다. 소결된 펠릿으로부터 으개진 세라믹 분말은 사용된다. 가열 전에, 샘플은 1시간 동안 30°C 에서 유지되어 평형 상태에 도달한다. TEM 표본은, 기계적인 시닝 (thinning), 연마, 및 이온 밀링을 포함하는 표준 절차를 통해 제조된다. 표본은 $\sim 30 \mu\text{m}$ 두께로 연마되고, 및 그 다음 몰리브덴 그리드 (molybdenum grids)에 부착된다. 포일은 전자 투과성 천공 (electron transparent perforation)이 형성될 때까지 Ar-이온 밀 (Gatan, PIPS II)로 더욱 시닝된다. 극저온 단계 (cryogenic stage)는, 표본을 이온 밀링 동안 액체 N_2 온도로 냉각시키는데 사용되어 구조적 손상 및 인공 결함 (artifacts)을 최소화시켰다. 미세구조 및 화학적 연구는, 200kV의 가속 전압에서 작동하는 Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS) 시스템이 장착된 Talos (FEI, Talos) 현미경에서 수행된다.

[0095] 세라믹/중합체 복합물.

[0096] $(1-x)\text{LM-xPTFE}$ 분말 제조: 미세 분말을 얻기 위해, Li_2MoO_4 (Alfa Aesar, 99%)는 막사사발로 분쇄한 후, 에탄올에서 48시간 동안 불 밀링된다. 건조된 후에, Li_2MoO_4 분말은, 하기 조성물: $(1-x) \text{ LM-x PTFE}$ ($x = 0, 10, 40, 50, 60, 70 \text{ vol.}\%$)에 따라 PTFE (Howard Piano Industries)와 혼합된다. 혼합물은, 에탄올에서 24시간 동안 불 밀링된 후, 85°C 에서 건조된다.

[0097] $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ 분말 제조: Li_2CO_3 (Alfa Aesar, 99%), Al_2O_3 (Tape Casting Warehouse, Inc.), GeO_2 (Alfa Aesar, 99.98%), 및 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (Alfa Aesar, 98%)의 화학양론적 양은 24시간 동안 불 밀되고, 30분 동안 750°C 에서 공기중에 하소되며, 및 24시간 동안 다시 불 밀링된다. 밀링된 분말은, 피복된 알루미늄 도가니에 넣고, 및 스플랫-퀵칭되기 (splat-quenched) 전에, 1시간 동안 1380°C 에서 공기 중에서 용융된다. 스플랫-퀵칭된 유리는, 3.75시간 동안 450°C 에서 어닐링되고, 및 8시간 동안 825°C 에서 공기 중에서 결정화된다. 유리-세라믹 분말은, $74 \mu\text{m}$ 메쉬를 통해 체질된다.

[0098] $(1-x)\text{V}_2\text{O}_5$ -xPEDOT:PSS 분말 제조: V_2O_5 분말 (Sigma Aldrich, 98%)은, 먼저 탈 이온수에 분산시킨 후 및

PEDOT:PSS 용액 (Sigma Aldrich, 고-전도도 등급, H₂O에 3-4%)과 비율 ($x = 0, 0.8, 1.6, 3.2, 14.9, 27$ vol.%)로 혼합된다. 혼합물은, 실온에서 4시간 동안 교반되고, 및 120℃에서 건조된다.

[0099] 복합물 냉간 소결: 고밀도 복합물은, 냉간 소결 공정으로 제조된다. (1-x) LM-xPTFE의 경우에서, 적절한 양의 탈 이온수 (6 내지 12wt.%)는, Li₂MoO₄ 및 PTFE의 혼합물에 첨가되고, 및 막자사발 및 막자로 균일하게 혼합된다. 그 후, 습윤화된 분말은, 350MPa 일축 압력하에 120℃에서 15-20분 동안 고밀도 샘플로 가압된다. (1-x)LAGP-x(PVDF-HFP)의 경우에서, 30-39 vol.%의 탈 이온수는 LAGP에 첨가되고, 및 막자사발 및 막자에서 균질화된다. LAGP 및 PVDF-HFP (Arkema, Kynar Powerflex LBG)는, 액체 질소에서 스월링 (swirling)하여 혼합되고, 및 1시간 동안 120℃에서 400MPa 일축 압력하에서 가압된다. (1-x)V₂O₅-xPEDOT:PSS의 경우, 습윤화는 탈 이온수 (11-17 wt%)로 수행되고 및 고밀도 세라믹-중합체 복합물은, 20-30분 동안 120℃에서 350MPa의 일축 압력하에서 가압된다.

[0100] 특성화: 냉간 소결 후의 복합물의 상 순도 (phase purity) 및 조성은, X-선 회절 (PANalytical Empyrean)에 의해 결정된다. 에너지 분산성 분광계 (EDS)를 갖는 환경 주사 전자 현미경 (ESEM, FEI, Quanta200)은, 단면상에 냉간 소결된 샘플의 미세구조 및 원소 분포를 분석하는데 사용된다. 벌크 밀도는, 질량/형상 부피 비 및 아르키메데스 법으로 측정된다. (1-x)LM-xPTFE의 마이크로파 유전체 특성 (유전율 및 $Q \times f$ 값)은, 벡터 네트워크 분석기 (Anritsu 37369D)로 TE₀₁₁ 모드에서 Hakki-Coleman 방법을 사용하여 확인된다. 공진 주파수의 온도 계수 (TCF) 값은, 네트워크 분석기, 원통형 공진 공동 (resonant cavity) 및 온도 챔버 (Delta 9023, Delta Design, Poway, CA)로 TE₀₁₆ 차폐된 공간법 (cavity method)을 사용하여 얻어지고, 및 다음과 같이: $TCF = (f_{85} - f_{25}) / (f_{25}(85 - 25)) \times 10^6 \text{ ppm } ^\circ\text{C}^{-1}$ 계산되며, 여기서, f_{25} 및 f_{85} 는 각각 25℃ 및 85℃에서 공진 주파수이다. 탄성 및 전단 모듈러스 측정은, ASTM 표준 E 494-05에 기초한 음속 방법에 의해 수행된다. Li-이온 전도성 (1-x)LAGP-x(PVDF-HFP) 복합물에 대한 임피던스 측정을 수행하기 위해, 100nm 두께의 Au 전극은, 펠터팅상에 스퍼터링된다. 펠터팅은, Ar 글러브박스 내부에서 25℃의 1M LiPF₆ EC-DMC (50:50 vol.%) (BASF Selectilyte LP 30)에 침침되고 및 임피던스 분광법을 위한 기밀 셀 (air-tight cells) (Solartron Ametek ModuLab)에 로딩되기 전에 과잉의 액체를 닦아낸다. 액체의 흡수는 5 내지 10 wt% (10 내지 12 μl)이다. (1-x)V₂O₅-xPEDOT:PSS에 대한 DC 전기 전도도를 측정하기 위해, 디스크는, 10×2×1 mm의 치수를 갖는 바들 (bars)로 절단된다. 상기 바들을 연마한 후, Pt 전극은 침착되고 및 Ag 와이어는, Ag 에폭시 (Epo-tek H20E)로 부착된다. DC 전기 전도도는, Keithley 2700 Integra 시리즈 디지털 멀티미터로 4 단자 기법을 사용하여 측정된다.

[0101] 하기 표 4는, 고온 프레스 및 냉간 소결 공정 (CSP)에 의해 제조된 0.9Li₂MoO₄-0.1PTFE 복합물의 밀도 및 유전 특성을 제공한다.

표 4

	밀도 (g cm^{-3})	상대 밀도 (%)	ϵ_r	$Q \times f$ (GHz)	$\tan \delta$
고온 프레스	2.5	85	4.7	10430	1.7×10^{-3} (22.9 GHz)
CSP	2.85	95.8	5.2	25150	7.2×10^{-4} (18.1 GHz)

[0103] 전자세라믹 (Electroceramics)

[0104] 세라믹 잉크는, 사용 전에 에탄올에서 48-100시간 동안 불-밀링된 리튬 폴리브덴 산화물 분말 (99%, Alfa Aesar, Ward Hill, MA)을 사용하여 제조된다. 인쇄 비히클은, QPAC 40 (폴리(프로필렌 카보네이트)) 수지 (Empower Materials, New Castle, DE)와 에틸렌글리콜 디아세테이트 (97%, Alfa Aesar, Ward Hill, MA)를 유성 원심 혼합기 (AR250, Thinky USA, Laguna Hills, CA)에서 각각 15wt% 및 85wt%의 양으로 수지가 용매에 완전히 용해될 때까지 혼합시켜 제조된다. 잉크를 제형화하기 위해, Li₂MoO₄, 인쇄 비히클, 에틸렌글리콜 디아세테이트 및 부틸벤질 프탈레이트 S-160 (Tape Casting Warehouse, Morrisville, PA)는 각각 66.1, 22.0, 11.0 및 0.9 wt%의 양으로, 혼합되고 및 유성 원심 혼합기에서 균질화된다.

[0105] 기판은, 32×32mm 정사각형으로 PET (폴리에틸렌 테레프탈레이트) 시트 (Tape Casting Warehouse, Morrisville, NJ)를 절단하여 제조되고, 및 그 다음 25.4×25.4mm 정사각형 패턴으로 은 잉크 (5029, DuPont,

Wilmington, DE, USA)를 사용하여 금속화되어 하부 전극을 형성한다. 200 mesh 스테인레스 스틸 스크린 (UTZ LLC, Little Falls, NJ)은, 패턴을 인쇄하는데 사용된다. 은 잉크는, 30분 동안 120℃에서 경화된다. 선택적으로, 50 micron 두께의 니켈 포일 (99+%, Alfa Aesar, Ward Hill, MA) 기판은 또한 제조된다. 세라믹 잉크는, 5x5 mm 정사각형의 패턴을 갖는 400 카렌더링된 메쉬 스테인레스 스틸 스크린을 사용하여 금속화된 PET 기판상으로 인쇄된다. 이중 패스 (double pass)는, 이중-층 인쇄의 각 인쇄된 층에 대해 사용되고, 여기서, 잉크는 120℃에서 15분 동안 층들 사이에서 건조된다. 세라믹 잉크는, 또한 전술된 바와 같이 25.4x25.4mm 정사각형 패턴, 200 메쉬 스크린을 사용하여 니켈 포일 기판 상으로 인쇄된다. 단일 층 인쇄는 전술된 바와 같이 건조된다. 바인더 소진 (burnout)은, 0.2℃/min로 니켈 샘플에 대해 150℃까지, 및 PET 샘플에 대해 175℃까지, 6시간 동안 피크 온도에서 머물러 수행된다.

[0106] 냉간 소결은, 인쇄된 샘플을 35-40℃의 밀봉된 비이커에서 수증기에 먼저 노출시켜, 밝은 흰색 인쇄가, 물이 인쇄된 잉크 정사각형으로 흡수되었음을 나타내는, 흐릿한 회색이 될 때까지 수행된다. 젖은 샘플은, 약 1분 동안 방치하여, 인쇄된 필름의 상부에 실리콘 코팅된 PET 시트를 놓기 전에, 과잉의 물이 평형을 이루도록 한다. 샘플은, 그 다음 몇몇 종이의 시트들 또는 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE) 시트들 사이에 놓이고 및 120℃로 예열된 평압 프레스 (platen press)로 로딩된다. 종이 및 PTFE는, 12-15 분 동안 스택에 적용되는 70 내지 100MPa 압력으로 샘플 상에 압력을 고르게 분산시키는 데 사용된다. 적층 사이클의 종료시, 종이 또는 PTFE 및 PET 필름은, 샘플로부터 조심스럽게 제거되고, 및 인쇄된 필름은 반투명의 밝은 회색을 나타낸다. 상부 전극은, 콜로이드 은 페이스트 (Pelco, Ted Pella, Redding, CA)를 사용하여 원형 형태 (circular configuration)로 적용된다. 전극은, 실온에서 10분 동안 건조된다.

[0107] 1 kHz, 실온에서 정전용량, C 및 손실 ($\tan \delta$)은, PET 샘플에 대해 LCR 미터 (Model E4980, Agilent, Santa Clara, CA)를 사용하여 측정되고, 및 니켈 포일 샘플에 대해, LCR 미터 (Model SR715, Stanford Research, Sunnyvale, CA)는 사용된다. 두께 (t)는, 다이얼 게이지 (dial gauge) (Model ND280, Heidenhain, Traunreut, Germany)를 사용하여 측정된다. 비유전율, ϵ_r 은 상부 전극의 면적, A 및 수학식, $C = \epsilon_0 \epsilon_r A/t$ 를 사용하여, 평행 판 커패시터 근사법으로부터 계산된다. 인쇄된 시료의 미세구조는, 환경 주사 방출 현미경 (E-SEM, FEI Quanta200, Hillsboro, OR)을 사용하여 연구된다.

[0108] 1kHz, 실온에서 정전용량 및 손실은, 측정되고 및 유전율은 니켈 포일 상에 단일-층 커패시터에 대해 20-21 microns, 및 PET 필름상에 이중-층 인쇄 커패시터에 대해 30-31 microns의 결정된 인쇄 두께에 기초하여 계산된다. 프레스 (pressing) 동안 샘플을 감싸는 종이 또는 플라스틱의 타입과 같은, 적층 조건은, 전기적 특성에 영향을 미칠 수 있는 것으로 나타났다. 어레이 (array)에서 9개의 커패시터 모두가 고밀도화된 것을 나타내기 때문에, 몇몇 광택지의 시트는, 가장 매끄럽고 및 최대로 균일한 적층 조건을 제공하는 것으로 관찰된다. 이것은, 그린 상태 (green state) 샘플을 고밀도화된 샘플을 시사하는 흐릿한 회색으로 나타내는, 흰색으로부터 색상 변화, 및 유사한 전기적 특징에 의해 나타난다. 평균화된 유전 특성의 결과는, 공정에 대한 다양한 변경과 함께 표 5에 요약된다. 540℃에서 소성되고 및 13.051GHz로 실온에서 측정된 Li_2MoO_4 에 대해 보고된 유전 특성은, 비유전율이 5.5이다. Zhou 등의, "Microwave Dielectric Ceramics in $\text{Li}_2\text{O}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{MoO}_3$ System with Ultra-Low Sintering Temperatures," J. Am. Ceram. Soc., 93 [4] 1096-100 (2010), 참조. 도 9a-9b는, PET 필름상에 Ag 전극으로 인쇄 및 소결된 Li_2MoO_4 세라믹 잉크의 단면도를 나타낸다. Li_2MoO_4 세라믹은, Ag 전극과 공존하여, 인쇄된 Li_2MoO_4 세라믹이 120℃에서 냉간 소결 공정에 의해 Ag 전극과 동시-소결될 수 있음을 보여준다.

표 5

[0109] 실온, 1kHz에서 시험된 저온 소결 Li_2MoO_4 인쇄된 커패시터의 전기적 특성 요약

기판 타입	프레스 조건	정전용량	Tan δ	유전 상수	프레스 보조물
Ni 포일	120℃에서 100 MPa, 15 min.	52 pF	0.012	4.4	종이
Ni 포일	120℃에서 100 MPa, 15 min.	47 pF	0.025	3.6	PTFE
PET	120℃에서 100 MPa, 12 min.	17.1 pF	0.006	5.0	광택지

[0110] 본 실시 예를 통해, 본 발명자들은, 냉간 소결 공정에 의해 니켈 포일 및 PET 필름 모두에 인쇄된 Li_2MoO_4 커패시터 구조를 제작을 입증했다. 종래의 공정 방법으로, Li_2MoO_4 의 소결이 540℃에 발생하는 경우, 이것은 니켈 포일이 300℃ 이상의 온도에서 공기 중에서 산화되고, 및 PET 필름이 약 225℃ 내지 260℃의 온도에서 열적으로

분해되기 때문에 불가능할 것이다. 더욱이, 본 실시 예는, 본 개시의 냉간 소결 공정이 플렉시블 기판, 및 그 위에 소결된 다수의 다른 무기물의 형성 구조물을 수용할 수 있음을 보여준다. 이들 실시 예에서 기판상에 소결된 세라믹의 상대 밀도는, 종래에 제조된 커패시터에 비례하여 제조된 커패시터의 성능에 기초한 약 90% 이상인 것으로 추정된다.

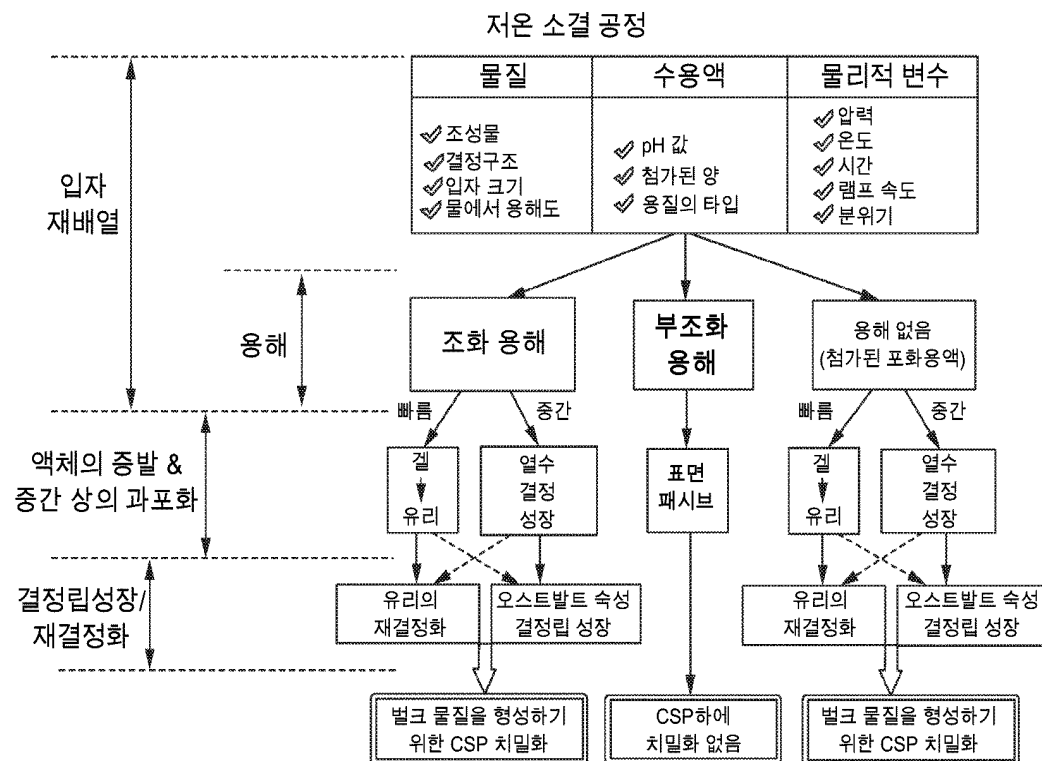
[0111] 냉간 소결 인쇄된 Li_2MoO_4 커패시터는, 전통적으로 가공처리된 것과 유사한 전기적 및 미세구조 특성을 갖는다. 고온 세라믹과 저온 중합체와 같은, 불상용성 물질 시스템을 공동-처리하는 능력은, 장치 구성을 위한 다양한 새로운 복합물의 생산을 가능하게 한다. 게다가, 냉간 소결 방법을 사용하여 에너지 및 시간 절약은, 종래의 소결 방법과 비교하는 경우, 중요하다.

[0112] 도 10은, 다른 공정에 의해 제조된 무기 물질 (예, BaTiO_3)의 소결 온도에 대한 상대 밀도를 비교하는 플롯이다. 다른 공정은: 종래의 소결 (CS), 2-단계 소결 (TSS), 속도-조절 소결 (RCS), 스파크 플라즈마 소결 (SPS), 마이크로파 소결 (MVS), 고압 소결 (HPS), 플래시 소결 (FS), 조합된=RRS (Rapid-Rate Sintering)-RCS-LP (저압)-TSS, 및 본 개시에 따른 냉간 소결 공정 (CSP)을 포함한다. 6.02 g/cm^3 의 이론 밀도는, BaTiO_3 에 대해 채택된다. GS = 결정립 크기. 플롯에 나타난 바와 같이, 본 개시의 냉간 소결 공정은, 종래의 제조방법보다 훨씬 낮은 온도에서 상대적으로 고밀도 무기 물질, 예컨대 세라믹을 제조할 수 있다.

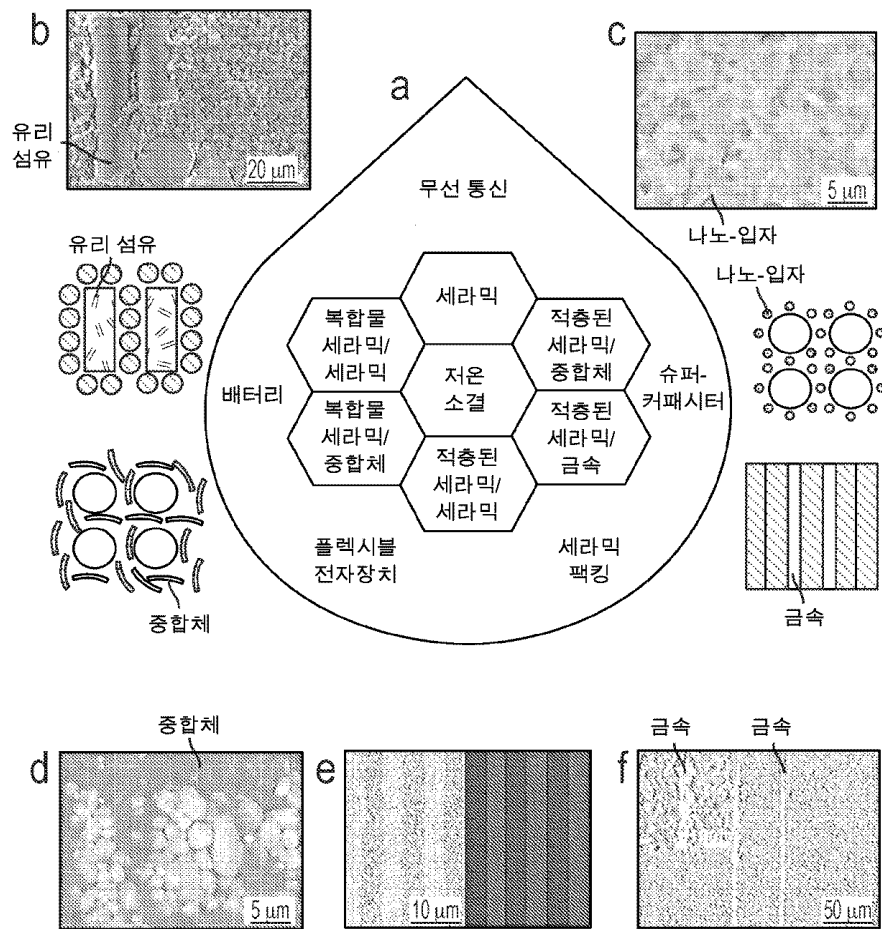
[0113] 오직 본 발명의 바람직한 구체 예 및 이의 다용도의 실시 예들은 본 개시에 나타내고 기재된다. 본 발명은, 다양한 기타 조합 및 환경에서 사용될 수 있으며 및 여기에 표현된 대로의 본 발명의 범주 내에서 변화 또는 변경될 수 있는 것으로 이해되어야 한다. 따라서, 예를 들어, 기술분야의 당업자는, 단지 일상적인 실험을 사용하여, 여기에 기재된 특정 물질, 절차 및 배열에 대한 많은 균등물을 인식하거나 또는 확인할 수 있을 것이다. 이러한 균등물은, 본 발명의 범주 내에 속하는 것으로 간주되며, 및 하기 청구 범위에 의해 포함된다.

도면

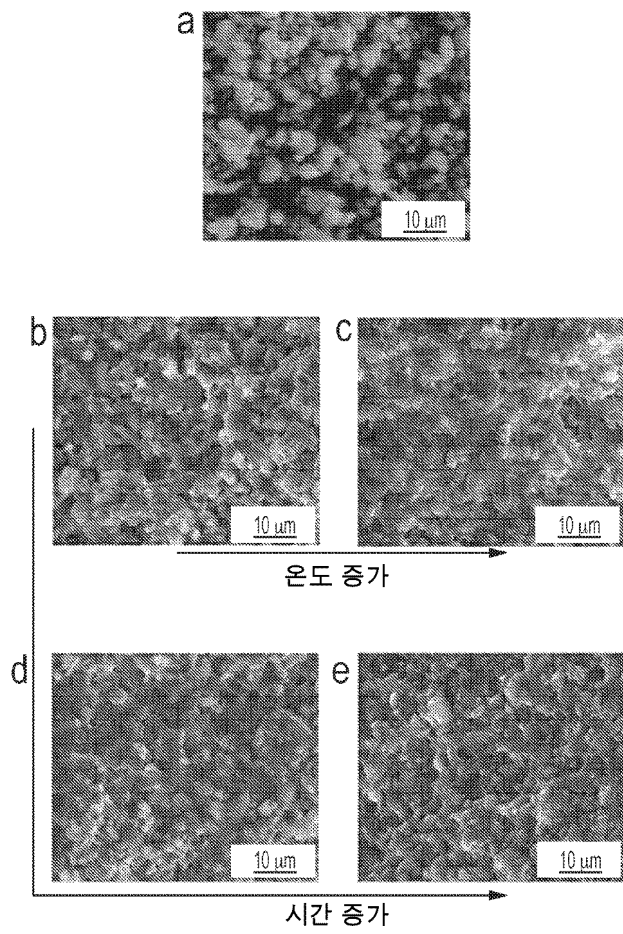
도면1



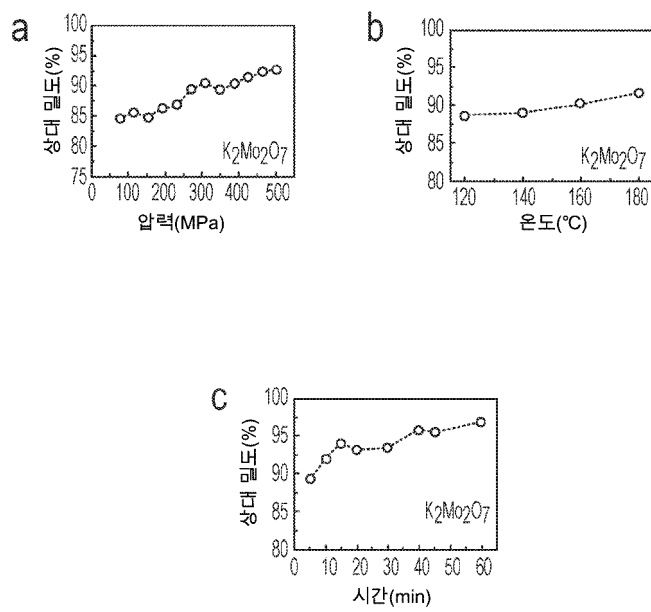
도면2



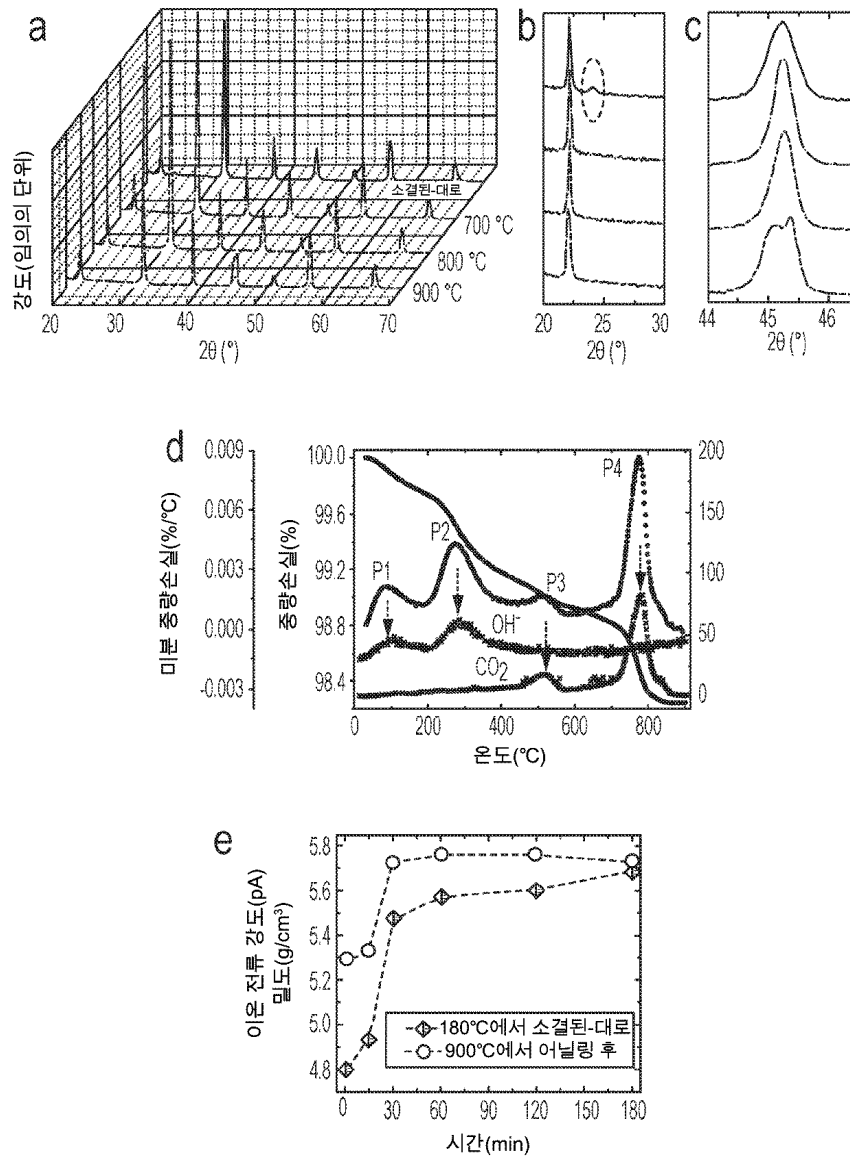
도면3



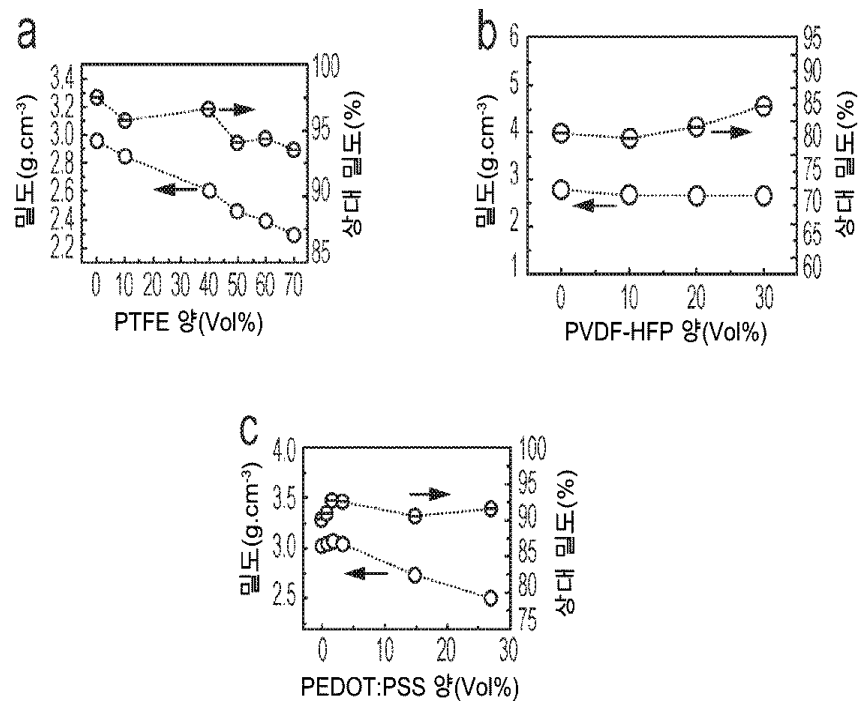
도면4



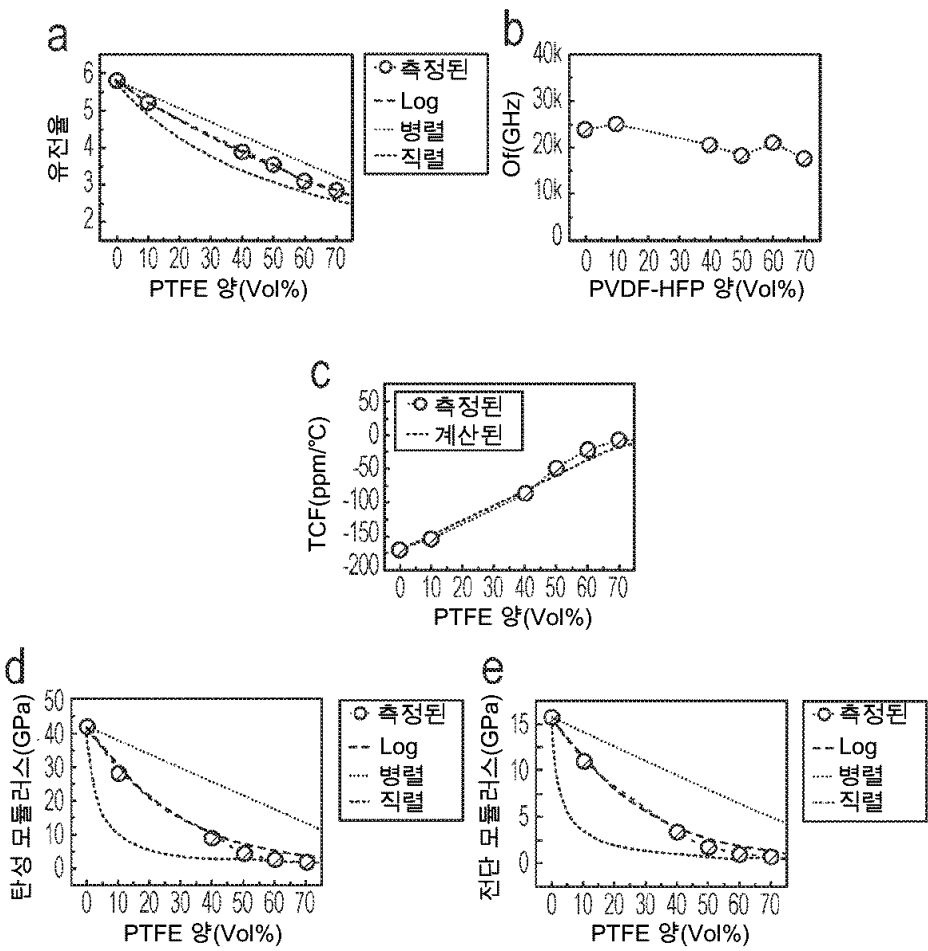
도면5



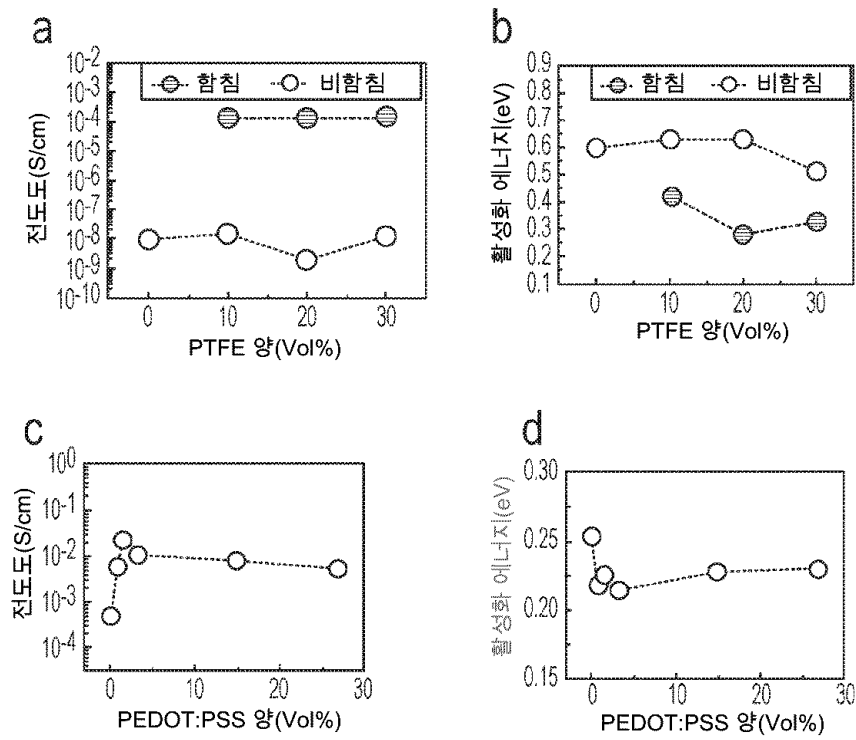
도면6



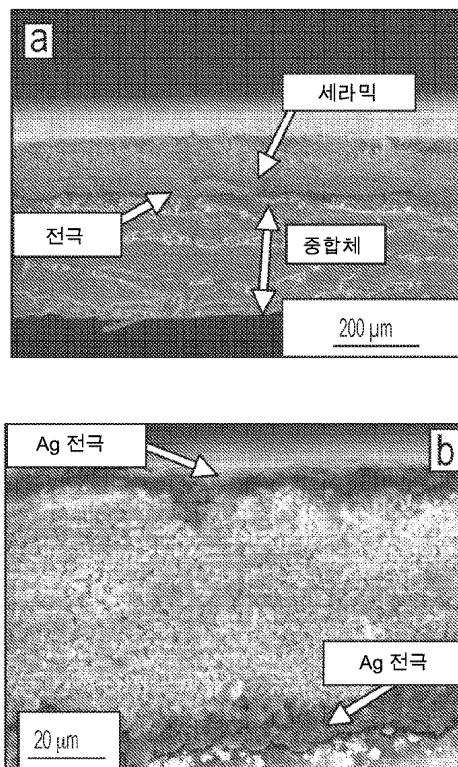
도면7



도면8



도면9



도면10

