



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0010892
(43) 공개일자 2025년01월21일

- | | |
|---|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 $C04B\ 35/01$ (2006.01) $C04B\ 35/626$ (2006.01)
 $C04B\ 35/634$ (2006.01) $C04B\ 35/64$ (2006.01)
 $H01C\ 7/02$ (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
 $C04B\ 35/016$ (2013.01)
 $C04B\ 35/62615$ (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2023-0091082
 (22) 출원일자 2023년07월13일
 심사청구일자 2023년07월13일</p> | <p>(71) 출원인
 경상국립대학교산학협력단
 경상남도 진주시 진주대로 501 (가좌동)</p> <p>(72) 발명자
 이성갑
 경상남도 진주시 가좌안골길21번길 5</p> <p>(74) 대리인
 김종석</p> |
|---|--|

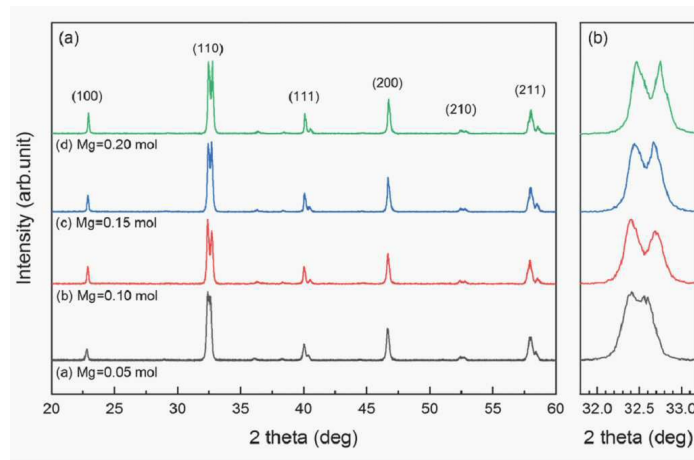
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 **Mg가 도핑된 $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ 세라믹스 및 그 제조방법**

(57) 요약

본 발명은 우수한 전기전도 특성을 나타내는 $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ (LSMO) 에 Sr^{2+} 를 이온반경이 다른 Mg^{2+} 로 치환시키는 것을 특징으로 하는 Mg가 도핑된 $La_{0.7}Sr_{0.3-x}Mg_xMnO_3$ 세라믹스 및 이의 제조방법에 관한 것으로, $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ (LSMO) 에 MgO를 첨가함으로써, 종래의 고상반응법에 비해 짧은 시간 내에 제조가 가능하므로 생산성이 높은 효과가 있고, 상온에서 온도변화에 따른 전기저항이 선형적으로 감소하는 NTCR(negative temperature coefficient of resistance)특징을 나타내므로 온도센서용 서미스터 소재로의 활용이 가능할 것으로 기대된다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

C04B 35/6264 (2013.01)
C04B 35/63416 (2013.01)
C04B 35/64 (2013.01)
H01C 7/025 (2013.01)
C04B 2235/3206 (2013.01)
C04B 2235/3213 (2013.01)
C04B 2235/3227 (2013.01)
C04B 2235/3262 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1345366160
과제번호	2020R1A6A1A03038697
부처명	교육부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	이공학학술연구기반구축
연구과제명	그린에너지융합연구소
기 여 율	1/1
과제수행기관명	경상국립대학교
연구기간	2023.03.01 ~ 2024.02.29

명세서

청구범위

청구항 1

La_2O_3 , SrCO_3 , MgO , Mn_2O_3 의 원료를 혼합하는 단계(S1);

상기 혼합된 원료에 분산매를 첨가하여 혼합물을 분쇄하는 단계(S2);

상기 분쇄된 혼합물의 고상반응을 위해 하소하는 단계(S3);

상기 하소한 혼합물 분말에 바인더를 혼합하여 소결하는 단계(S4); 및

상기 소결한 혼합물을 냉각하는 단계(S5);를 포함하는 것을 특징으로 하는 Mg가 도핑된 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Mg}_x\text{MnO}_3$ 세라믹스의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 원료 혼합 단계(S1)에서, 원료인 La_2O_3 , SrCO_3 , MgO , Mn_2O_3 는 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Mg}_x\text{MnO}_3$ 의 조성식에 따라 화학양론적으로 칭량하여 혼합하는 것을 특징으로 하는 Mg가 도핑된 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Mg}_x\text{MnO}_3$ 세라믹스의 제조방법

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Mg}_x\text{MnO}_3$ 에서 x 는 $0.05 \leq x \leq 0.2$ 인 것을 특징으로 하는 Mg가 도핑된 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Mg}_x\text{MnO}_3$ 세라믹스의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 혼합물 분쇄 단계(S2)에서, 혼합물 100 중량부에 대하여 분산매 30 내지 50 중량부를 혼합한 다음 지르코니아 볼밀을 이용하여 22시간 내지 26시간 동안 혼합 분쇄하는 것을 특징으로 하는 Mg가 도핑된 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Mg}_x\text{MnO}_3$ 세라믹스의 제조방법.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 분산매는 메탄올, 에탄올, 아이소프로필알콜, 아세톤 및 증류수 중에서 선택된 1종 또는 그 이상의 혼합 용매인 것을 특징으로 하는 Mg가 도핑된 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Mg}_x\text{MnO}_3$ 세라믹스의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 하소 단계(S3)에서, 분쇄한 혼합물은 840℃ 내지 860℃에서 110분 내지 130분 동안 하소하는 것을 특징으로 하는 Mg가 도핑된 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Mg}_x\text{MnO}_3$ 세라믹스의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 소결 단계(S4)에서, 하소한 혼합물 분말 100 중량부에 대하여 바인더 3 내지 5 중량부를 첨가하여 혼합한 혼합물을 1,200℃ 내지 1400℃에서 150분 내지 210분 동안 소결하는 것을 특징으로 하는 Mg가 도핑된 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Mg}_x\text{MnO}_3$ 세라믹스의 제조방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 바인더는 PVA(polyvinylalcohol), PEG(polyethylene glycol), 메틸셀룰로스(methyl cellulose) 에틸셀룰로스(ethyl cellulose) 중에서 선택된 1종 또는 그 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는 Mg가 도핑된 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Mg}_x\text{MnO}_3$ 세라믹스의 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 냉각 단계(S5)에서, 소결한 혼합물을 실온으로 냉각하는 것을 특징으로 하는 Mg가 도핑된 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Mg}_x\text{MnO}_3$ 세라믹스의 제조방법.

청구항 10

청구항 1 내지 청구항 9의 Mg가 도핑된 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Mg}_x\text{MnO}_3$ 세라믹스의 제조방법 중에서, 어느 한 항의 방법에 의해 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Mg}_x\text{MnO}_3$ ($0.05 \leq x \leq 0.2$)이 제조되는 것을 특징으로 하는 Mg가 도핑된 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Mg}_x\text{MnO}_3$ 세라믹스.

청구항 11

제 10항에 있어서,

상기 세라믹스는 상온 비저항이 35 Ω-cm 내지 50 Ω-cm이고, $B_{25/65}$ 정수가 380K 내지 400K 인 것을 특징으로 하는 Mg가 도핑된 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Mg}_x\text{MnO}_3$ 세라믹스.

발명의 설명

기술 분야

본 발명은 Mg가 도핑된 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Mg}_x\text{MnO}_3$ 세라믹스 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 우수한 전기전도 특성을 나타내는 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (LSMO)에 Sr^{2+} 를 이온반경이 다른 Mg^{2+} 로 치환시킴으로써, 실온 부근에서 온도변화에 따른 전기저항이 선형적으로 감소하는 NTCR(negative temperature coefficient of resistance)특성

[0001]

을 갖는 것을 특징으로 하는 세라믹스와 그 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

- [0003] 페로브스카이트 구조를 갖는 망간계 화합물, $R_{1-x}A_xMnO_3$ (R =rare-earth, A =alkaline-earth 원소)은 구성 원소와 제조방법에 따른 자성상태의 변화 및 인가 온도와 자계에 의한 금속-비금속 천이특성을 나타낸다.
- [0004] 특히 비특허문헌 1, 2에서 알려진 바와 같이 외부 자기장 인가에 따른 초거대 자기저항(colossal magnetoresistance)특성을 이용하여 자기장 센서, magnetic random access memory (MRAM), spintronic 소자 등으로의 응용을 위한 활발한 연구가 진행되고 있으며, 특허문헌 1 내지 2와 같은 다양한 특허들이 출원되고 있다.
- [0005] $LaMnO_3$ 는 MnO_6 산소 8면체 구조의 중심에 3개의 t_{2g}^2 와 2개의 e_g 궤도로 분리된 5개의 3d-궤도를 갖는 Mn^{3+} 가 위치하며, $3d^4(t_{2g}^3, e_g^1)$ 의 전자 배열을 갖는다. La^{3+} 이온에 Sr^{2+} 이온을 치환하면 전기적 중성상태를 유지하기 위해 Mn 이온의 일부가 Mn^{3+} 에서 Mn^{4+} 로 변환되며, 이때 Mn^{4+} 이온의 전자 배열은 $3d^3(t_{2g}^3, e_g^0)$ 이 된다. 따라서 La^{3+} 이온에 Sr^{2+} 이온을 치환함에 따라 정공 도핑이 유도된다. Mn^{3+} 와 Mn^{4+} 이온이 혼재하는 경우 $Mn^{3+}-O-Mn^{4+}$ 배열에서 인접한 산소이온을 매개로 한 이중 교환(double exchange, DE) 상호작용에 의해 높은 자기저항 특성을 나타낸다.
- [0006] 일반적으로 $R_{1-x}A_xMnO_3$ 에 대한 연구는 다양한 R^{3+} 원소에 대해 A^{2+} 원소 치환과 조성변화에 의한 정공(hole) 도핑과 Mn^{4+} 생성 그리고 DE 상호작용에 의한 전자기적 특성 고찰이 주로 진행되어 왔으며, 결정립, 결정입계, 기공 그리고 격자 왜곡 등의 구조적 변화에 따른 연구는 부족한 실정이다.
- [0007] 본 발명에서는 우수한 전기전도 특성을 나타내는 $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ (LSMO) 물질을 선택한 후, Sr^{2+} 를 이온반경이 다른 Mg^{2+} 로 치환함에 따른 구조적, 전기적 특성을 관찰하여 온도센서용 서미스터로 활용 가능한 세라믹스를 제조하였다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0009] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허공보 제10-1647354호 (2016.08.04)
(특허문헌 0002) 대한민국 등록특허공보 제10-1381643호 (2014.03.31)

비특허문헌

- [0010] (비특허문헌 0001) K. Das, P. Dasgupta, A. Poddar, and I. Das, Sci. Rep., 6, 20351 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1038/srep20351>]
(비특허문헌 0002) J. Heremans, J. Phys. D: Appl. Phys., 26, 1149 (1993). [DOI: <https://doi.org/10.1088/0022-3727/26/8/001>]

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 본 발명은 우수한 전기전도 특성을 나타내는 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (LSMO) 물질을 선택한 후, Sr^{2+} 를 이온반경이 다른 Mg^{2+} 로 치환함에 따른 구조적, 전기적 특성을 관찰하여 온도센서로 가능한 서미스터용 세라믹스를 제조하기 위해 안출된 것으로서, Mg가 도핑된 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Mg}_x\text{MnO}_3$ 세라믹스 및 그 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0012] 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제들은 이상에서 언급한 기술적 과제들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 기술적 과제들은 본 발명의 기재로부터 당해 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명확하게 이해될 수 있다.

과제의 해결 수단

[0014] 상기의 과제를 달성하기 위하여 본 발명의 바람직한 실시예는 La_2O_3 , SrCO_3 , MgO , Mn_2O_3 의 원료를 혼합하는 단계(S1); 상기 혼합된 원료에 분산매를 첨가하여 혼합물을 분쇄하는 단계(S2); 상기 분쇄된 혼합물의 고상반응을 위해 하소하는 단계(S3); 상기 하소한 혼합물 분말에 바인더를 혼합하여 소결하는 단계(S4); 및 상기 소결한 혼합물을 냉각하는 단계(S5);를 포함하는 것을 특징으로 하는 Mg가 도핑된 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Mg}_x\text{MnO}_3$ 세라믹스의 제조방법을 과제의 해결 수단으로 한다.

[0015] 상기 원료 혼합 단계(S1)에서, 원료인 La_2O_3 , SrCO_3 , MgO , Mn_2O_3 은 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Mg}_x\text{MnO}_3$ 의 조성식에 따라 화학양론적으로 칭량하여 혼합하며, $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Mg}_x\text{MnO}_3$ 에서 x 는 $0.05 \leq x \leq 0.2$ 인 것을 특징으로 한다.

[0016] 상기 혼합물 분쇄 단계(S2)에서, 혼합물 100 중량부에 대하여 분산매 30 내지 50 중량부를 혼합한 다음 지르코니아 볼밀을 이용하여 22시간 내지 26시간 동안 혼합 분쇄하는 것을 특징으로 하며, 상기 분산매는 메탄올, 에탄올, 아이소프로필알콜, 아세톤 및 증류수 중에서 선택된 1종 또는 그 이상의 혼합 용매인 것을 특징으로 한다.

[0017] 상기 하소 단계(S3)에서, 분쇄한 혼합물은 840°C 내지 860°C 에서 110분 내지 130분 동안 하소하는 것을 특징으로 한다.

[0018] 상기 소결 단계(S4)에서, 하소한 혼합물 분말 100 중량부에 대하여 바인더 3 내지 5 중량부를 첨가하여 혼합한 혼합물을 $1,200^\circ\text{C}$ 내지 1400°C 에서 150분 내지 210분 동안 소결하며, 상기 바인더는 PVA(polyvinylalcohol), PEG(polyethyleneglycol), 메틸셀룰로스(methyl cellulose) 에틸셀룰로스(ethyl cellulose) 중에서 선택된 1종 또는 그 이상의 혼합물인 것을 특징으로 한다.

[0019] 상기 냉각 단계(S5)에서, 상기 소결한 혼합물을 실온으로 냉각하는 것을 특징으로 한다.

[0020] 상기 방법으로 제조된 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Mg}_x\text{MnO}_3$ ($0.05 \leq x \leq 0.2$) 세라믹스는 상온 비저항이 $35 \Omega\text{-cm}$ 내지 $50 \Omega\text{-cm}$ 이고, $B_{25/65}$ 정수가 380K 내지 400K 인 것을 특징으로 한다.

[0021] 한편, 본 발명의 바람직한 실시예는 상기의 방법에 의해 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Mg}_x\text{MnO}_3$ ($0.05 \leq x \leq 0.2$)이 제조되는 것을 특징으로 하는 Mg가 도핑된 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Mg}_x\text{MnO}_3$ 세라믹스를 과제의 다른 해결 수단으로 한다.

발명의 효과

[0023] 본 발명에 따른 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Mg}_x\text{MnO}_3$ ($0.05 \leq x \leq 0.2$) 세라믹스는 종래의 고상반응법에 비해 짧은 시간 내에 제조 가능하므로 생산성이 높은 효과가 있다.

[0024] 또한 본 발명에 따른 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Mg}_x\text{MnO}_3$ ($0.05 \leq x \leq 0.2$) 세라믹스는 우수한 전기전도 특성을 나타내는 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (LSMO) 물질을 선택한 후, Sr^{2+} 를 이온반경이 다른 Mg^{2+} 로 치환함에 따라 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Mg}_x\text{MnO}_3$ 의 전기저항이 상온에서 선형적으로 감소하는 NCTR특성을 나타내므로 온도센서용 서미스터 소재로 활용 가능 할 수 있다.

[0026] 본 발명의 효과들은 이상에서 언급한 효과들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 효과들은 청구범위의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

[0027] 도 1은 본 발명의 바람직한 실시예에 따라 Mg가 도핑된 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Mg}_x\text{MnO}_3$ ($0.05 \leq x \leq 0.2$) 세라믹스의 제조 공정을 설명하기 위한 공정블럭도이다.

도 2는 본 발명의 바람직한 실시예에 의한 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Mg}_x\text{MnO}_3$ ($0.05 \leq x \leq 0.2$) 세라믹스의 Mg^{2+} 첨가량에 따른 X-선 회절 모양을 나타낸 것이다.

도 3은 본 발명의 바람직한 실시예에 따라 제조된 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Mg}_x\text{MnO}_3$ ($0.05 \leq x \leq 0.2$) 세라믹스의 Mg^{2+} 첨가량에 따른 표면 미세구조를 SEM 사진(배율 x 20,000)으로 나타낸 것이다.

도 4는 본 발명의 바람직한 실시예에 따라 제조된 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Mg}_x\text{MnO}_3$ ($0.05 \leq x \leq 0.2$) 세라믹스의 Mg^{2+} 첨가량에 따른 상온 비저항을 나타낸 것이다.

도 5는 본 발명의 바람직한 실시예에 따라 제조된 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Mg}_x\text{MnO}_3$ ($0.05 \leq x \leq 0.2$) 세라믹스의 Mg^{2+} 첨가량과 온도에 따른 전기저항을 나타낸 것이다.

도 6은 본 발명의 바람직한 실시예에 따라 제조된 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Mg}_x\text{MnO}_3$ ($0.05 \leq x \leq 0.2$) 세라믹스의 Mg^{2+} 첨가량에 따른 $B_{25/65}$ -정수를 나타낸 것이다.

도 7은 본 발명의 바람직한 실시예에 따라 제조된 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Mg}_x\text{MnO}_3$ ($0.05 \leq x \leq 0.2$) 세라믹스의 Mg^{2+} 첨가량에 따른 $\ln(R \cdot T^{-1})$ vs $1/T^{1/4}$ 곡선을 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0028] 이하에서, 본 발명의 바람직한 실시예를 첨부된 도면을 참조로 하여 상세히 설명한다.

[0029] 본 명세서에서 사용되는 용어는 본 발명에서의 기능을 고려하면서 가능한 현재 널리 사용되는 일반적인 용어들을 선택하였으나, 이는 당 분야에 종사하는 기술자의 의도 또는 관례, 새로운 기술의 출현 등에 따라 달라질 수 있다. 또한, 특정한 경우는 출원인이 임의로 선정한 용어도 있으며, 이 경우 해당되는 발명의 설명 부분에서 상세히 그 의미를 기재할 것이다. 따라서 본 발명에서 사용되는 용어는 단순한 용어의 명칭이 아닌, 그 용어가 가지는 의미와 본 발명의 전반에 걸친 내용을 토대로 정의되어야 한다.

[0030] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.

[0031] 명세서 전체에서 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있음을 의미한다.

[0032] 수치 범위는 상기 범위에 정의된 수치를 포함한다. 본 명세서에 걸쳐 주어진 모든 최대의 수치 제한은 낮은 수치 제한이 명확히 쓰여져 있는 것처럼 모든 더 낮은 수치 제한을 포함한다. 본 명세서에 걸쳐 주어진 모든 최소의 수치 제한은 더 높은 수치 제한이 명확히 쓰여져 있는 것처럼 모든 더 높은 수치 제한을 포함한다. 본 명세서에 걸쳐 주어진 모든 수치 제한은 더 좁은 수치 제한이 명확히 쓰여져 있는 것처럼, 더 넓은 수치 범위 내의 더 좋은 모든 수치 범위를 포함할 것이다.

- [0033] 이하, 본 발명의 실시예를 상세히 기술하나, 하기 실시예에 의해 본 발명이 한정되지 아니함은 자명한다.
- [0035] 본 발명의 바람직한 실시예는 La_2O_3 , SrCO_3 , MgO , Mn_2O_3 의 원료를 혼합하는 단계(S1); 상기 혼합된 원료에 분산매를 첨가하여 혼합물을 분쇄하는 단계(S2); 상기 분쇄된 혼합물의 고상반응을 위해 하소하는 단계(S3); 상기 하소한 혼합물 분말에 바인더를 혼합하여 소결하는 단계(S4); 및 상기 소결한 혼합물을 냉각하는 단계(S5);를 포함한다.
- [0036] 참고로, 본 발명의 명세서의 기재 내용에서 문맥의 흐름이 자연스럽도록 하기위해 'Mg가 도핑된 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Mg}_x\text{MnO}_3$ '을 'LSMMO'로, 그리고 ' $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ '을 'LSMO'로 단독 또는 혼용하여 표기함에 유의하여야 한다.
- [0037] 이하, 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 Mg가 도핑된 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Mg}_x\text{MnO}_3$ ($0.05 \leq x \leq 0.2$) 세라믹스의 제조방법을 각 단계별로 구체적으로 설명하면 아래의 내용과 같다.
- [0038] 상기 원료 혼합 단계(S1)는 원료인 La_2O_3 , SrCO_3 , MgO , Mn_2O_3 은 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Mg}_x\text{MnO}_3$ 의 조성식에 따라 화학양론적으로 칭량하여 혼합하는 단계이며, 상기 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Mg}_x\text{MnO}_3$ 에서 x는 $0.05 \leq x \leq 0.2$ 인 것이 바람직하다.
- [0039] 상기 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Mg}_x\text{MnO}_3$ 에서 x가 0.2를 초과할 경우에는 Mg^{2+} 첨가량이 증가함에 따라 단위격자의 왜곡과 산소공격자 농도 그리고 격자결함 등이 시편의 전기적 특성에 상호 영향을 미치므로 실온 부근에서 온도 변화에 대한 전기저항의 형성 특성이 저하할 우려가 있다.
- [0040] 상기 혼합물 분쇄 단계(S2)는 상기 혼합물 100 중량부에 대하여 분산매 30 내지 50 중량부를 혼합한 다음 지르코니아 볼밀을 이용하여 22시간 내지 26시간 동안 혼합 분쇄하는 것이 바람직하나, 혼합물 100 중량부에 대하여 분산매 30 내지 50 중량부를 혼합한 다음 지르코니아 볼밀을 이용하여 24시간 동안 분쇄하는 것이 더욱 바람직하다.
- [0041] 또한 상기 혼합물 분쇄 단계(S2)의 분산매는 메탄올, 에탄올, 아이소프로필알콜, 아세톤 및 증류수 중에서 선택된 1종 또는 그 이상의 혼합 용매인 것이 바람직하나, 에탄올을 분산매로 선택하는 것이 더욱 바람직하다.
- [0042] 상기에서 분산매의 혼합량은 상기 한정된 범위 미만이 될 경우에는 혼합물 분말의 양에 비해 상대적으로 분산매의 양이 적어 혼합물 분말이 충분하게 분쇄되지 않을 우려가 있고, 상기에서 한정된 범위를 초과할 경우에는 필요 이상의 분산매가 과량 혼합됨에 따라 분쇄 효율이 저하할 우려가 있다.
- [0043] 상기 하소 단계(S3)는 상기 분쇄한 혼합물을 고상반응시키기 위한 단계로서, 840°C 내지 860°C 에서 110분 내지 130분 동안 하소하는 것이 바람직하나, 상기 하소 단계(S3)는 850°C 에서 120분 동안 하소하는 것이 더욱 바람직하다.
- [0044] 상기 하소 조건이 상기 한정된 범위 미만이 될 경우에는 혼합 원료들이 충분하게 반응하지 아니하여 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Mg}_x\text{MnO}_3$ ($0.05 \leq x \leq 0.2$) 세라믹스의 생성 효율이 저하할 우려가 있고, 상기에서 한정된 범위를 초과할 경우에는 필요 이상으로 열을 가함에 따라 비효율적인 공정이 수행될 우려가 있다.
- [0045] 상기 소결 단계(S4)에서 상기 하소한 혼합물 분말 100 중량부에 대하여 바인더 3 내지 5 중량부를 첨가하여 혼합한 혼합물을 $1,200^\circ\text{C}$ 내지 1400°C 에서 150분 내지 210분 동안 소결하는 것이 바람직하나, 상기 하소한 혼합물 분말 100 중량부에 대하여 바인더 3 중량부를 첨가하여 혼합한 혼합물을 1300°C 에서 3시간 동안 소결하는 것이 더욱 바람직하다.
- [0046] 상기 바인더의 혼합량이 상기 한정된 범위 미만이 될 경우에는 보형력이 약해져서 바인더로서의 효과가 제대로 구현되지 아니할 우려가 있고, 상기에서 한정된 범위를 초과할 경우에는 소결 시의 유기물 탄화에 의해 소결체에 균열이 발생하여 밀도가 저하하여 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Mg}_x\text{MnO}_3$ ($0.05 \leq x \leq 0.2$) 세라믹스의 특성이 저하할 우려가 있다.
- [0047] 또한 소결 조건이 상기에서 한정된 범위 미만이 될 경우에는 하소시킨 혼합물들이 충분하게 소결되지 않을 우려가 있고, 상기에서 한정된 범위를 초과할 경우에는 필요 이상으로 열을 가함에 따라 비효율적인 공정이 수행될 우려가 있다.

- [0048] 상기 바인더는 PVA(polyvinylalcohol), PEG(polyethylene glycol), 메틸셀룰로스(methyl cellulose) 또는 에틸셀룰로스(ethyl cellulose) 중에서 선택된 1종 또는 그 이상의 혼합물인 것이 바람직하나, PVA(polyvinylalcohol)를 선택하는 것이 더욱 바람직하다.
- [0049] 상기 냉각 단계(S5)는 상기 소결한 혼합물을 공기 중에서 실온으로 냉각하여 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Mg}_x\text{MnO}_3$ 를 제조하는 단계로서, 상기에서 x 는 $0.05 \leq x \leq 0.2$ 인 것이 바람직하다.
- [0050] 본 발명의 상기 제조방법으로 제조된 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Mg}_x\text{MnO}_3$ ($0.05 \leq x \leq 0.2$)는 상온 비저항이 35 $\Omega\text{-cm}$ 내지 50 $\Omega\text{-cm}$ 인 것을 특징으로 한다.
- [0051] 또한 상기 제조방법으로 제조된 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Mg}_x\text{MnO}_3$ ($0.05 \leq x \leq 0.2$)는 $B_{25/65}$ 정수가 380K 내지 400K 인 것을 특징으로 하며, 하기의 수학적식1로 계산하였다.
- [0052] (수학적식 1)
- [0053] $B_{25/65} = (\ln R_1 - \ln R_2) / (1/T_1 - 1/T_2)$
- [0054] 상기에서, B는 서미스터 정수, R_1 과 R_2 는 각각 T_1 (25℃)와 T_2 (65℃)에서의 저항 값이다.
- [0055] 따라서 상기 방법에 의해 제조한 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Mg}_x\text{MnO}_3$ ($0.05 \leq x \leq 0.2$)은 우수한 구조적, 전기적 특성을 갖는 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 화합물에 MgO를 첨가함으로써, 다결정의 벌크 시편이 갖는 미세구조적 특성에 기인하여 VRH(variable range hopping) 전도기구를 나타내며, 특히 실온 부근에서 온도 변화에 대한 전기저항의 양호한 선형성은 온도센서용 서미스터 재료로의 응용이 가능할 것으로 기대된다.
- [0057] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 한다. 다만 하기의 실시예는 본 발명의 내용을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다. 본 발명의 실시예는 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해 제공되는 것이다.
- [0059] <실시예> $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Mg}_x\text{MnO}_3$ 세라믹스의 제조
- [0060] 도 1에 나타난 바와 같이, La_2O_3 , SrCO_3 , MgO, Mn_2O_3 의 원료를 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Mg}_x\text{MnO}_3$ ($0.05 \leq x \leq 0.2$)의 조성식에 따라 칭량하여 혼합한 혼합물 100 중량부에 대하여 분산매인 에틸알콜 30 내지 50 중량부를 첨가한 다음 지르코니아 볼밀을 이용하여 24시간 동안 혼합 분쇄하였다. 분쇄한 혼합물 분말을 850℃에서 2시간 동안 하소한 다음 혼합물 분말 100 중량부에 대하여 PVA(polyvinylalcohol) 바인더를 3 중량부를 첨가하여 혼합한 혼합물을 1,300℃에서 3시간 동안 소결한 다음 실온으로 냉각시켜 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Mg}_x\text{MnO}_3$ ($0.05 \leq x \leq 0.2$) 시편을 고상반응법으로 제조하였다.
- [0062] <실험예> $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Mg}_x\text{MnO}_3$ 세라믹스의 평가
- [0063] $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Mg}_x\text{MnO}_3$ 세라믹스 시편의 결정학적 특성과 미세구조를 X-선 회절 분석(XRD, D8, Bruker)과 전계 방출형 주사 전자현미경(FE-SEM, XL30S, Philips)을 이용하여 분석하였다.
- [0064] 또한, $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Mg}_x\text{MnO}_3$ ($0.05 \leq x \leq 0.2$) 세라믹스 시편을 0.5 mm 두께로 연마한 후, 양면에 스크린 프린팅 방법으로 Ag 전극을 도포한 후 650℃에서 30분 동안 열처리하여 LCR meter (PM-6036, Fluke)와 Electrometer (Keithley 6517A)를 이용하여 조성과 온도 변화에 따른 전기적 특성을 분석하였다.
- [0066] 도 2에서는 실시예에 따라 제조된 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Mg}_x\text{MnO}_3$ ($0.05 \leq x \leq 0.2$) 세라믹스 시편의 Mg^{2+} 첨가량에 따른 X-선 회절 모양을 나타낸 것이며, 모든 시편에서 우선 배향성이 없는 다결정성 rhombohedral 결정구조를 나타내었다. Mg^{2+} 첨가량에 따른 페로브스카이트 결정구조의 변형 또는 미반응 물질 등이 관찰되지 않은 것으로 보아 균

일한 고용체를 형성하였다. 특히 $Mg=0.2$ mol 첨가된 시편의 경우 $2\theta=32^\circ$ 부근의 (110) 피크 분리가 발생하였으며, 이는 $(La,Sr)MnO_3$ -type과 $(La,Mg)MnO_3$ -type의 페로브스카이트 구조가 공존하기 때문으로 추정되며 X-선 회절각 $32\sim 33^\circ$ 부근을 확대한 도 1(b)의 경우, Mg^{2+} 첨가량이 증가함에 따라 회절 피크는 고각도로 이동하는 경향을 나타내었으며, 이는 이온 반경이 작은 Mg^{2+} (0.089nm)가 Sr^{2+} (0.144 nm) 자리에 치환됨에 따라 단위 격자의 왜곡에 의한 면간격이 감소하였기 때문으로 추정된다.

[0068] 도 3는 실시예에 따라 제조된 $La_{0.7}Sr_{0.3-x}Mg_xMnO_3$ ($0.05 \leq x \leq 0.2$) 세라믹스 시편의 Mg^{2+} 첨가량에 따른 표면 미세구조를 SEM 사진(배율 x 20,000)으로 나타낸 것이다. 모든 시편에서 기공이 관찰되었으며, 1 μm 이하의 평균 결정립의 크기를 갖는 granule형태의 미세구조를 나타내었다. Mg^{2+} 첨가량이 증가함에 따라 평균 결정립의 크기는 약간 증가하였으며, 기공은 감소하는 특성을 나타내었으며, 이는 낮은 융점을 갖는 MgO (m.p.=922 K)를 첨가함에 따라 시편 소결 시 입자의 접촉면적의 증가에 기인한 것으로 추정된다.

[0070] 실시예에 따라 제조된 $La_{0.7}Sr_{0.3-x}Mg_xMnO_3$ (LSMMO) ($0.05 \leq x \leq 0.2$) 세라믹스 시편의 Mg^{2+} 첨가량에 따른 상온 비저항을 도 4에서 나타낸 바와 같이, Mg 첨가량이 증가함에 따라 비저항이 완만하게 감소하는 경향을 나타내었다. $(La,Sr)MnO_3$ (LSMO)의 자기적, 전기적 특성은 La^{3+} 자리에 Sr^{2+} 가 치환됨에 따라 단위 격자 내 전하의 불균일성을 보상하기 위해 일부 Mn^{3+} 이온이 Mn^{4+} 이온으로 변화됨에 따른 최외각 전자들의 이중 교환 상호작용에 영향을 받는다.

[0071] 특히 La^{3+} (0.136 nm)에 이온반경이 큰 Sr^{2+} (0.144 nm)를 첨가함에 따른 산소 8면체 MnO_6 의 Jahn-Teller 왜곡에 의해 격자변형과 산소이온을 매개로 한 $Mn^{3+}-Mn^{4+}$ 이온 간의 호핑(hopping) 전도에 의해 전기저항은 민감한 영향을 받는다.

[0072] 본 발명에서는 LSMMO 조성의 Sr^{2+} 에 이온반경이 작은 Mg^{2+} (0.089 nm)를 치환함에 따른 페로브스카이트 단위격자 왜곡의 상쇄와 $Mn^{3+}-O-Mn^{4+}$ 간의 결합 각도의 증가에 의한 호핑 확률의 증가에 의해 비저항이 감소하는 특성을 나타내는 것으로 추정된다.

[0074] 도 5는 $La_{0.7}Sr_{0.3-x}Mg_xMnO_3$ (LSMMO) ($0.05 \leq x \leq 0.2$) 시편의 Mg^{2+} 첨가량과 온도에 따른 전기저항을 나타낸 것이다. 모든 시편에서 온도가 증가함에 따라 전기저항이 선형적으로 감소하는 특성을 나타내었으며, 이는 도 2의 미세구조에서 관찰한 바와 같이, 다결정성 시편 내 결정립과 결정입계, 기공 및 격자결함 등에 포획된 전하가 열적 자극에 의해 여기됨에 따라 전도도가 증가하였기 때문으로 추정된다.

[0075] 저항의 온도계수 [temperature coefficient of resistance, TCR (α) = $(1/RT)(dRT/dT)$; RT은 T($^\circ C$)에서의 저항값]는 Mg의 첨가량에 따른 의존성은 관찰되지 않았으며, $0.37\sim 0.38\%/^\circ C$ 의 양호한 특성을 나타내었다.

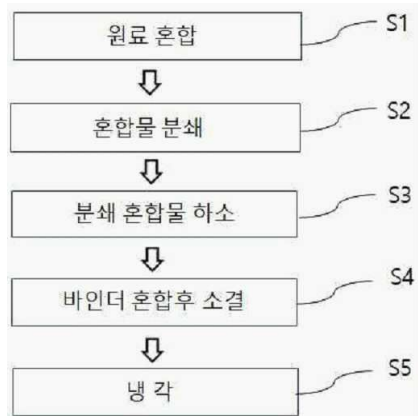
[0077] Mg^{2+} 첨가량에 따른 $La_{0.7}Sr_{0.3-x}Mg_xMnO_3$ (LSMMO) ($0.05 \leq x \leq 0.2$) 시편의 $B_{25/65}$ 정수를 도 6에서 나타내었는데, $B_{25/65}$ 정수는 온도에 따른 전기저항 변화의 민감성을 나타내는 물질의 고유 특성이며, 상기 수학식 1의 식을 이용하여 계산하였다.

[0078] Mg가 첨가량이 증가함에 따라 B-정수는 완만하게 증가하였으며, 이는 결정립 크기의 증가와 기공의 감소 그리고 다결정성 LSMO 시편에 Sr^{2+} 보다 이온반경이 큰 Mg^{2+} 가 첨가함에 따라 페로브스카이트 단위 격자 내 왜곡이 다소 완화됨에 따른 캐리어의 산란이 감소하였기 때문으로 판단된다. Mg^{2+} 가 0.20 mol 첨가된 시편에서 394 K의 양호한 $B_{25/65}$ 정수 특성을 나타내었다.

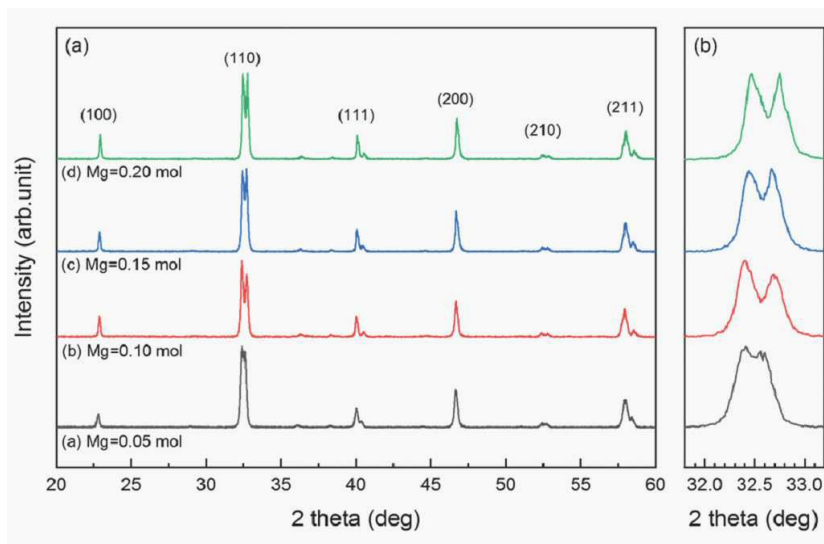
- [0079] 페로브스카이트 LSMO의 전도현상은 Jahn-Teller 왜곡과 Mg-O 결합 거리와 Mg-O-Mg 결합 각도에 따른 호핑 전도에 영향을 받으며, 온도에 따른 전기전도도는 일반적으로 하기의 수학적 2에 의해 표현된다.
- [0080] (수학적2)
- [0081]
$$R = C_0 T^\alpha \exp (T_0/T)^p$$
- [0082] 상기 수학적 2에서, R은 저항, C₀는 상수, T는 온도, 그리고 T₀는 특성온도이다.
- [0083] 가장 인접한 이온 간의 호핑(nearest neighbor hopping, NNH) 전도의 경우, α=p=1 이며, 가변 범위의 호핑(variable hopping, VRH) 전도의 경우, α=4 p 이다.
- [0085] 도 7은 Mg²⁺ 첨가량에 따른 La_{0.7}Sr_{0.3-x}Mg_xMnO₃(LSMMO)(0.05 ≤ x ≤ 0.2) 시편의 ln (R · T⁻¹) vs 1/T^{1/4} 곡선을 나타낸 것이다. Mg²⁺가 0.05 mol 첨가된 시편의 경우 측정온도 범위에서 양호한 선형성을 나타내었으며, Mg²⁺ 첨가량이 증가함에 따라 고온영역에서의 기울기가 증가하였다.
- [0086] 이는 다결정성 벌크 시편이 갖는 결정립, 결정입계 그리고 기공 등에 기인한 다양한 공간 전하의 분포 및 온도에 증가함에 따른 열적 자극에 의한 캐리어의 급격한 증가에 의한 것으로 판단된다.
- [0088] 이와 같이 본 발명에서는 La_{0.7}Sr_{0.3-x}Mg_xMnO₃(LSMMO)(0.05 ≤ x ≤ 0.2) 세라믹스에 Mg²⁺ 첨가된 모든 시편에서 우선 배향성이 없는 다결정성 rhombohedral 결정구조를 나타내었으며, 회절 피크는 Mg²⁺ 첨가량이 증가함에 따라 고각도로 이동하는 경향을 나타내는 것을 확인할 수 있었으며, 상온 비저항은 Mg²⁺ 첨가량이 증가함에 따라 완만하게 감소하는 경향을 나타내었는데, 이는 Sr²⁺에 이온반경이 작은 Mg²⁺를 치환함에 따른 단위 격자 왜곡의 감소에 의한 것으로 추정된다.
- [0090] 이상으로 본 발명의 특정한 부분을 상세히 기술한 바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 이러한 구체적인 기술은 단지 바람직한 구현 예일 뿐이며, 이에 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백하다. 따라서, 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항과 그의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다. 본 발명의 범위는 후술하는 청구범위에 의하여 나타내어지며, 청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

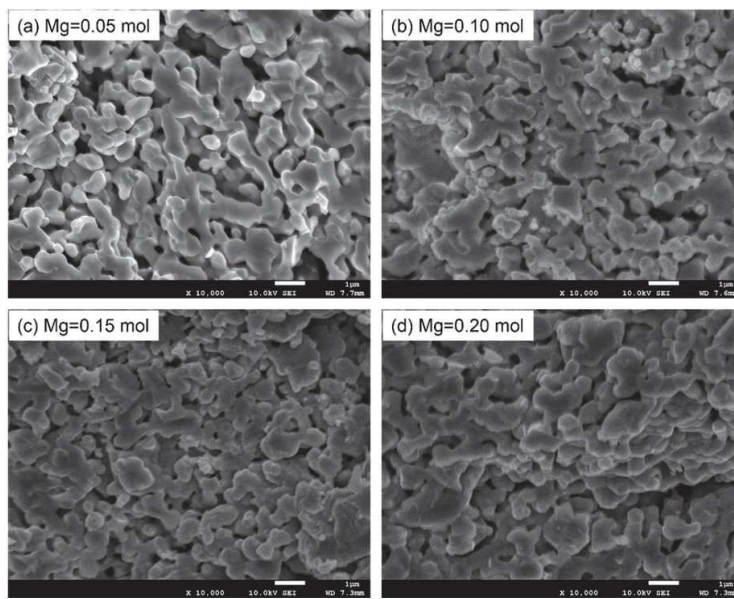
도면1



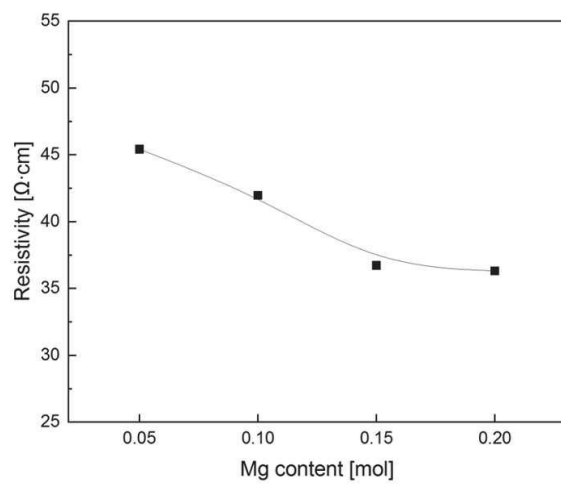
도면2



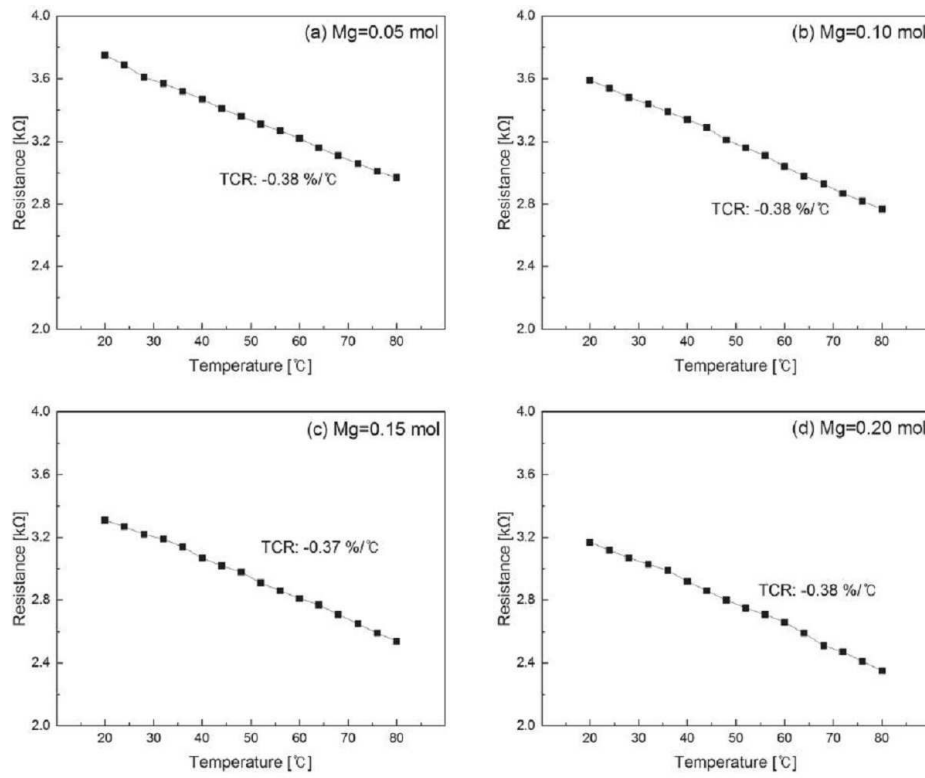
도면3



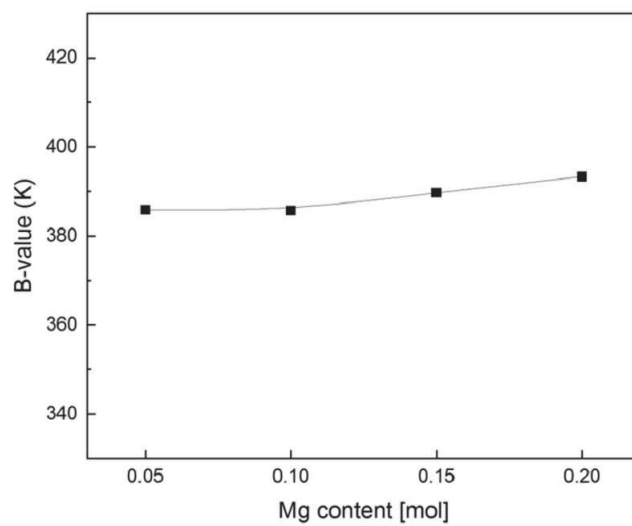
도면4



도면5



도면6



도면7

