

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2009-0115605 (43) 공개일자 2009년11월05일
(51) Int. Cl. C04B 35/468 (2006.01) C04B 35/64 (2006.01) (21) 출원번호 10-2008-0041537 (22) 출원일자 2008년05월02일 심사청구일자 2008년05월02일	(71) 출원인 충남대학교산학협력단 대전광역시 유성구 궁동 220번지 충남대학교 (72) 발명자 원창환 대전시 유성구 장대동 월드컵훼미리 APT. 109동 301호 원형일 대전시 유성구 장대동 월드컵훼미리 APT. 109동 301호 (74) 대리인 권오식, 박창희, 김종관	

전체 청구항 수 : 총 11 항

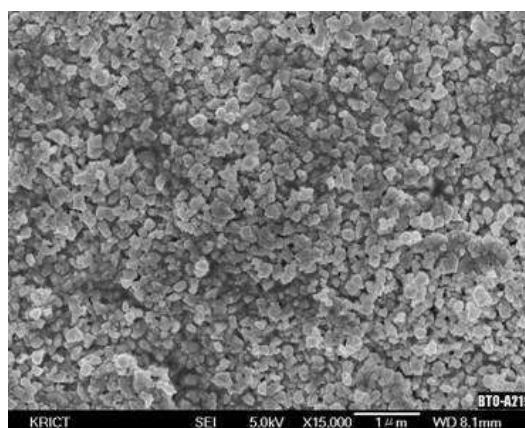
(54) 고상반응법을 이용한 초미립 바륨티타네이트의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 고상반응을 이용하여 BaTiO_3 를 제조하는 방법에 관한 것으로, 상세하게는 Ba 전구체, Ti 전구체, 알칼리염 및 BaTiO_3 인 시드(seed)물질을 함유하는 원료를 열처리하여 균일한 크기를 가지며 서브마이크론의 초미립 BaTiO_3 가 제조되는 특징이 있다.

본 발명의 제조방법은 조대 입자의 생성이 방지된 좁은 입도분포의 BaTiO_3 분말이 제조되는 장점이 있으며, 저온 열처리에서도 BaTiO_3 의 핵생성 및 성장이 활발히 이루어짐과 동시에 입자간의 인력에 의한 입자간 뭉침이 방지되어 단일 입자가 단일 결정체로 구성된 초미립 BaTiO_3 분말이 균일한 크기로 제조되는 장점이 있다. 또한, 단순히 열처리 온도 또는 열처리 시간을 제어하는 것만으로 좁은 입도분포를 유지한 상태로 평균 입자 크기를 서브 마이크론 단위로 제어할 수 있으며, 화학 양론비를 갖는 BaTiO_3 분말이 제조되는 장점이 있으며, 제조된 BaTiO_3 분말이 매우 우수한 유전특성 및 고결정성을 갖는 장점이 있다. 또한, 제조과정이 단순하며, 폐액이 배출되지 않는 친환경적, 경제적 제조방법임과 동시에 대량생산이 가능하며 MLCC용 또는 PTCR용 BaTiO_3 분말에 요구되는 특성에 부합하는 BaTiO_3 가 제조되는 장점이 있다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

Ba 전구체, Ti 전구체, 알칼리염 및 BaTiO₃인 시드(seed)물질을 함유하는 원료를 열처리하여 제조되는 BaTiO₃ 분말의 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 BaTiO₃ 분말의 제조방법은

- a) 상기 원료를 혼합·분쇄 후, 열처리 하는 단계; 및
 - b) 열처리된 하소 분말을 수세한 후, 습식 분쇄하는 단계;
- 를 포함하여 제조되는 BaTiO₃ 분말의 제조방법.

청구항 3

제 2항에 있어서,

상기 알칼리염은 LiCl, NaCl, KCl, LiF, NaF, KF, LiBr, NaBr, KBr, LiI, NaI, KI 또는 이들의 혼합염인 것을 특징으로 하는 BaTiO₃ 분말의 제조방법.

청구항 4

제 3항에 있어서,

상기 시드(seed)물질인 BaTiO₃의 평균 입자 크기는 0.1 μ m~0.5 μ m이며, 단봉입도분포(unimodal particle size distribution)를 갖는 것을 특징으로 하는 BaTiO₃ 분말의 제조방법.

청구항 5

제 1항 내지 제 4항에서 선택된 어느 한 항에 있어서,

상기 Ba 전구체는 탄산바륨(BaCO₃)이며, 상기 Ti 전구체는 산화티타늄(TiO₂)인 것을 특징으로 하는 BaTiO₃ 분말의 제조방법.

청구항 6

제 5항에 있어서,

상기 Ba 전구체와 Ti 전구체의 Ba : Ti 몰비는 1:1인 것을 특징으로 하는 BaTiO₃ 분말의 제조방법.

청구항 7

제 5항에 있어서,

상기 원료는 상기 Ba 전구체의 Ba 1 몰에 대하여 상기 알칼리염 0.3 내지 0.5 몰을 함유하는 것을 특징으로 하는 BaTiO₃ 분말의 제조방법.

청구항 8

제 5항에 있어서,

상기 원료는 상기 Ba 전구체의 Ba 1몰에 대하여 상기 시드(seed)물질인 BaTiO₃ 0.05 내지 0.15몰을 함유하는 것을 특징으로 하는 BaTiO₃ 분말의 제조방법.

청구항 9

제 1항에 있어서,

상기 열처리는 600℃ 내지 1200℃인 것을 특징으로 하는 BaTiO₃ 분말의 제조방법.

청구항 10

제 2항에 있어서,

상기 b) 단계의 상기 습식 분쇄는 1 내지 10mm 크기의 지르코니아 볼을 이용하며, 열처리된 하소 분말의 중량을 기준으로 1 내지 10 중량부의 상기 지르코니아 볼을 첨가하여 10 내지 40 시간동안 습식 볼밀링하여 수행되는 것을 특징으로 BaTiO₃ 분말의 제조방법.

청구항 11

제 1항 내지 제 4항 또는 제 6항 내지 제 10항에서 선택된 어느 한 항의 제조방법을 이용하여 제조된 BaTiO₃ 분말.

명 세 서

발명의 상세한 설명

기술 분야

<1> 본 발명은 고상반응법을 이용한 바륨티타네이트의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

<2> BaTiO₃분말은 페로브스카이트(perovskite)구조를 갖는 강유전체로, 높은 유전상수와 열안정성 그리고 싼 가격으로 인해 MLCC와 PTCR의 주원료로서 사용되고 있다. 최근에 전자 및 통신 기기의 경박 단소화 및 전자회로의 고집적화에 의한 부품의 소형화 추세로 이 분야에 사용되고 있는 분말 역시 높은 결정성을 가지며, 고순도와 서브 마이크론(submicron)크기의 입자를 갖는 분말이 요구되고 있다.

<3> 일반적으로 고상 반응법, 옥살살염법, 수열합성법 등이 BaTiO₃분말을 제조하는데 상업적으로 사용되고 있다. 고상 반응법은 상업적으로 주로 사용되는 방법으로서 BaCO₃와 TiO₂를 출발 원료로 하여 900~1400℃에서 확산제어반응으로 BaTiO₃분말을 제조한다. 이 방법은 소요되는 제조비용이 낮다는 장점이 있으나 제조되는 분말의 최소 크기가 0.5μm이며 입도 분포가 불균일하다는 단점이 있어서 MLCC용으로는 적합하지 않다.

<4> 옥산살염법은 비교적 간단한 화학공정과 수율이 높다는 장점이 있다. 그러나 입자크기의 제어가 어렵고 바륨 옥살레이트와 티타늄 옥살레이트의 안정성이 높기 때문에 좋은 결정성을 가지는 BaTiO₃분말을 제조하려면 높은 온도에서의 열처리가 필수적이기 때문에 입자의 크기가 커지고 입자간의 응집이 생긴다.

<5> 수열합성법은 균일하고 초미세 입자를 제조하는데 있어서 다른 제조방법들과 비교했을 때 그 효과가 뛰어나다. 또한 부수적인 열처리와 밀링처리가 필요하지 않다. 그러나 고상 반응법에 비해 제조단가가 비싸며 반응시간이 길고 티타늄 옥사이드 하이드레이트의 농도 조절이 어렵고, 바륨과 티타늄의 원자비율의 제어가 어려우며 1몰의 티타늄에 120에서 1000몰의 물이 필요하기 때문에 엄청난 폐수처리 문제로 인해서 효율이 떨어지는 단점이 있다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

<6> 상술한 문제점들을 해결하기 위한 본 발명의 목적은 고상반응법을 이용하여 좁은 입도분포(균일한 입자크기)를 가지며 서브 마이크론 크기를 갖는 초미립 BaTiO₃ 분말의 제조방법을 제공하는 것이며, 우수한 유전특성, 고결정성, 고형상을 갖는 초미립 BaTiO₃ 분말의 제조방법을 제공하는 것이며,

과제 해결수단

- <7> 본 발명에 따른 BaTiO_3 분말의 제조방법은 Ba 전구체, Ti 전구체, 알칼리염 및 BaTiO_3 인 시드(seed)물질을 함유하는 원료를 열처리하여 BaTiO_3 분말이 제조되는 특징이 있다.
- <8> 바람직하게 본 발명에 따른 BaTiO_3 분말의 제조방법은 a) Ba 화합물, Ti 화합물, 알칼리염 및 BaTiO_3 인 시드(seed)물질을 함유하는 원료를 혼합·분쇄 후, 열처리 하는 단계; 및 b) 열처리된 하소 분말을 수세 후 습식 분쇄하는 단계;를 포함하여 수행된다.
- <9> 상세하게 a) 단계는 Ba 전구체, Ti 전구체, 알칼리염 및 시드(seed)물질을 각각 정량하여 물과 혼합한 후, 통상의 습식 분말을 통하여 원료를 혼합·분쇄하게 된다. 습식 분말 후 건조된 원료는 통상의 열처리 로(furnace)를 이용하여 열처리하여 BaTiO_3 분말이 제조되게 된다. 열처리 시 Ba 전구체 및 Ti 전구체등의 분해, BaTiO_3 핵생성(nucleation), 입자성장(grain growth)이 일어나게 되고, 열처리에 의해 얻어진 BaTiO_3 분말(하소 분말)은 입자간의 인력(attractive force)에 의해 입자(grain)간 뭉침(aggregation)이 발생하는데, 이를 해소하기 위해 단계 b)와 같이 열처리된 하소 분말 중 잔존하는 알칼리염을 제거하기 위하여 증류수로 수세한 후, 다시 습식 분말을 이용하여 습식 분쇄하는 단계가 수행되는 것이 바람직하다.
- <10> 상기 시드(seed)물질인 BaTiO_3 의 평균 입자 크기는 $0.05\mu\text{m}\sim 0.5\mu\text{m}$ 이며, 단봉입도분포(unimodal particle size distribution)를 갖는 것이 바람직하다. 상기 시드 물질은 원료의 열처리 시 Ba전구체 및 Ti전구체가 분해되며 BaTiO_3 의 핵생성을 용이하게 하기 위하여 사용되며, 상기 시드 물질에 의해 매우 낮은 열처리 온도에서도 BaTiO_3 의 제조가 가능해진다. BaTiO_3 를 제조하기 위한 종래의 고상반응은 1100°C 이상에서 핵생성이 시작되어 입자성장을 하게 되는데, 본 발명에 따라 시드를 사용하게 되면 보다 낮은 온도인 700°C 이상에서부터 BaTiO_3 의 핵생성이 이루어진다.
- <11> 상기 알칼리염은 입자성장 억제제 역할을 하며, 종래의 고상 반응법 BaTiO_3 분말의 제조방법에서 발생하는 고온에서의 열처리로 인한 입자성장을 억제하는 역할 및 응집체의 형성을 방지하게 된다. 열처리 시 알칼리염은 반응에 참여하지 않고 액체 상태로 변태하여 이미 생성된 BaTiO_3 입자들을 감싸게 되어 차후의 입자성장을 억제하게 된다.
- <12> 이러한 시드 물질 및 입자성장 억제제에 의해 매우 균일한 크기를 갖는 초미립 BaTiO_3 분말이 제조되게 된다.
- <13> 상기 시드 물질 및 상기 입자성장 억제제인 알칼리염을 Ba 전구체와 Ti 전구체에 혼합하여 열처리함으로써, 조대 입자의 생성이 방지된 좁은 입도분포의 BaTiO_3 분말이 제조가 가능해지며, BaTiO_3 의 핵생성 및 성장이 활발히 이루어짐과 동시에 입자간 뭉침이 방지되어 단일 입자가 단일 결정체로 구성된 BaTiO_3 분말이 제조 가능하다. 단순한 열처리 온도 또는 열처리 시간을 제어하여 서브마이크론 단위로 평균 입자 크기를 제어할 수 있으며, 열처리 온도 또는 열처리 시간이 변화되어 입자의 평균 크기가 달라짐에도 불구하고 좁은 입도분포(즉 균일한 입자 크기)를 갖는 BaTiO_3 분말이 제조 가능하다.
- <14> 이를 위해, 상기 알칼리염은 LiCl, NaCl, KCl, LiF, NaF, KF, LiBr, NaBr, KBr, LiI, NaI, KI 또는 이들의 혼합염인 것이 바람직하며, 상기 Ba 전구체는 탄산바륨(BaCO_3)이며 상기 Ti 전구체는 산화티타늄(TiO_2)인 것이 바람직하다. 또한, 상기 원료는 상기 Ba 화합물의 Ba 1 몰에 대하여 상기 알칼리염 0.3 내지 0.5 몰을 함유하는 것이 바람직하며, 상기 원료는 상기 Ba 화합물의 Ba 1몰에 대하여 상기 시드(seed)물질인 BaTiO_3 를 0.05 내지 0.15몰을 함유하는 것이 바람직하다.
- <15>
- <16> 상기 열처리는 600°C 내지 1200°C 인 특징이 있으며, 상기 열처리 온도, 열처리 시간(1 내지 10시간), 또는 이들의 조합을 이용하여 제조된 BaTiO_3 의 평균 입자 크기를 $0.1\mu\text{m}$ 내지 $0.5\mu\text{m}$ 로 조절할 수 있다.
- <17> 상기 a) 단계의 혼합 및 분쇄는 마이크론 또는 서브 마이크론 이하의 크기를 갖는 원료를 원료의 중량을 기준으로 1 내지 10 중량부의 1 내지 10mm 크기의 지르코니아 볼과 혼합하여 20 내지 50 시간동안 습식 분말하는 것이 바람직하며, 상기 b) 단계의 상기 습식 분쇄는 1 내지 10mm 크기의 지르코니아 볼을 이용하여, 열처리된 하소

분말의 중량을 기준으로 1 내지 10 중량부의 상기 지르코니아 볼을 첨가하여 10 내지 40 시간동안 습식 볼밀링 하여 수행되는 것이 바람직하다.

- <18> 이때, (a) 단계의 열처리가 끝난 후, 입자성장 억제제인 알칼리염을 제거하기 위한 수세(증류수와 혼합하여 교반 한 후, 여과에 의한 분리 회수를 수행)가 수행되며, 이러한 수세는 2회 내지 4회 반복 수행될 수 있다.

효 과

- <19> 본 발명의 제조방법은 조대 입자의 생성이 방지된 좁은 입도분포의 BaTiO₃ 분말이 제조되는 장점이 있으며, BaTiO₃의 핵생성 및 성장이 활발히 이루어짐과 동시에 입자간 뭉침이 방지되어 단일 입자가 단일 결정체로 구성된 균일한 크기를 갖는 초미립 BaTiO₃ 분말이 제조되는 장점이 있다. 또한, 단순히 열처리 온도 또는 열처리 시간을 제어하여 좁은 입도분포를 유지한 상태로 서브마이크론 크기로 평균 입자 크기를 제어할 수 있고, 화학 양론비를 갖는 BaTiO₃ 분말이 제조되는 장점이 있으며, 제조된 BaTiO₃ 분말이 매우 우수한 유전특성 및 고결정성을 갖는 장점이 있다.
- <20> 또한, 제조과정이 단순하며, 폐액이 배출되지 않는 친환경적, 경제적 제조방법임과 동시에 대량생산이 가능하며 MLCC용 또는 PTCR용 BaTiO₃ 분말에 요구되는 특성에 부합하는 BaTiO₃가 제조되는 장점이 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

- <21> (실시예 1)
- <22> 0.1 μ m BaTiO₃ 제조
- <23> 바륨카르보네이트(TERIO CORPORATION, TBSP-3000) 197.3g, 티타늄옥사이드(TERIO CORPORATION, HP(M)) 79.9g, 시드 물질인 바륨티타네이트 23.3g 성장억제제인 KCl 37.3g을 증류수 1000ml에 투입한 후, 1~10mm 크기의 지르코니아 볼 2kg을 이용하여 40rpm으로 40 시간동안 습식 혼합 및 분쇄를 수행하였다. 혼합/분쇄된 원료는 건조기를 이용하여 120℃에서 24시간동안 건조된 후, 고순도 알루미늄 도가니에 담아 700℃, 2시간 동안 열처리 하였다. 합성(하소)된 분말을 증류수로 충분히 수세하여 120℃에서 12시간동안 건조하여 다시 증류수 1000ml에 투입한 후, 1~10mm 크기의 지르코니아 볼 1.2kg을 이용하여 40rpm으로 40 시간동안 습식 분쇄를 수행한 후 120℃에서 12시간동안 건조하여 평균입자 크기가 0.1 μ m BaTiO₃를 얻었다.
- <24> (실시예 2)
- <25> 0.2 μ m BaTiO₃ 제조
- <26> 열처리 온도를 800℃, 2시간동안 수행하고, 합성(하소된 분말)을 30 시간 동안 습식 분쇄한 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법에 의해 평균입자 크기가 0.2 μ m BaTiO₃를 얻었다.
- <27> (실시예 3)
- <28> 0.3 μ m BaTiO₃ 제조
- <29> 열처리 온도를 900℃, 2시간동안 수행하고, 합성(하소된 분말)을 20 시간 동안 습식 분쇄한 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법에 의해 평균입자 크기가 0.3 μ m BaTiO₃를 얻었다.
- <30> (실시예 4)
- <31> 0.4 μ m BaTiO₃ 제조
- <32> 열처리 온도를 1000℃, 2시간동안 수행하고, 합성(하소된 분말)을 10 시간 동안 습식 분쇄한 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법에 의해 평균입자 크기가 0.4 μ m BaTiO₃를 얻었다.
- <33> 상기의 실시예 1 내지 4에서는 열처리 온도를 제어함으로써 균일한 입자크기를 갖는 초미립 BaTiO₃ 분말을 제조하였으나, 열처리 시간을 제어하여 평균입자크기를 제어할 수 있음은 물론이다.
- <34> 실시예 1 내지 4에서 제조된 초미립 BaTiO₃ 분말의 입자 형상, 응집도, 평균입자크기, 입도분포등은

FESEM(field emission scanning electron micrography) 이미지를 기반으로 관찰, 측정하였다.

<35> 도 1은 실시예 1에서 제조된 초미립 BaTiO₃ 분말의 FESEM 이미지이며, 도 2는 실시예 2에서 제조된 초미립 BaTiO₃ 분말의 FESEM 이미지이며, 도 3은 실시예 3에서 제조된 초미립 BaTiO₃ 분말의 FESEM 이미지이며, 도 4은 실시예 4에서 제조된 초미립 BaTiO₃ 분말의 FESEM 이미지이다.

<36> 도 1 내지 도 4에서 알 수 있듯이 본 발명의 제조방법에 따라 제조된 초미립 BaTiO₃ 분말은 거대입자 성장이 방지되어 균일한 입자크기를 가지며, 입자 형상이 구형에 가깝고, 열처리 온도에 따라 평균 입자크기가 0.1 ~ 0.4 μm 로 제어됨을 알 수 있다.

<37> 도 5는 실시예 1(도 5의 (a)) 내지 4(도 5의 (d))에서 제조된 초미립 BaTiO₃ 분말의 XRD 측정 결과를 도시한 것으로, 본 발명에 따라 제조된 분말이 BaTiO₃임을 확인 할 수 있었으며, 입자의 크기가 서브 마이크론 단위의 초미립 분말임에도 Ba산화물상, Ti산화물상, 비정질상 및 기타 이상(different phase)의 물질이 제조되지 않음을 알 수 있으며, 순수한 결정질의 초미립 BaTiO₃ 분말이 제조됨을 알 수 있다.

<38> 실시예 1 내지 4에서 제조된 초미립 BaTiO₃ 분말의 Ba:Ti의 원자비율은 일정량의 BaTiO₃ 분말을 황산, 황산암모늄, 질산을 혼합한 용액으로 분해시킨 후 증류수로 녹여 침전물을 만들고, 침전물에 열을 가해 산화시켜 황산바륨을 생성시켜 무게를 측정하여 바륨량을 결정하였으며, 일정량의 BaTiO₃ 분말을 황산, 황산암모늄, 질산을 혼합한 용액으로 분해시킨 후 물에 녹여 침전물을 만들고, 침전물에 다시 황산과 염산을 첨가하고 알루미늄으로 티타늄을 환원 시켜 침전물을 암모늄 티오시아네이트 용액으로 적정하여 티타늄량을 결정하였다.

<39> 실시예 1 내지 4에서 제조된 초미립 BaTiO₃ 분말의 비표면적은 BET로 측정되었으며, 제조된 BaTiO₃ 분말을 물드를 이용하여 성형체로 제조한 후, 1250℃에서 2시간 동안 소결한 후, 소결밀도를 측정하여 제조된 분말의 소결특성을 측정하였으며, 유전특성은 LCR meter(MIT사 제품, 모델명 9216A)를 사용하여 1.0V, 1kHz에서 측정하였다.

<40> 하기의 표 1은 실시예1 내지 4에서 제조된 초미립 BaTiO₃ 분말의 특성을 정리하여 도시한 것이다.

<41> (표1)

실시예	하소온도 (℃)	평균입자크기 (μm)	Ba/Ti 원자비율	비표면적 (m^2/g)	소결밀도 (g/cc)	유전상수 (25 ℃)
실시예1	700	0.1	1.002	12,7	5.85	2200
실시예2	800	0.2	0.998	7.2	5.92	3200
실시예3	900	0.3	1.001	3.6	5.95	3900
실시예4	1000	0.5	1.002	2.2	5.90	4000

<42> 표 1에서 알 수 있듯이, 본 발명에 따라 제조된 초미립 BaTiO₃ 분말은 측정상의 오차범위 이내에서 Ba:Ti가 화학 양론비를 가짐을 알 수 있으며, 소결 특성이 우수하고 높은 유전상수를 가짐을 알 수 있다.

<44> 본 발명에 따라 제조된 초미립 BaTiO₃ 분말은 입도분포가 좁은 균일한 크기의 초미립 분말이며, 그 형상이 구형에 가깝고, 서브마이크론 단위에서 입자의 크기 조절이 가능하며 소결특성이 좋고 높은 유전상수를 가지는 고결정성 초미립 BaTiO₃임을 알 수 있으며, 이를 통해 MLCC용 또는 PTCR용 BaTiO₃ 분말에 요구되는 모든 특성을 만족시킴을 알 수 있다.

<45> 이상과 같이 본 발명에서는 특정된 사항들과 한정된 실시예 및 도면에 의해 설명되었으나 이는 본 발명의 보다 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것일 뿐, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다.

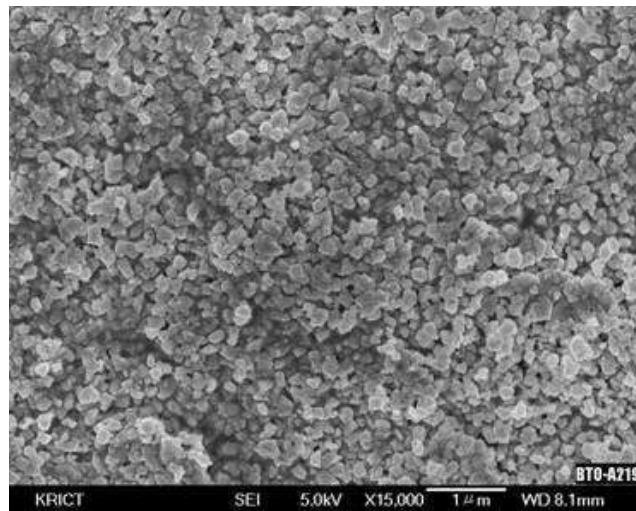
<46> 따라서, 본 발명의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위뿐만 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

도면의 간단한 설명

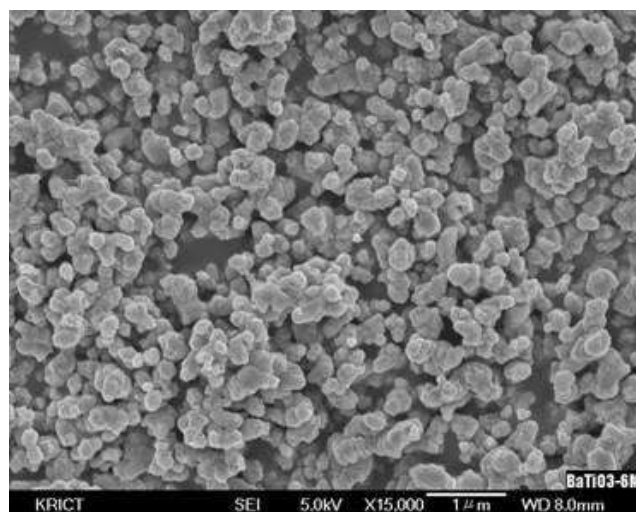
- <47> 도 1은 실시예 1에서 제조된 초미립 BaTiO_3 분말의 FESEM 이미지이며,
- <48> 도 2는 실시예 2에서 제조된 초미립 BaTiO_3 분말의 FESEM 이미지이며,
- <49> 도 3은 실시예 3에서 제조된 초미립 BaTiO_3 분말의 FESEM 이미지이며,
- <50> 도 4는 실시예 4에서 제조된 초미립 BaTiO_3 분말의 FESEM 이미지이며,
- <51> 도 5는 실시예 1(도 5의 (a)) 내지 4(도 5의 (b))에서 제조된 초미립 BaTiO_3 분말의 XRD 측정 결과를 도시한 것이다.

도면

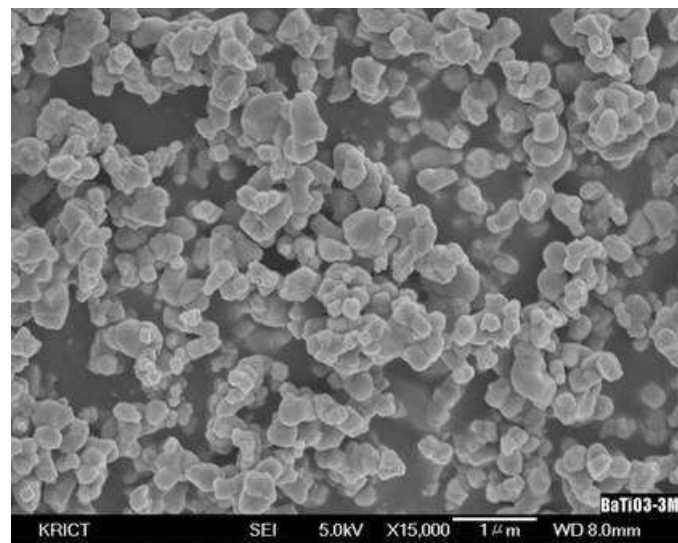
도면1



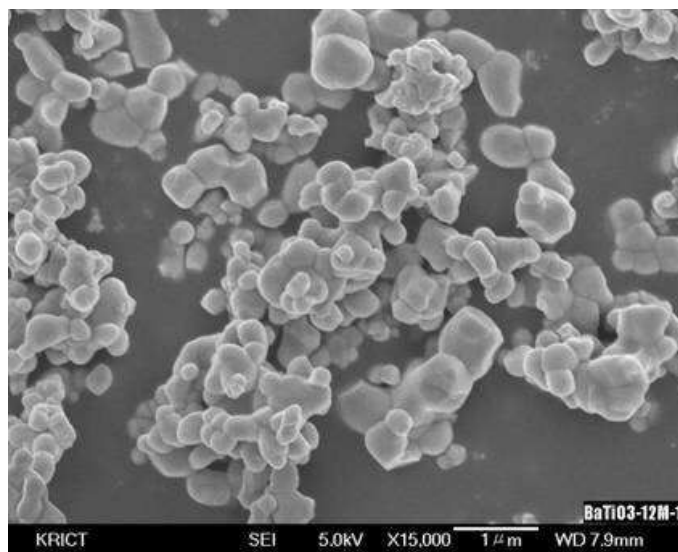
도면2



도면3



도면4



도면5

