



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0018086
(43) 공개일자 2019년02월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01G 23/00 (2006.01)

(52) CPC특허분류
C01G 23/006 (2013.01)
C01P 2004/64 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2017-0101838

(22) 출원일자 2017년08월10일

심사청구일자 2017년08월10일

(71) 출원인

인하대학교 산학협력단

인천광역시 미추홀구 인하로 100(용현동, 인하대학교)

(72) 발명자

조남희

서울특별시 관악구 신림로29길 8 (신림동, 신림현대아파트) 104동 705호

윤한솔

경상남도 밀양시 밀양대로 1755 104동 307호 (삼문동, 제일해미리아파트)

윤병규

경기도 김포시 김포대로926번길 15 (북변동, 풍년마을서광신안아파트) 313동601호

(74) 대리인

이원희

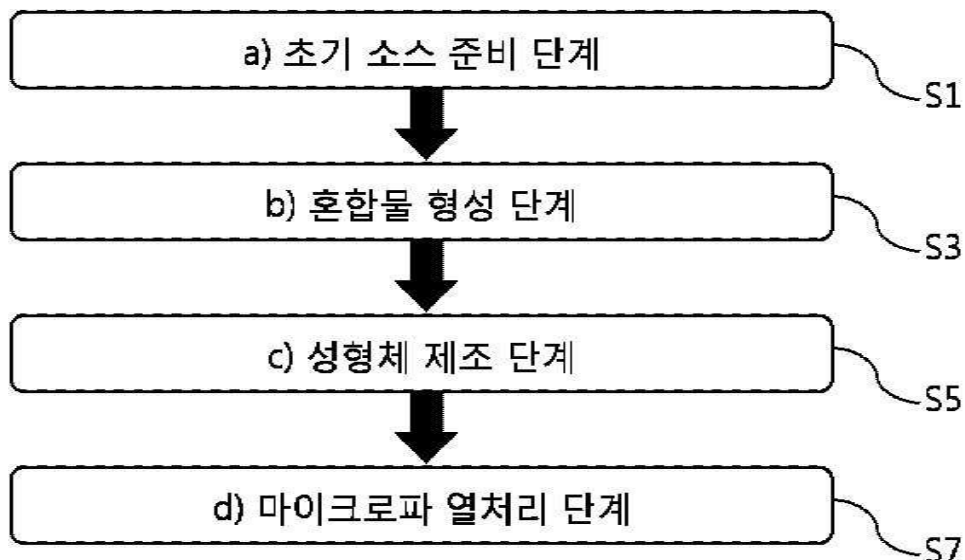
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 마이크로파 열처리방식을 이용한 티탄산바륨 나노 분말의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 고상합성법을 이용한 티탄산바륨 나노 분말의 제조 방법에 있어서, 바륨(Ba)과 티타늄(Ti)의 원료 분말을 준비하는 a)단계; 상기 a)단계에서 준비한 원료 분말을 혼합하여 혼합물을 형성하는 b)단계; 상기 b)단계에서 형성된 혼합물을 성형체로 제조하는 c)단계; 및 상기 c)단계에서 제조된 성형체를 마이크로파 열처리하는 d)단계를 포함한다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 54821-1

부처명 교육부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 기본연구

연구과제명 [Ezbaro]BaTiO₃ 기반 다강성 소재 및 proto-type 메모리 소자 개발

기 여 율 1/1

주관기관 한국연구재단

연구기간 2016.11.01 ~ 2017.10.31

명세서

청구범위

청구항 1

고상합성법을 이용한 티탄산바륨 나노 분말의 제조 방법에 있어서,

- a) 바륨(Ba)을 포함하는 제1 원료 분말 및 티타늄(Ti)을 포함하는 제2 원료 분말을 준비하는 단계;
- b) 상기 a)단계에서 준비한 제1 원료 분말 및 제2 원료 분말을 혼합하여 혼합물을 형성하는 단계;
- c) 상기 b)단계에서 형성된 혼합물을 성형체로 제조하는 단계; 및
- d) 상기 c)단계에서 제조된 성형체를 마이크로파 열처리하는 단계를 포함하는 티탄산바륨 나노 분말의 제조 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 d)단계는,

2.0 내지 2.5 GHz의 주파수 영역을 갖는 마이크로파를 사용하는 티탄산바륨 나노 분말의 제조 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 d)단계는,

100 내지 800 °C의 온도범위에서 상기 열처리를 수행하는 티탄산바륨 나노 분말의 제조 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 d)단계는,

1 내지 120 분동안 상기 열처리를 수행하는 티탄산바륨 나노 분말의 제조 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 d)단계는,

5 내지 120 °C/min의 승온 속도로 상기 열처리 수행하는 티탄산바륨 나노 분말의 제조 방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 a)단계에서 준비하는 제1 원료 분말은,

$\text{Ba}(\text{OH})_2$, $\text{Ba}(\text{OH})_2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ba}(\text{OH})_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 및 BaCO_3 중 한가지 이상을 포함하는 원료 분말인 티탄산바륨 나노 분말의 제조 방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 a)단계에서 준비하는 제2 원료 분말은,

rutile-TiO_2 및 $\text{TiO}_2\cdot x\text{H}_2\text{O}$ 중 한가지 이상을 포함하는 원료 분말인 티탄산바륨 나노 분말의 제조 방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 b)단계는,

상기 바륨의 초기소스와 상기 티타늄의 원료 분말을 1:1 몰% 비율로 혼합하는 티탄산바륨 나노 분말의 제조 방법.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 b)단계는,

상기 원료 분말의 혼합시간이 1 내지 30분인 티탄산바륨 나노 분말의 제조 방법.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

상기 c)단계는,

상기 혼합물에 가해지는 압력이 200 내지 800 Kg/cm^2 인 티탄산바륨 나노 분말의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 고상합성법을 통한 티탄산바륨(BaTiO_3) 나노 분말의 제조 방법에 있어서, 마이크로파 열처리 방식을 이용한 티탄산바륨(BaTiO_3) 나노 분말 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 기존 분말 제조 공정에 가장 많이 사용되는 고상반응법의 경우, 공정이 매우 간편하지만 고온 공정에 의해 제조된 분말들의 입경이 크고, 입도 분포가 넓으며, 입자의 형상이 불규칙적이다. sol-gel법의 경우, 저온 공정이 가능하므로 분말의 미립화가 가능하지만, 원료 분말들의 복잡한 sol 제조 과정이 필요하다. 이들의 보완책으로 개발된 수열합성법의 경우, 분말의 미립화 및 공정의 간편성을 장점으로 갖지만, Teflon 반응용기에 의한 제한된 상한 온도 및 액상 반응에 의한 분말의 응집 현상이 큰 단점이 있다.

[0005] 이와 관련하여, 고온합성법을 통한 티탄산바륨 분말 제조 방법 및 티탄산바륨 분말에 대한 것으로 한국공개특허 제10-2012-0060542호에서는 이산화티탄 분말과 탄산바륨 분말을 혼합하여, 650 내지 850℃ 범위에서 수행되는 열처리 과정을 통해 티탄산바륨의 분말을 제조하는 방법이 개시되었다.

[0007] 한편, 마이크로파의 높은 전력 밀도, 높은 침투 깊이 및 균일 반응과 같은 장점은 합성과정에서 전자기장에 의한 마이크로파 에너지가 재료에 직접 전달되어 에너지 효율이 매우 높고, 이로 인하여 일반 열처리 공정에 비해 저온 공정 및 급속 공정이 가능한 장점이 있다. 이에 따라, 본 출원인은 기존의 고상합성법의 마이크로파 열처리 과정을 도입한 티탄산바륨(BaTiO_3) 나노 분말의 제조 방법을 고안하였다.

선행기술문헌

특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) 한국공개특허 제10-2012-0060542호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명의 목적은 고상합성법을 활용하여 저온 공정이 가능하며 공정 시간이 단축된 티탄산바륨(BaTiO_3) 나노 분말의 제조 방법을 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

[0012] 본 발명의 실시 예를 따르는 고상합성법을 이용한 티탄산바륨(BaTiO_3) 나노 분말의 제조 방법은 바륨(Ba)과 티타늄(Ti)의 원료 분말을 준비하는 a)단계; 상기 a)단계에서 준비한 원료 분말을 혼합하여 혼합물을 형성하는 b)단계; 상기 b)단계에서 형성된 혼합물을 성형체로 제조하는 c)단계; 및 상기 c)단계에서 제조된 성형체를 마이크로파 열처리하는 d)단계를 포함한다.

[0014] 또한, 상기 d)단계는 2.0 내지 2.5 GHz의 주파수 영역을 갖는 마이크로파를 사용할 수 있다.

[0016] 또한, 상기 d)단계는 100 내지 800 °C의 온도범위에서 상기 열처리를 수행할 수 있다.

[0018] 또한, 상기 d)단계는 1 내지 120 분동안 상기 열처리를 수행할 수 있다.

[0020] 또한, 상기 d)단계는 5 내지 120 °C/min의 승온 속도로 상기 열처리 수행할 수 있다.

[0022] 또한, 상기 a)단계에서 준비하는 제1 원료 분말은 $\text{Ba}(\text{OH})_2$, $\text{Ba}(\text{OH})_2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ba}(\text{OH})_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 및 BaCO_3 중 한가지 이상을 포함할 수 있다.

- [0024] 또한, 상기 a)단계에서 준비하는 제2 원료 분말은 rutile-TiO₂ 및 TiO₂xH₂O 중 한가지 이상을 포함할 수 있다.
- [0026] 또한, 상기 b)단계는 상기 바륨의 초기소스와 상기 티타늄의 원료 분말을 1:1 몰% 비율로 혼합할 수 있다.
- [0028] 또한, 상기 b)단계는 상기 원료 분말의 혼합시간이 1 내지 30분 일 수 있다.
- [0030] 또한, 상기 c)단계는 상기 혼합물에 가해지는 압력이 200 내지 800 Kg/cm² 일 수 있다.

발명의 효과

- [0032] 본 발명의 실시 예에 따른 티탄산바륨(BaTiO₃) 나노 분말의 제조 방법은, 마이크로파를 이용한 열처리 공정을 활용하여 기존 고상합성법에 비하여 상대적으로 낮은 온도에서 티탄산바륨(BaTiO₃)의 나노 분말을 제조할 수 있는 이점이 있다.
- [0034] 또한, 본 발명의 실시 예에 따른 티탄산바륨(BaTiO₃) 나노 분말의 제조 방법은 바륨 및 티타늄의 원료 분말의 종류 및 공정 변수를 조절하여 마이크로파의 반응성을 최대화함으로써 단시간에 균질한 티탄산바륨(BaTiO₃)의 나노 분말을 제조할 수 있는 이점이 있다.

도면의 간단한 설명

- [0036] 도 1은 본 발명의 실시 예에 따른 티탄산바륨(BaTiO₃) 나노 분말 제조 방법의 단계도이다.
- 도 2 내지 도 6은 본 발명의 실시 예에 따른 티탄산바륨(BaTiO₃)의 X-선 회절 그래프이다.
- 도 7은 본 발명의 실시 예에 따른 티탄산바륨(BaTiO₃)의 결정 크기 변화 그래프이다.
- 도 8 및 도 9는 본 발명의 실시 예에 따른 티탄산바륨(BaTiO₃)의 상 분율 변화 그래프이다.
- 도 10 및 도 11은 본 발명의 실시 예에 따른 X-선 회절 그래프이다.
- 도 12는 본 발명의 실시 예에 따른 티탄산바륨(BaTiO₃) 나노 분말의 고분해능 주사현미경 촬영사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0037] 이하, 첨부된 도면들에 기재된 내용들을 참조하여 본 발명을 상세히 설명한다. 다만, 본 발명이 예시적 실시 예들에 의해 제한되거나 한정되는 것은 아니다. 각 도면에 제시된 동일 참조부호는 실질적으로 동일한 기능을 수행하는 부재를 나타낸다.
- [0039] 본 발명의 목적 및 효과는 하기의 설명에 의해서 자연스럽게 이해되거나 보다 분명해 질 수 있으며, 하기의 기재만으로 본 발명의 목적 및 효과가 제한되는 것은 아니다. 또한, 본 발명을 설명함에 있어서 본 발명과 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이, 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명을 생략하기로 한다.
- [0041] 도 1은 본 발명의 실시 예에 따른 티탄산바륨(BaTiO₃) 나노 분말 제조 방법의 단계도이다. 도 1을 참조하면, 티

탄산바륨(BaTiO_3) 나노 분말 제조 방법은 바륨(Ba)과 티타늄(Ti)의 원료 분말을 준비하는 a)단계(S1); a)단계(S1)에서 준비한 원료 분말을 혼합하여 혼합물을 형성하는 b)단계(S3); b)단계(S3)에서 형성된 혼합물을 성형체로 제조하는 c)단계(S5); 및 c)단계(S5)에서 제조된 성형체를 마이크로파 열처리하는 d)단계(S7)를 포함한다.

[0043] 이하, 본 발명의 마이크로파 열처리 방식을 이용한 티탄산바륨(BaTiO_3) 나노 분말 제조 방법을 각 단계별로 상세히 설명한다.

[0045] a)단계(S1)에서는 제1 및 제2 원료 분말을 준비할 수 있다. a)단계(S1)에서는 티탄산바륨(BaTiO_3)을 구성하는 두가지 물질인 바륨(Ba)과 티타늄(Ti)의 소스를 준비할 수 있다. a)단계(S1)에서 준비되는 바륨의 원료 분말인 제1 원료 분말은 $\text{Ba}(\text{OH})_2(\text{BH}0)$, $\text{Ba}(\text{OH})_2\text{H}_2\text{O}(\text{BH}1)$, $\text{Ba}(\text{OH})_28\text{H}_2\text{O}(\text{BH}8)$, $\text{BaCO}_3(\text{BC})$ 등을 포함할 수 있다. 또한, a)단계(S1)에서 준비되는 티타늄의 원료 분말인 제1 원료 분말은 rutile- $\text{TiO}_2(\text{TO})$, $\text{TiO}_2x\text{H}_2\text{O}(\text{TH})$ 등을 포함할 수 있다.

[0047] 전술한 제1 및 제2 원료 분말은, 종류에 따라 마이크로파와의 반응성이 상이할 수 있다. 특히, 수산화물(H_2O)이 결합되어 있는 원료 분말의 경우에는 수산화물의 극성으로 인하여 마이크로파에 의해 발생하는 전자기장에 영향을 받아 높은 반응성을 나타낼 수 있다.

[0049] 티타늄 원료 분말의 일 실시 형태로 $\text{TiO}_2x\text{H}_2\text{O}$ 의 경우, TiCl_4 와 3차 증류수의 혼합 용액에 암모니아수를 반응시켜 pH=9를 유지하는 상태로 $\text{TiO}(\text{OH})_2$ 겔(gel)이 생성되게 하고, 염소(Cl) 이온을 제거하기 위하여 3차 증류수 및 에탄올의 혼합액으로 세척시킨 후 건조 및 분쇄하여 그 분말을 제조하였다.

[0051] b)단계(S3)는 혼합물 형성 단계로 정의할 수 있다. b)단계(S3)는 a)단계(S1)에서 준비한 소재의 원료 분말을 혼합할 수 있다. b)단계(S3)에서는 바륨의 원료 분말과 티타늄의 원료 분말이 용이하게 혼합되도록 혼합비, 혼합시간 등의 조건을 제어할 수 있다.

[0053] 일 실시 예에서, b)단계(S3)는 바륨의 원료 분말과 티타늄의 원료 분말의 혼합비를 1:1 몰%로 제어할 수 있다. 혼합 비율이 1:1 몰%가 맞지 않을 경우 화학양론적인 비율이 달라져 바륨 혹은 티타늄의 과다한 2차상이 제조되는 문제점이 야기될 수 있다. 이에 따라, 각각의 바륨 및 티타늄의 원료 분말들을 1:1 몰%비율로 혼합하여 BCTO(BC+TO), BCTH(BC+TH), BH8TO(BH8+TO), BH8TH(BH8+TH), BH1TH(BH1+TH), BH0TH(BH0+TH) 와 같은 혼합원료를 제조할 수 있다.

[0055] 다른 실시 예에서, b)단계(S3)는 제1 및 제2 원료 분말의 혼합 시간을 1 내지 30분으로 제어할 수 있다. 혼합시간이 30분 이상인 경우, 공기중에 노출된 BH8, BH1, BH0과 같은 제1 원료 분말들의 높은 반응성으로 인해, 혼합 과정 중 탄산바륨(BaCO_3) 상을 생성할 수 있다. 이에 따라, 소재의 혼합 시간을 30분 이내로 제어하여 공기에 대한 노출시간을 감소시킴으로써 해당 문제점을 예방할 수 있다.

[0057] c)단계(S5)에서는 성형체를 제조할 수 있다. c)단계(S5)는 b)단계(S3)에서 형성된 혼합물을 압축 성형할 수 있다. 이를 통해, 바륨 및 티타늄의 접촉 면적이 증가하여 열처리의 반응성을 향상시킬 수 있다.

[0059] 다만, 성형시 600 kg/cm^2 이상의 압력을 혼합물에 가하는 경우 후술하게 되는 열처리 단계에서 소결이 발생할

수 있다. 이에 따라, c)단계(S5)에서는 혼합물에 200 내지 600 kg/cm²의 압력을 가하여 소결을 예방할 수 있다.

[0061] d)단계(S7)에서는 마이크로파를 통한 열처리공정을 수행할 수 있다. d)단계(S7)에서 수행하는 마이크로파 열처리공정은 일반 전기 열처리 공정보다 낮은 공정온도에서 수행할 수 있다. 또한, d)단계(S7)에서 수행하는 마이크로파 열처리공정을 통해 티탄산바륨(BaTiO₃) 나노 분말의 제조시간을 단축시킬 수 있다.

[0063] 일 실시 예에서, d)단계(S7)는 2.0 내지 2.5 GHz의 주파수 영역을 갖는 마이크로 파를 사용할 수 있다. 이때, d)단계(S7)는 1.5 내지 2.5 kW의 전력으로 작동되는 마이크로파 열처리로를 사용할 수 있다.

[0065] 또한, d)단계(S7)는 100 내지 800℃의 온도에서 열처리를 수행할 수 있다. d)단계(S7)는 1 내지 120분의 범위에서 열처리를 진행할 수 있다. 또한, 1분 이내의 범위에서 수초 내지 수십초간 열처리를 진행할 수 있다. 전술한 온도 및 시간의 범위에서 열처리가 진행되는 경우, d)단계(S7)는 1 내지 120℃/min의 승온 속도를 설정하여 열처리를 진행할 수 있다.

[0067] 이하, 본 발명을 하기 실시 예, 비교 예 및 실험 예에 의해 더욱 상세히 설명한다.

[0068] 단, 하기 실시 예, 비교 예 및 실험 예는 본 발명을 예시할 뿐 본 발명의 내용이 하기의 예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0070] <실시예1>

[0071] <실시예1>은 제1 원료 분말과 제2 원료 분말의 종류가 티탄산바륨(BaTiO₃) 나노 분말을 제조에 미치는 영향을 알아보기 위해 수행하였다. 제1 원료 분말은 Ba(OH)₂·8H₂O(BH8)를 사용하였다. 제2 원료 분말은 TiO₂·xH₂O(TH)를 사용하였다. 제1 및 제2 원료 분말은 교반기를 사용하여 혼합하였다. 혼합된 혼합물은 600 kg/cm²의 압력을 가하여 성형하였다. 제조된 성형체에는 마이크로파 열처리공정을 수행하였다. 마이크로파 열처리는 50℃/min의 승온 속도로 300℃에서 60분간 진행되었다. 또한, 마이크로파는 2.45GHz의 주파수 및 2 kW의 전력으로 작동되는 마이크로파 열처리로를 사용하였다.

[0073] <실시예2>

[0074] <실시예2>에서는 <실시예1>에서 사용한 제2 원료 분말을 rutile-TiO₂(TO)로 대체하였으며, 다른 조건은 동일하게 제어하여 티탄산바륨(BaTiO₃) 나노 분말을 제조하였다.

[0076] <실시예3>

[0077] <실시예3>에서는 <실시예1>에서 사용한 제1 원료 분말을 BaCO₃(BC)로 대체하였으며, 다른 조건은 동일하게 제어하여 티탄산바륨(BaTiO₃) 나노 분말을 제조하였다.

[0079] <실시예4>

[0080] <실시예4>에서는 <실시예1>에서 사용한 제1 원료 분말을 BaCO₃(BC)로 대체하고 제2 원료 분말을 rutile-TiO₂(TO)로 대체하였으며, 다른 조건은 동일하게 제어하여 티탄산바륨(BaTiO₃) 나노 분말을 제조하였다.

- [0082] 또한, 열처리 온도가 분말 합성에 미치는 영향을 알아보기 위하여, 열처리 온도를 달리하여 티탄산바륨(BaTiO_3) 나노 분말 제조를 수행하였다.
- [0084] <실시예5>
- [0085] <실시예5>에서는 <실시예1>에서 열처리 온도를 100°C 로 변경하였으며, 다른 조건은 동일하게 제어하여 티탄산바륨(BaTiO_3) 나노 분말을 제조하였다.
- [0087] <실시예6>
- [0088] <실시예6>에서는 <실시예1>에서 열처리 온도를 600°C 로 변경하였으며, 다른 조건은 동일하게 제어하여 티탄산바륨(BaTiO_3) 나노 분말을 제조하였다.
- [0090] 한편, 열처리 방식이 분말 합성에 미치는 영향을 알아보기 위하여, 열처리 방식을 달리하여 티탄산바륨(BaTiO_3) 나노 분말 제조를 수행하였다.
- [0092] <비교예1>
- [0093] <비교예1>에서는 <실시예1>에서 열처리 방법을 일반 전기를 이용한 열처리 방식으로 대체하였으며, 승온 속도를 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 로 변경하였다. 다른 조건은 동일하게 제어하여 티탄산바륨(BaTiO_3) 나노 분말을 제조하였다.
- [0095] <비교예2>
- [0096] <비교예2>에서는 <비교예1>에서 열처리 온도를 600°C 로 변경하고, 다른 조건은 동일하게 제어하여 티탄산바륨(BaTiO_3) 나노 분말을 제조하였다.
- [0098] <비교예3>
- [0099] <비교예3>에서는 <비교예1>에서 열처리 온도를 800°C 로 변경하고, 다른 조건은 동일하게 제어하여 티탄산바륨(BaTiO_3) 나노 분말을 제조하였다.
- [0101] 또한, d)단계의 열처리 시간이 티탄산바륨(BaTiO_3) 나노 분말의 합성에 미치는 영향을 알아보기 위하여 열처리 시간을 달리하여 티탄산바륨(BaTiO_3) 나노 분말 제조를 수행하였다.
- [0103] <실시예7>
- [0104] <실시예7>에서는 <실시예1>에서 열처리 온도를 100°C 로 변경하고, 열처리 시간은 60분을 유지하였으며, 다른 조건은 동일하게 제어하여 티탄산바륨(BaTiO_3) 나노 분말을 제조하였다.
- [0106] <실시예8>
- [0107] <실시예8>에서는 <실시예7>에서 열처리 시간을 1분 이내로 변경하였으며, 다른 조건은 동일하게 제어하여 티탄

산바륨(BaTiO_3) 나노 분말을 제조하였다.

[0109] <실시예9>

[0110] <실시예9>에서는 <실시예7>에서 열처리 시간을 30분으로 변경하였으며, 다른 조건은 동일하게 제어하여 티탄산바륨(BaTiO_3) 나노 분말을 제조하였다.

[0112] 또한, 제1 원료 분말이 $\text{Ba}(\text{OH})_2\text{H}_2\text{O}(\text{BH1})$ 인 경우 마이크로파 열처리 온도가 티탄산바륨(BaTiO_3) 나노 분말의 제조에 미치는 영향을 알아보기 위하여, 마이크로파 열처리 온도를 달리하여 티탄산바륨(BaTiO_3) 나노 분말 제조를 수행하였다.

[0114] <실시예10>

[0115] <실시예10>의 제1 원료 분말은 $\text{Ba}(\text{OH})_2\text{H}_2\text{O}(\text{BH1})$ 을 사용하였다. 제2 원료 분말은 $\text{TiO}_2\text{xH}_2\text{O}(\text{TH})$ 을 사용하였다. 제1 및 제2 원료 분말은 교반기를 사용하여 혼합하였다. 혼합된 혼합물은 600 kg/cm^2 의 압력을 가하여 성형하였다. 제조된 성형체에는 마이크로파 열처리공정을 수행하였다. 마이크로파 열처리는 $100^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온 속도로 100°C 에서 1분 이내로 진행되었다. 또한, 마이크로파는 2.45GHz의 주파수 및 2 kW의 전력으로 작동되는 마이크로파 열처리로를 사용하였다.

[0117] <실시예11>

[0118] <실시예11>에서는 <실시예10>에서 열처리 온도를 300°C 변경하였으며, 다른 조건은 동일하게 제어하여 티탄산바륨(BaTiO_3) 나노 분말을 제조하였다.

[0119]

[0121] <실시예12>

[0122] <실시예12>에서는 <실시예10>에서 열처리 온도를 600°C 변경하였으며, 다른 조건은 동일하게 제어하여 티탄산바륨(BaTiO_3) 나노 분말을 제조하였다.

[0124] 또한, 제1 원료 분말이 $\text{Ba}(\text{OH})_2(\text{BH0})$ 인 경우 마이크로파 열처리 온도가 티탄산바륨(BaTiO_3) 나노 분말의 제조에 미치는 영향을 알아보기 위하여, 마이크로파 열처리 온도를 달리하여 티탄산바륨(BaTiO_3) 나노 분말 제조를 수행하였다.

[0126] <실시예13>

[0127] <실시예13>의 제1 원료 분말은 $\text{Ba}(\text{OH})_2(\text{BH0})$ 을 사용하였다. 제2 원료 분말은 $\text{TiO}_2\text{xH}_2\text{O}(\text{TH})$ 을 사용하였다. 제1 및 제2 원료 분말은 교반기를 사용하여 혼합하였다. 혼합된 혼합물은 600 kg/cm^2 의 압력을 가하여 성형하였다. 제조된 성형체에는 마이크로파 열처리공정을 수행하였다. 마이크로파 열처리는 $100^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온 속도로 100°C 에서 1분 이내로 진행되었다. 또한, 마이크로파는 2.45GHz의 주파수 및 2 kW의 전력으로 작동되는 마이크로파 열처리로를 사용하였다.

[0129] <실시예14>

- [0130] <실시예14>에서는 <실시예13>에서 열처리 온도를 300℃ 변경하였으며, 다른 조건은 동일하게 제어하여 티탄산바륨(BaTiO_3) 나노 분말을 제조하였다.
- [0132] **<실시예15>**
- [0133] <실시예15>에서는 <실시예13>에서 열처리 온도를 600℃ 변경하였으며, 다른 조건은 동일하게 제어하여 티탄산바륨(BaTiO_3) 나노 분말을 제조하였다.
- [0135] 또한, 제1 원료 분말이 $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}(\text{BH8})$ 인 경우 마이크로파 열처리 온도가 티탄산바륨(BaTiO_3) 나노 분말의 제조에 미치는 영향을 알아보기 위하여, 마이크로파 열처리 온도를 달리하여 티탄산바륨(BaTiO_3) 나노 분말 제조를 수행하였다.
- [0137] **<실시예16>**
- [0138] <실시예16>의 제1 원료 분말은 $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}(\text{BH8})$ 을 사용하였다. 제2 원료 분말은 $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{TH})$ 을 사용하였다. 제1 및 제2 원료 분말은 교반기를 사용하여 혼합하였다. 혼합된 혼합물은 600 kg/cm^2 의 압력을 가하여 성형하였다. 제조된 성형체에는 마이크로파 열처리공정을 수행하였다. 마이크로파 열처리는 $100^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온 속도로 100°C 에서 1분 이내로 진행되었다. 또한, 마이크로파는 2.45GHz의 주파수 및 2 kW의 전력으로 작동되는 마이크로파 열처리로를 사용하였다.
- [0140] **<실시예17>**
- [0141] <실시예17>에서는 <실시예16>에서 열처리 온도를 300℃ 변경하였으며, 다른 조건은 동일하게 제어하여 티탄산바륨(BaTiO_3) 나노 분말을 제조하였다.
- [0143] **<실시예18>**
- [0144] <실시예18>에서는 <실시예16>에서 열처리 온도를 600℃ 변경하였으며, 다른 조건은 동일하게 제어하여 티탄산바륨(BaTiO_3) 나노 분말을 제조하였다.
- [0146] 나아가, 승온 속도가 분말 합성에 미치는 영향을 알아보기 위하여 승온 속도를 달리하여 티탄산바륨(BaTiO_3) 나노 분말 제조를 수행하였다.
- [0148] **<실시예19>**
- [0149] <실시예19>에서는 <실시예10>에서 승온 속도를 $50^\circ\text{C}/\text{min}$ 로 변경하였으며, 다른 조건은 동일하게 제어하여 티탄산바륨(BaTiO_3) 나노 분말을 제조하였다.
- [0151] **<실시예20>**
- [0152] <실시예20>에서는 <실시예11>에서 승온 속도를 $50^\circ\text{C}/\text{min}$ 로 변경하였으며, 다른 조건은 동일하게 제어하여 티탄산바륨(BaTiO_3) 나노 분말을 제조하였다.

- [0154] <실시예21>
- [0155] <실시예21>에서는 <실시예12>에서 승온 속도를 50℃/min로 변경하였으며, 다른 조건은 동일하게 제어하여 티탄 산바륨(BaTiO_3) 나노 분말을 제조하였다.
- [0157] <실시예22>
- [0158] <실시예22>에서는 <실시예13>에서 승온 속도를 50℃/min로 변경하였으며, 다른 조건은 동일하게 제어하여 티탄 산바륨(BaTiO_3) 나노 분말을 제조하였다.
- [0160] <실시예23>
- [0161] <실시예23>에서는 <실시예14>에서 승온 속도를 50℃/min로 변경하였으며, 다른 조건은 동일하게 제어하여 티탄 산바륨(BaTiO_3) 나노 분말을 제조하였다.
- [0163] <실시예24>
- [0164] <실시예24>에서는 <실시예15>에서 승온 속도를 50℃/min로 변경하였으며, 다른 조건은 동일하게 제어하여 티탄 산바륨(BaTiO_3) 나노 분말을 제조하였다.
- [0166] <실시예25>
- [0167] <실시예25>에서는 <실시예16>에서 승온 속도를 50℃/min로 변경하였으며, 다른 조건은 동일하게 제어하여 티탄 산바륨(BaTiO_3) 나노 분말을 제조하였다.
- [0169] <실시예26>
- [0170] <실시예26>에서는 <실시예17>에서 승온 속도를 50℃/min로 변경하였으며, 다른 조건은 동일하게 제어하여 티탄 산바륨(BaTiO_3) 나노 분말을 제조하였다.
- [0172] <실시예27>
- [0173] <실시예27>에서는 <실시예18>에서 승온 속도를 50℃/min로 변경하였으며, 다른 조건은 동일하게 제어하여 티탄 산바륨(BaTiO_3) 나노 분말을 제조하였다.
- [0175] <실시예28>
- [0176] <실시예28>에서는 <실시예10>에서 승온 속도를 10℃/min로 변경하였으며, 다른 조건은 동일하게 제어하여 티탄 산바륨(BaTiO_3) 나노 분말을 제조하였다.
- [0178] <실시예29>
- [0179] <실시예29>에서는 <실시예11>에서 승온 속도를 10℃/min로 변경하였으며, 다른 조건은 동일하게 제어하여 티탄 산바륨(BaTiO_3) 나노 분말을 제조하였다.
- [0181] <실시예30>

- [0182] <실시예30>에서는 <실시예12>에서 승온 속도를 10℃/min로 변경하였으며, 다른 조건은 동일하게 제어하여 티탄 산바륨(BaTiO_3) 나노 분말을 제조하였다.
- [0184] **<실시예31>**
- [0185] <실시예31>에서는 <실시예13>에서 승온 속도를 10℃/min로 변경하였으며, 다른 조건은 동일하게 제어하여 티탄 산바륨(BaTiO_3) 나노 분말을 제조하였다.
- [0187] **<실시예32>**
- [0188] <실시예32>에서는 <실시예14>에서 승온 속도를 10℃/min로 변경하였으며, 다른 조건은 동일하게 제어하여 티탄 산바륨(BaTiO_3) 나노 분말을 제조하였다.
- [0190] **<실시예33>**
- [0191] <실시예33>에서는 <실시예15>에서 승온 속도를 10℃/min로 변경하였으며, 다른 조건은 동일하게 제어하여 티탄 산바륨(BaTiO_3) 나노 분말을 제조하였다.
- [0193] **<실시예34>**
- [0194] <실시예34>에서는 <실시예16>에서 승온 속도를 10℃/min로 변경하였으며, 다른 조건은 동일하게 제어하여 티탄 산바륨(BaTiO_3) 나노 분말을 제조하였다.
- [0196] **<실시예35>**
- [0197] <실시예35>에서는 <실시예17>에서 승온 속도를 10℃/min로 변경하였으며, 다른 조건은 동일하게 제어하여 티탄 산바륨(BaTiO_3) 나노 분말을 제조하였다.
- [0199] **<실시예36>**
- [0200] <실시예36>에서는 <실시예18>에서 승온 속도를 10℃/min로 변경하였으며, 다른 조건은 동일하게 제어하여 티탄 산바륨(BaTiO_3) 나노 분말을 제조하였다.
- [0202] 또한, 열처리 시간이 분말 합성에 미치는 영향을 알아보기 위하여, 열처리 시간을 달리하여 티탄산바륨(BaTiO_3) 나노 분말 제조를 수행하였다.
- [0204] **<실시예37>**
- [0205] <실시예37>에서는 <실시예10>에서 열처리 시간을 30분으로 변경하였으며, 다른 조건은 동일하게 제어하여 티탄 산바륨(BaTiO_3) 나노 분말을 제조하였다. 이는 도 9(b)에 검정색 표지중 x축 값이 30분인 지점에 해당한다.
- [0207] **<실시예38>**
- [0208] <실시예38>에서는 <실시예11>에서 열처리 시간을 30분으로 변경하였으며, 다른 조건은 동일하게 제어하여 티탄 산바륨(BaTiO_3) 나노 분말을 제조하였다. 이는 도 9(b)에 붉은색 표지중 x축 값이 30분인 지점에 해당한다.

- [0210] <실시예39>
- [0211] <실시예39>에서는 <실시예12>에서 열처리 시간을 30분으로 변경하였으며, 다른 조건은 동일하게 제어하여 티탄 산바륨(BaTiO_3) 나노 분말을 제조하였다. 이는 도 9(b)에 파란색 표지중 x축 값이 30분인 지점에 해당한다.
- [0213] <실시예40>
- [0214] <실시예40>에서는 <실시예13>에서 열처리 시간을 30분으로 변경하였으며, 다른 조건은 동일하게 제어하여 티탄 산바륨(BaTiO_3) 나노 분말을 제조하였다. 이는 도 9(c)에 검은색 표지중 x축 값이 30분인 지점에 해당한다.
- [0216] <실시예41>
- [0217] <실시예41>에서는 <실시예14>에서 열처리 시간을 30분으로 변경하였으며, 다른 조건은 동일하게 제어하여 티탄 산바륨(BaTiO_3) 나노 분말을 제조하였다. 이는 도 9(c)에 붉은색 표지중 x축 값이 30분인 지점에 해당한다.
- [0219] <실시예42>
- [0220] <실시예42>에서는 <실시예15>에서 열처리 시간을 30분으로 변경하였으며, 다른 조건은 동일하게 제어하여 티탄 산바륨(BaTiO_3) 나노 분말을 제조하였다. 이는 도 9(c)에 파란색 표지중 x축 값이 30분인 지점에 해당한다.
- [0222] <실시예43>
- [0223] <실시예43>에서는 <실시예16>에서 열처리 시간을 30분으로 변경하였으며, 다른 조건은 동일하게 제어하여 티탄 산바륨(BaTiO_3) 나노 분말을 제조하였다. 이는 도 9(a)에 검정색 표지중 x축 값이 30분인 지점에 해당한다.
- [0225] <실시예44>
- [0226] <실시예44>에서는 <실시예17>에서 열처리 시간을 30분으로 변경하였으며, 다른 조건은 동일하게 제어하여 티탄 산바륨(BaTiO_3) 나노 분말을 제조하였다. 이는 도 9(a)에 붉은색 표지중 x축 값이 30분인 지점에 해당한다.
- [0228] <실시예45>
- [0229] <실시예45>에서는 <실시예18>에서 열처리 시간을 30분으로 변경하였으며, 다른 조건은 동일하게 제어하여 티탄 산바륨(BaTiO_3) 나노 분말을 제조하였다. 이는 도 9(a)에 파란색 표지중 x축 값이 30분인 지점에 해당한다.
- [0231] <실시예46>
- [0232] <실시예46>에서는 <실시예10>에서 열처리 시간을 60분으로 변경하였으며, 다른 조건은 동일하게 제어하여 티탄 산바륨(BaTiO_3) 나노 분말을 제조하였다. 이는 도 9(b)에 검정색 표지중 x축 값이 60분인 지점에 해당한다.
- [0234] <실시예47>
- [0235] <실시예47>에서는 <실시예11>에서 열처리 시간을 60분으로 변경하였으며, 다른 조건은 동일하게 제어하여 티탄 산바륨(BaTiO_3) 나노 분말을 제조하였다. 이는 도 9(b)에 붉은색 표지중 x축 값이 60분인 지점에 해당한다.

- [0237] <실시예48>
- [0238] <실시예48>에서는 <실시예12>에서 열처리 시간을 60분으로 변경하였으며, 다른 조건은 동일하게 제어하여 티탄 산바륨(BaTiO_3) 나노 분말을 제조하였다. 이는 도 9(b)에 파란색 표지중 x축 값이 60분인 지점에 해당한다.
- [0240] <실시예49>
- [0241] <실시예49>에서는 <실시예13>에서 열처리 시간을 60분으로 변경하였으며, 다른 조건은 동일하게 제어하여 티탄 산바륨(BaTiO_3) 나노 분말을 제조하였다. 이는 도 9(c)에 검정색 표지중 x축 값이 60분인 지점에 해당한다.
- [0243] <실시예50>
- [0244] <실시예50>에서는 <실시예14>에서 열처리 시간을 60분으로 변경하였으며, 다른 조건은 동일하게 제어하여 티탄 산바륨(BaTiO_3) 나노 분말을 제조하였다. 이는 도 9(c)에 붉은색 표지중 x축 값이 60분인 지점에 해당한다.
- [0246] <실시예51>
- [0247] <실시예51>에서는 <실시예15>에서 열처리 시간을 60분으로 변경하였으며, 다른 조건은 동일하게 제어하여 티탄 산바륨(BaTiO_3) 나노 분말을 제조하였다. 이는 도 9(c)에 파란색 표지중 x축 값이 60분인 지점에 해당한다.
- [0249] <실시예52>
- [0250] <실시예52>에서는 <실시예16>에서 열처리 시간을 60분으로 변경하였으며, 다른 조건은 동일하게 제어하여 티탄 산바륨(BaTiO_3) 나노 분말을 제조하였다. 이는 도 9(a)에 검은색 표지중 x축 값이 60분인 지점에 해당한다.
- [0252] <실시예53>
- [0253] <실시예53>에서는 <실시예17>에서 열처리 시간을 60분으로 변경하였으며, 다른 조건은 동일하게 제어하여 티탄 산바륨(BaTiO_3) 나노 분말을 제조하였다. 이는 도 9(a)에 붉은색 표지중 x축 값이 60분인 지점에 해당한다.
- [0255] <실시예54>
- [0256] <실시예54>에서는 <실시예18>에서 열처리 시간을 60분으로 변경하였으며, 다른 조건은 동일하게 제어하여 티탄 산바륨(BaTiO_3) 나노 분말을 제조하였다. 이는 도 9(a)에 파란색 표지중 x축 값이 60분인 지점에 해당한다.
- [0258] <실시예55>
- [0259] <실시예55>에서는 <실시예10>에서 열처리 시간을 120분으로 변경하였으며, 다른 조건은 동일하게 제어하여 티탄 산바륨(BaTiO_3) 나노 분말을 제조하였다. 이는 도 9(b)에 검은색 표지중 x축 값이 120분인 지점에 해당한다.
- [0261] <실시예56>
- [0262] <실시예56>에서는 <실시예11>에서 열처리 시간을 120분으로 변경하였으며, 다른 조건은 동일하게 제어하여 티탄 산바륨(BaTiO_3) 나노 분말을 제조하였다. 이는 도 9(b)에 붉은색 표지중 x축 값이 120분인 지점에 해당한다.
- [0264] <실시예57>

- [0265] <실시예57>에서는 <실시예12>에서 열처리 시간을 120분으로 변경하였으며, 다른 조건은 동일하게 제어하여 티탄 산바륨(BaTiO_3) 나노 분말을 제조하였다. 이는 도 9(b)에 파란색 표지중 x축 값이 120분인 지점에 해당한다.
- [0267] <실시예58>
- [0268] <실시예58>에서는 <실시예13>에서 열처리 시간을 120분으로 변경하였으며, 다른 조건은 동일하게 제어하여 티탄 산바륨(BaTiO_3) 나노 분말을 제조하였다. 이는 도 9(c)에 검은색 표지중 x축 값이 120분인 지점에 해당한다.
- [0270] <실시예59>
- [0271] <실시예59>에서는 <실시예14>에서 열처리 시간을 120분으로 변경하였으며, 다른 조건은 동일하게 제어하여 티탄 산바륨(BaTiO_3) 나노 분말을 제조하였다. 이는 도 9(c)에 붉은색 표지중 x축 값이 120분인 지점에 해당한다.
- [0273] <실시예60>
- [0274] <실시예60>에서는 <실시예15>에서 열처리 시간을 120분으로 변경하였으며, 다른 조건은 동일하게 제어하여 티탄 산바륨(BaTiO_3) 나노 분말을 제조하였다. 이는 도 9(c)에 파란색 표지중 x축 값이 120분인 지점에 해당한다.
- [0276] <실시예61>
- [0277] <실시예61>에서는 <실시예16>에서 열처리 시간을 120분으로 변경하였으며, 다른 조건은 동일하게 제어하여 티탄 산바륨(BaTiO_3) 나노 분말을 제조하였다. 이는 도 9(a)에 검은색 표지중 x축 값이 120분인 지점에 해당한다.
- [0279] <실시예62>
- [0280] <실시예62>에서는 <실시예17>에서 열처리 시간을 120분으로 변경하였으며, 다른 조건은 동일하게 제어하여 티탄 산바륨(BaTiO_3) 나노 분말을 제조하였다. 이는 도 9(a)에 붉은색 표지중 x축 값이 120분인 지점에 해당한다.
- [0282] <실시예63>
- [0283] <실시예63>에서는 <실시예18>에서 열처리 시간을 120분으로 변경하였으며, 다른 조건은 동일하게 제어하여 티탄 산바륨(BaTiO_3) 나노 분말을 제조하였다. 이는 도 9(a)에 파란색 표지중 x축 값이 120분인 지점에 해당한다.
- [0285] <실시예64>
- [0286] <실시예64>에서는 <실시예10>에서 열처리 시간을 1분 이내로 변경하였으며, 다른 조건은 동일하게 제어하여 티탄 산바륨(BaTiO_3) 나노 분말을 제조하였다. 이는 도 9(b)에 검은색 표지중 x축 값이 1분 이내인 지점에 해당한다.
- [0288] <실시예65>
- [0289] <실시예65>에서는 <실시예11>에서 열처리 시간을 1분 이내로 변경하였으며, 다른 조건은 동일하게 제어하여 티탄 산바륨(BaTiO_3) 나노 분말을 제조하였다. 이는 도 9(b)에 붉은색 표지중 x축 값이 1분 이내인 지점에 해당한다.

- [0291] <실시예66>
- [0292] <실시예66>에서는 <실시예12>에서 열처리 시간을 1분 이내로 변경하였으며, 다른 조건은 동일하게 제어하여 티탄산바륨(BaTiO_3) 나노 분말을 제조하였다. 이는 도 9(b)에 파란색 표지중 x축 값이 1분 이내인 지점에 해당한다.
- [0294] <실시예67>
- [0295] <실시예67>에서는 <실시예13>에서 열처리 시간을 1분 이내로 변경하였으며, 다른 조건은 동일하게 제어하여 티탄산바륨(BaTiO_3) 나노 분말을 제조하였다. 이는 도 9(c)에 검은색 표지중 x축 값이 1분 이내인 지점에 해당한다.
- [0297] <실시예68>
- [0298] <실시예68>에서는 <실시예14>에서 열처리 시간을 1분 이내로 변경하였으며, 다른 조건은 동일하게 제어하여 티탄산바륨(BaTiO_3) 나노 분말을 제조하였다. 이는 도 9(c)에 붉은색 표지중 x축 값이 1분 이내인 지점에 해당한다.
- [0300] <실시예69>
- [0301] <실시예69>에서는 <실시예15>에서 열처리 시간을 1분 이내로 변경하였으며, 다른 조건은 동일하게 제어하여 티탄산바륨(BaTiO_3) 나노 분말을 제조하였다. 이는 도 9(c)에 파란색 표지중 x축 값이 1분 이내인 지점에 해당한다.
- [0303] <실시예70>
- [0304] <실시예70>에서는 <실시예16>에서 열처리 시간을 1분 이내로 변경하였으며, 다른 조건은 동일하게 제어하여 티탄산바륨(BaTiO_3) 나노 분말을 제조하였다. 이는 도 9(a)에 검은색 표지중 x축 값이 1분 이내인 지점에 해당한다.
- [0306] <실시예71>
- [0307] <실시예71>에서는 <실시예17>에서 열처리 시간을 1분 이내로 변경하였으며, 다른 조건은 동일하게 제어하여 티탄산바륨(BaTiO_3) 나노 분말을 제조하였다. 이는 도 9(a)에 붉은색 표지중 x축 값이 1분 이내인 지점에 해당한다.
- [0309] <실시예72>
- [0310] <실시예72>에서는 <실시예18>에서 열처리 시간을 1분 이내로 변경하였으며, 다른 조건은 동일하게 제어하여 티탄산바륨(BaTiO_3) 나노 분말을 제조하였다. 이는 도 9(a)에 파란색 표지중 x축 값이 1분 이내인 지점에 해당한다.
- [0312] 나아가, 바륨 원료 분말의 수화물 개수 차이에 따른 열처리 방식이 분말 합성에 미치는 영향을 알아보기 위하여, 열처리 방식을 달리하여 티탄산바륨(BaTiO_3) 나노 분말 제조를 수행하였다.

- [0314] <비교예4>
- [0315] <비교예4>의 제1 원료 분말은 $\text{Ba}(\text{OH})_2\text{H}_2\text{O}(\text{BH1})$ 을 사용하였다. 제2 원료 분말은 $\text{TiO}_2\text{xH}_2\text{O}(\text{TH})$ 을 사용하였다. 제1 및 제2 원료 분말은 교반기를 사용하여 혼합하였다. 혼합된 혼합물은 600 kg/cm^2 의 압력을 가하여 성형하였다. 제조된 성형체에는 일반 전기로 열처리 공정을 수행하였다. 일반 전기 열처리는 5°C/min 의 승온 속도로 300°C 에서 1분 이내로 진행되었다.
- [0317] <비교예5>
- [0318] <비교예5>에서는 <비교예4>에서 열처리 온도를 600°C 로 변경하였으며, 다른 조건은 동일하게 제어하여 티탄산바륨(BaTiO_3) 나노 분말을 제조하였다.
- [0320] <비교예6>
- [0321] <비교예6>에서는 <비교예4>에서 제1 원료 분말을 $\text{Ba}(\text{OH})_2(\text{BH0})$ 로 변경하였으며, 다른 조건은 동일하게 제어하여 티탄산바륨(BaTiO_3) 나노 분말을 제조하였다.
- [0323] <비교예7>
- [0324] <비교예7>에서는 <비교예5>에서 제1 원료 분말을 $\text{Ba}(\text{OH})_2(\text{BH0})$ 로 변경하였으며, 다른 조건은 동일하게 제어하여 티탄산바륨(BaTiO_3) 나노 분말을 제조하였다.
- [0326] 또한, 분말 합성 방법이 미치는 영향을 알아보기 위하여, 수열합성법을 이용하여 티탄산바륨(BaTiO_3) 나노 분말 제조를 수행하였다.
- [0328] <비교예8>
- [0329] <비교예8>에서는 autoclave 내에 제1 원료 분말을 $\text{Ba}(\text{OH})_2(\text{BH0})$ 을 사용하고, 제2 원료 분말은 $\text{TiO}_2\text{xH}_2\text{O}(\text{TH})$ 을 사용하였다. 제1 및 제2 원료 분말은 수열합성 방식을 사용하여 혼합하였다. 이때, 사용한 용액은 3차 증류수 및 에탄올의 혼합액이며, Ba:Ti의 몰비를 1:1로 투입하여 180°C 에서 6시간 동안 반응시켰다.
- [0331] <실험예1>제조된 분말의 결정 구조 특성 - 1
- [0332] <실험예1>에서는, 바륨 및 티타늄의 원료 분말이 티탄산바륨(BaTiO_3) 나노 분말 제조에 미치는 영향을 알아보기 위하여, <실시예1> 내지 <실시예4>에서 제조된 티탄산바륨(BaTiO_3) 나노 분말의 X-선 회절 분석을 실시하였다. 도 2는 <실험예1>의 결과를 나타낸 그래프이다.
- [0334] 도 2를 참조하면, <실시예1>의 BH8TH 샘플은 티탄산바륨(a: BaTiO_3) 및 탄산바륨(b: BaCO_3)이 혼재된 상이 검출되고, <실시예2>의 BH8T0 샘플의 경우 오르토티탄산바륨(e: Ba_2TiO_4), 탄산바륨(b: BaCO_3) 및 이산화티탄(c:rutile- TiO_2)이 혼재된 상이 확인되었다.
- [0336] 검출된 티탄산바륨(a: BaTiO_3)의 경우, 나노 크기의 티탄산바륨(BaTiO_3) 분말에서 나오는 45° 에서의 넓은 피크를 가지는 일부 정방정 상을 포함하는 입방정 결정구조로 확인되었다. 반면, <실시예3>의 BCTH 샘플과 <실시예4>의

BCTO 샘플의 경우 공통적으로 바륨의 원료 분말인 탄산바륨($b:\text{BaCO}_3$) 상이 가장 강하게 검출되었다. 그리고, <실시예3>의 BCTH 샘플은 이산화티탄($d:\text{anatase-TiO}_2$) 상이 생성되었으며 <실시예4>의 BCTO 샘플은 티타늄의 원료 분말과 동일한 이산화티탄($c:\text{rutile-TiO}_2$)이 검출되었다.

[0338] 원료 분말에 따른 경우로 BH8 소스가 TH 및 T0와 반응 바륨과 티타늄 이온의 반응물인 티탄산바륨($a:\text{BaTiO}_3$)과 오르토티탄산바륨($e:\text{Ba}_2\text{TiO}_4$) 상이 생성되고, 일부 공기와의 반응으로 인해 탄산바륨($b:\text{BaCO}_3$)이 형성되는 것으로 보인다.

[0339]

[0340] BC 소스의 경우 Ti 소스 종류와 상관없이 추가적인 바륨 및 티타늄 사이의 반응관련 상이 형성되지 않았다.

[0342] 다른 경우로, TH 소스가 BH8 및 BC 반응 시 BH와의 반응에서만 티탄산바륨($a:\text{BaTiO}_3$) 상이 생성되고, BC의 경우에는 TH 소스가 이산화티탄($d:\text{anatase-TiO}_2$) 상으로 상전이가 발생하였다.

[0343]

[0344] 반면에, T0의 경우, 대부분 초기 상태의 이산화티탄($c:\text{rutile-TiO}_2$) 상이 잔존하고 BH8과의 반응에서만 일부 오르토티탄산바륨($e:\text{Ba}_2\text{TiO}_4$) 상 형성에 반응한 것으로 보인다. 이러한 결과는 바륨의 원료 분말의 종류에 따라 티타늄 원료 분말과의 반응성의 차이가 크게 발생하는 것을 보여준다.

[0346] BH8 및 TH의 경우 BC, T0와 다르게 H_2O 및 OH^- 같은 극성 결함을 포함하고 있어 마이크로파에 반응하기가 용이한 것으로 보여진다.

[0348] 진술한 <실험예1>의 결과로부터 티탄산바륨($a:\text{BaTiO}_3$) 분말제조에 수화물이 포함된 바륨(Ba) 및 티타늄(Ti) 소스들이 티탄산바륨($a:\text{BaTiO}_3$)상 생성에 용이할 것으로 확인되었다.

[0350] <실험예 2> 제조된 분말의 결정 구조 특성 - 2

[0351] <실험예2>에서는, 열처리 온도 및 열처리 방식이 티탄산바륨(BaTiO_3)분말 제조에 미치는 영향을 알아보기 위하여, <실시예1>, <실시예5>, <실시예6> 및 <비교예1> 내지 <비교예3>에서 제조한 티탄산바륨(BaTiO_3) 나노 분말의 결정 구조를 X-선 회절 분석하였다. 도 3 및 도 4는 <실험예2>의 결과를 나타낸 그래프이다.

[0353] 도 3을 참조하면, <실시예1>, <실시예5> 및 <실시예6>에 개시된 마이크로파 열처리의 경우 100℃부터 600℃까지 티탄산바륨($a:\text{BaTiO}_3$) 및 탄산바륨($b:\text{BaCO}_3$) 상들이 혼재되어 있고 열처리 온도가 높아질수록 티탄산바륨($a:\text{BaTiO}_3$)의 피크 세기가 상대적으로 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

[0355] 한편 도 4를 참조하면, <비교예1> 내지 <비교예3>에 개시된 전기로 열처리를 수행하는 경우, <비교예1>의 300℃의 샘플에서는 탄산바륨($b:\text{BaCO}_3$) 및 이산화티탄($c:\text{anatase-TiO}_2$) 피크들이 검출되고, <비교예2>의 600℃의 샘플에서는 탄산바륨($b:\text{BaCO}_3$) 및 티탄산바륨($a:\text{BaTiO}_3$)이 생성되지만 티탄산바륨($a:\text{BaTiO}_3$)의 주피크인 31.3°에서의 피크세기가 탄산바륨($b:\text{BaCO}_3$)에 비하여 매우 낮고, <비교예3>의 800℃의 샘플에서는 티탄산바륨($a:\text{BaTiO}_3$)의 주피크의 세기가 탄산바륨($b:\text{BaCO}_3$)에 비하여 높아지는 것을 확인할 수 있다.

- [0357] 또한, <실험예2>에서는 <실시예7> 내지 <실시예9>의 샘플의 비교를 통해, 마이크로파 열처리 시간이 티탄산바륨(BaTiO_3) 나노 분말의 제조에 미치는 영향을 확인하였다. 도 5는 전술한 샘플의 X-선 회절 분석결과를 나타낸 그래프이다.
- [0359] 도 5는 <실시예7> 내지 <실시예9>를 비교한 그래프이다. 도 5를 참조하면, 합성 시간이 1분이내인 샘플에서는 마이크로파 열처리 이후 티탄산바륨(a: BaTiO_3) 및 탄산바륨(b: BaCO_3) 상들이 혼재하고 티탄산바륨(BaTiO_3)의 주피크의 세기가 매우 낮은 것을 확인할 수 있다.
- [0361] 한편, 합성 시간이 30분으로 증가한 경우 1분 이내와 동일하게 이후 티탄산바륨(a: BaTiO_3) 및 탄산바륨(b: BaCO_3)의 상들이 혼재되어 있지만 티탄산바륨(a: BaTiO_3)의 주피크의 세기가 1분이내에 비하여 상대적으로 증가한 것으로 확인된다. 합성 시간이 60분인 경우, 합성 시간이 30분인 결과와 동일한 양상이 나타나는 것으로 확인되었다.
- [0363] 전술한 <실험예2>의 결과로부터, 마이크로파 열처리 방식으로 열처리 온도 100°C 에서 BH8TH 샘플이 티탄산바륨(BaTiO_3) 나노 분말의 제조가 가능한 것으로 판단된다.
- [0365] **<실험예 3> 제조된 분말의 결정 구조 특성 - 3**
- [0366] <실험예3>에서는 바륨 원료 분말의 각각의 수화물 개수 및 마이크로파 열처리 온도가 티탄산바륨(BaTiO_3) 나노 분말 합성에 미치는 영향을 알아보기 위하여, <실시예10> 내지 <실시예15>의 분말을 제조한 후, X-선 회절 분석을 실시하였다. 도 6은 X-선 회절 분석 결과를 나타낸 그래프이다.
- [0368] 도 6(a)를 참조하면, 바륨 원료 분말의 수화물이 1개인 <실시예10> 내지 <실시예12>의 샘플(BH1TH)에서는, 하단의 두 그래프인 마이크로파 열처리 온도 100°C 와 300°C 샘플에서 티탄산바륨(a: BaTiO_3)과 탄산바륨(b: BaCO_3)의 혼재된 상이 존재하며, 티탄산바륨(a: BaTiO_3)의 주피크의 세기가 탄산바륨(b: BaCO_3)에 비하여 상대적으로 큰 것이 확인되었다. 그리고 상단의 600°C 샘플의 경우 상기 혼재된 상들과 더불어 추가적으로 오르토티탄산바륨(c: Ba_2TiO_4) 상이 생성되는 것이 확인되었다.
- [0370] 도 6(b)를 참조하면, 바륨 원료 분말의 수화물이 0개인 <실시예13> 내지 <실시예15>의 샘플(BH0TH)에서는, 마이크로파 열처리 온도 100°C , 300°C , 600°C 의 모든 온도 범위에서 티탄산바륨(a: BaTiO_3)과 오르토티탄산바륨(c: Ba_2TiO_4)의 혼재된 상이 존재하며, 티탄산바륨(a: BaTiO_3)과 오르토티탄산바륨(c: Ba_2TiO_4)의 주피크의 세기가 온도에 상관없이 큰 차이를 보이지 않는 것으로 확인되었다.
- [0372] 도 7은 <실시예10> 내지 <실시예18>의 BH0TH, BH1TH 및 BH8TH 샘플에 마이크로파 열처리를 각각 100°C , 300°C , 600°C 에서 수행하여 제조한 티탄산바륨(BaTiO_3) 나노 분말의 X-선 회절 분석 결과를 바탕으로, Scherrer 공식을 통해 결정의 크기를 계산한 결과를 나타낸다.
- [0374] 결정의 크기를 산출한 Scherrer 공식은 하기의 [수학식1]을 사용하였다.
- [0375] [수학식1]

- [0376] $D = 0.9 \lambda / B \cos \Theta$
- [0377] (D: 결정 크기, λ : X-선의 파장, B: 회절범의 반가폭, Θ : 회절범의 각도)
- [0379] 다시 도 7을 참조하면, 100℃에서 마이크로파 열처리를 진행하였을 때 결정의 크기는 BH0TH 샘플은 약 11 nm, BH1TH 샘플은 약 16 nm, BH8TH 샘플은 약 21 nm로 수화물의 개수가 증가할수록 결정의 크기가 증가하였다. 열처리 온도가 600℃까지 증가할 경우, BH8TH 및 BH1TH 샘플의 결정 크기는 약 27 nm까지 증가하였고, BH0TH 샘플은 17 nm로 증가하는 것을 확인할 수 있다.
- [0381] 도 8은 <실시예19> 내지 <실시예36>에서 제작된 바륨 원료 분말의 수화물 개수가 상이한 샘플에 BH0TH, BH1TH 및 BH8TH 대해, 변경되는 승온 속도가 티탄산바륨(BaTiO_3) 나노 분말에 끼치는 영향을 상 분율로 나타낸 그래프이다. 그래프의 결과를 산출하기 위해 하기의 [수학식2]를 사용하였다.
- [0382] [수학식2]
- [0383] $\text{Intensity ratio}(\%) = I_{\text{BaTiO}_3} / (I_{\text{BaTiO}_3} + I_{\text{Secondary}})$
- [0384] (I_{BaTiO_3} : BaTiO_3 의 주피크 세기, $I_{\text{Secondary}}$: BaTiO_3 상을 제외한 상들의 주피크 세기의 합)
- [0386] 도 8(a)에 도시된 BH8TH 샘플의 경우, 100, 300℃의 저온 영역에서는 티탄산바륨(BaTiO_3)의 분율이 약 10%정도로 승온 속도에 따른 차이가 크게 없지만, 600℃에서 승온 속도가 100℃/min일 때, 티탄산바륨(BaTiO_3)의 분율이 약 80%로 가장 높게 나타났다. 반면, 승온 속도가 10℃/min일 경우 티탄산바륨(BaTiO_3)의 분율이 약 15%로 저온 영역과 큰 차이가 없는 것을 확인할 수 있었다.
- [0388] 도 8(b)에 도시된 BH1TH 샘플은 마이크로파 열처리 100℃에서는 승온 속도에 상관없이 약 75%이상의 높은 티탄산바륨(BaTiO_3)의 상 분율을 보였지만, 300, 600℃에서 승온 속도가 10℃/min일 때 오르토티탄산바륨(Ba_2TiO_4)상이 생성되어 티탄산바륨(BaTiO_3) 상의 분율이 낮아지는 것을 확인할 수 있다. 또한, 승온 속도 50, 100℃/min의 경우 열처리 온도 600℃에서 오르토티탄산바륨(Ba_2TiO_4)상이 소량 생성되어 분율이 약간 감소하는 경향을 나타내었다.
- [0390] 도 8(c)에 도시된 BH0TH 샘플의 경우 승온 속도와 열처리 온도에 크게 상관없이 100, 300, 600℃ 모든 온도 범위에서 티탄산바륨(BaTiO_3)상이 약 50 ~ 65% 분율로 낮게 나타나는데, 이는 열처리 온도 100℃에서부터 생성된 오르토티탄산바륨(Ba_2TiO_4)상에 의한 영향으로 확인된다.
- [0392] 도 9는 <실시예37> 내지 <실시예72>에서 제작된 바륨 원료 분말의 수화물 개수가 상이한 BH0TH, BH1TH 및 BH8TH 샘플에 대해, 100℃/min 조건의 마이크로파 열처리 승온 속도에서 변경되는 열처리 시간이 티탄산바륨(BaTiO_3) 나노 분말에 끼치는 영향을 상 분율로 나타낸 그래프이다. 그래프의 결과를 산출하기 위해 전술한 [수학식2]를 사용하였다.
- [0394] 도 9(a)에 도시된 BH8TH 샘플은 600℃의 마이크로파 열처리 조건의 경우 0 내지 120분 모두 약 80%의 티탄산바륨(BaTiO_3)의 상 분율을 일정하게 나타내었다. 한편, 100, 300℃의 마이크로파 열처리 조건의 경우에는 열처리 시간 0분에서 20 ~ 30%로 낮은 티탄산바륨(BaTiO_3)의 상 분율을 나타내고, 열처리 시간이 60분으로 증가되면 티탄산바륨(BaTiO_3)의 상 분율이 약 65%까지 증가하였다.

- [0396] 도 9(b)에 도시된 BH1TH 샘플은, 열처리 시간에 따른 상 분율의 변화가 미세하게 확인되었으며, 100, 300℃의 마이크로파 열처리 조건에서는 약 82%, 600℃의 마이크로파 열처리 조건에서는 약 90%의 높은 티탄산바륨(BaTiO_3)의 상 분율을 나타내었다.
- [0398] 도 9(c)에 도시된 BH0TH 샘플은, BH0TH 샘플은 0분에서는 열처리 온도 100, 300 및 600℃의 세가지 조건에서 약 50%의 티탄산바륨(BaTiO_3)의 상 분율을 나타냈다. 다만, 열처리 시간이 지속되어 30분 이상으로 처리함에 따라, 100℃의 경우 약 40%, 300℃의 경우 약 50%, 600℃의 경우 약 70%의 상이한 상 분율을 나타내었다.
- [0400] <실험예3>의 결과를 통해, 저온 영역에서 마이크로파 열처리를 수행하는 경우, 티탄산바륨(BaTiO_3) 나노 분말의 제조는 BH1TH 샘플이 가장 효과적임을 확인하였다. 또한, 100, 300℃의 저온 영역에서는 BH0TH 샘플이, 600℃ 고온 영역에서는 BH8TH 샘플이 티탄산바륨(BaTiO_3) 나노 분말의 제조에 적합한 샘플임을 확인할 수 있다.
- [0402] **<실험예 4> 제조된 분말의 결정 구조 특성 - 4**
- [0403] <실험예4>에서는 바륨 원료 분말의 수화물 개수가 상이한 BH0TH, BH1TH 및 BH8TH 샘플에 대해, 상이한 열처리 방식이 티탄산바륨(BaTiO_3) 나노 분말 합성에 미치는 영향을 확인하였다. 도 10은 <실험예4>의 결과를 상 분율로 나타낸 그래프이다.
- [0405] 도 10은 일반 전기로 열처리를 수행한 샘플의 결과를 나타낸다. 특히, 도 10(a)는 <비교예4> 및 <비교예5>를, 도 10(b)는 <비교예6> 및 <비교예7>을 나타낸다. 도 10(a)와 도 10(b)를 참조하면, 일반 전기로 열처리를 진행하는 경우 300℃에서는 탄산바륨(b:BaCO_3) 상이 생성되고 600℃에서 추가적으로 티탄산바륨(a:BaTiO_3) 상이 생성됨을 확인할 수 있다.
- [0407] <실험예4> 결과를 통해, 일반 전기로 열처리의 경우 바륨 원료 분말의 수화물 개수에 따른 차이가 없는 것을 확인할 수 있다.
- [0409] **<실험예 5> 제조된 분말의 결정 구조 특성 - 5**
- [0410] <실험예5>에서는 <비교예8>에 따른 나노 분말을 제조한 후, 결정 구조를 확인하기 위하여 X-선 회절 분석을 실시하였다. 이후, 결과를 비교하여 도 11에 도시하였다. 도 11을 참조하면, <실시예10>, <비교예8>에서 제조된 분말들은 입방정 티탄산바륨(a:BaTiO_3) 및 탄산바륨(b:BaCO_3) 상이 생성되었다. 피크 비교를 통한 결정 상태를 확인한 경우, <실시예10>의 경우가 <비교예8>에 비하여 티탄산바륨(a:BaTiO_3)의 주피크 세기가 탄산바륨(b:BaCO_3) 주피크에 비하여 높은 것이 확인되며, 이를 통해 티탄산바륨(a:BaTiO_3) 상이 상대적으로 잘 제조되는 것으로 보여진다.
- [0412] <실험예5>의 결과를 통해, 마이크로파 열처리를 이용한 티탄산바륨(BaTiO_3) 나노 분말의 제조 방법이 기존에 많이 사용되는 수열합성법만큼 좋은 결정성을 지닌 티탄산바륨(BaTiO_3) 나노 분말을 제조할 수 있는 것으로 판단된다.
- [0414] **<실험예 6> 제조된 분말의 형상 특성**

[0415] <실험예6>에서는 분말의 입자 모양 및 크기를 확인하기 위하여 분말을 제조하여 고분해능 주사전자현미경으로 측정된 사진을 도 12에 나타내었다. 도 12 (a)는 <실시예5>의 100℃ 조건의 마이크로파 열처리를 통해 제조된 나노 분말을 나타내며, 도 12(b)는 <비교예2>의 600℃ 조건의 일반 전기 열처리를 통해 제조된 나노 분말을 나타내며, 도 12(c)는 <비교예8>의 수열합성법으로 제조된 나노 분말을 나타낸다.

[0417] 도 12(a)를 참조하면, <실시예5>에 따라 제조된 티탄산바륨(BaTiO_3) 나노 분말 입자들은 구형 모양으로 평균 입경 26 ± 8 nm 이다. 한편, 도 12(b)를 참조하면, <비교예2>에 따라 제조된 티탄산바륨(BaTiO_3) 나노 분말 입자들은 입자의 성장으로 인하여 모양이 불균질하고 평균 입경이 320 ± 50 nm 를 가짐을 확인할 수 있다. 또한, 도 12(c)를 참조하면, <비교예8>에 따라 제조된 티탄산바륨(BaTiO_3) 나노 분말 입자들은 구형 모양을 나타내며, 평균 입경이 54 ± 5 nm 이다.

[0419] <실험예6>의 결과를 통해, 마이크로파 열처리를 이용하여 낮은 온도에서 티탄산바륨(BaTiO_3)의 나노 분말을 제조하는 경우, 30nm 이하의 크기를 갖는 분말이 합성되는 것을 확인할 수 있다.

[0421] **<실험예 7> 제조된 분말의 유전 특성**

[0422] <실험예7>에서는 티탄산바륨(BaTiO_3) 나노 분말의 유전 특성을 평가하기 위한 정전용량 값을 하기의 [표 1]에 나타내었다. 또한, 순수 정방정 상을 가진 티탄산바륨(BaTiO_3) 분말을 기준 분말로 설정하여 정전용량 값을 비교하였다. 정전용량 값을 측정하기 위하여 각 분말을 에탄올을 용매로 한 혼합액을 제조한 후, 실리콘(Si) 기판에 스핀 코팅하여 막을 제조하였다. 제조된 막의 상단 및 실리콘 기판의 하단에 전극을 제조하고 Multi-frequency Impedance analyzer를 이용하여 정전용량 값을 측정하였다.

[0424] [표 1]

합성 방법	정전 용량값[nF]	표준 편차
마이크로파 열처리	0.602	0.068
일반 전기 열처리	0.320	0.051
수열합성법	0.277	0.031
정방정상 기준 분말	0.704	0.104

[0425]

[0427] [표 1]을 참조하면, 정방정상을 가진 티탄산바륨(BaTiO_3)의 기준 분말의 경우 0.704 nF의 정전용량으로 가장 높은 값을 나타내었고, 마이크로파 열처리한 <실시예10>의 경우 0.602 nF, 일반 전기 열처리한 <비교예5>의 경우 0.320 nF, 수열합성법을 이용하여 제조한 <비교예8>의 티탄산바륨(BaTiO_3) 나노 분말의 경우 0.277 nF 의 정전용량으로 샘플들 중 가장 낮은 값을 나타내었다.

[0429] 이상에서 대표적인 실시 예를 통하여 본 발명을 상세하게 설명하였으나, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자는 상술한 실시 예에 대하여 본 발명의 범주에서 벗어나지 않는 한도 내에서 다양한 변형이 가능함을 이해할 것이다. 그러므로 본 발명의 권리 범위는 설명한 실시 예에 국한되어 정해져서는 안 되며, 후술하는 특허청구범위뿐만 아니라 특허청구범위와 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태에 의하여 정해져야 한다.

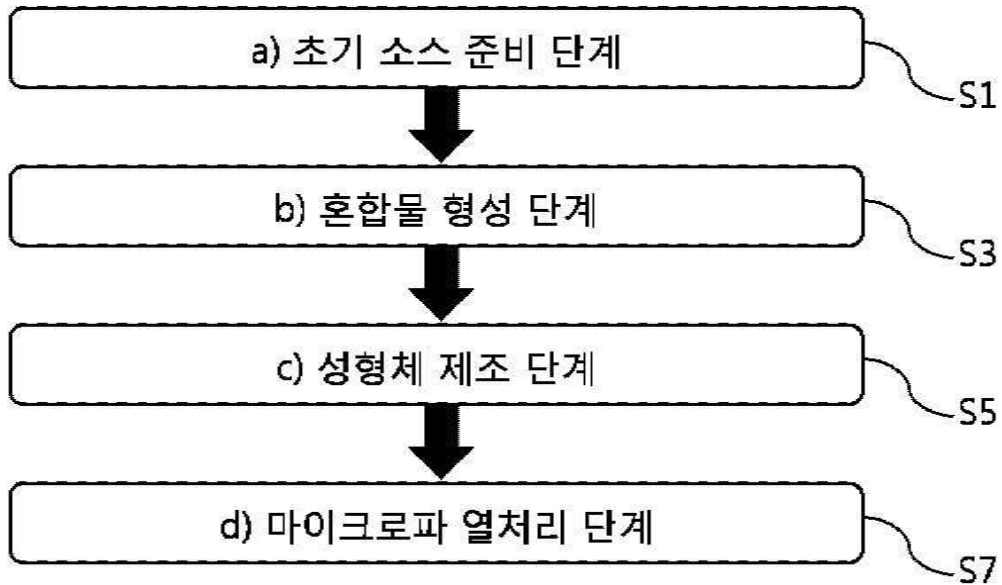
부호의 설명

[0431]

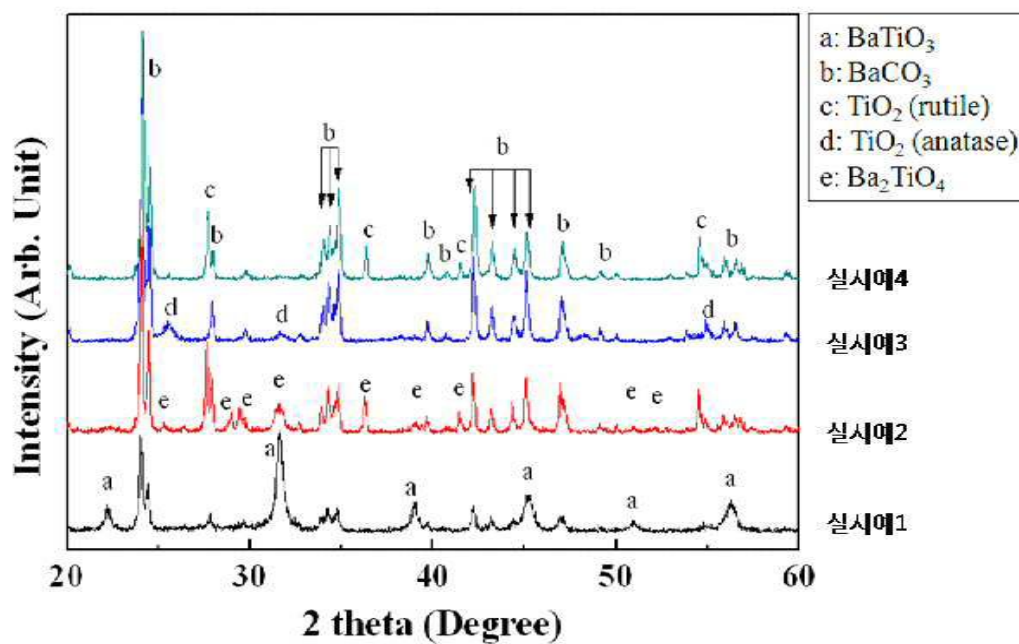
- S1: a) 원료 분말 준비 단계
S3: b) 혼합물 형성 단계
S5: c) 성형체 제조 단계
S7: d) 마이크로파 열처리 단계

도면

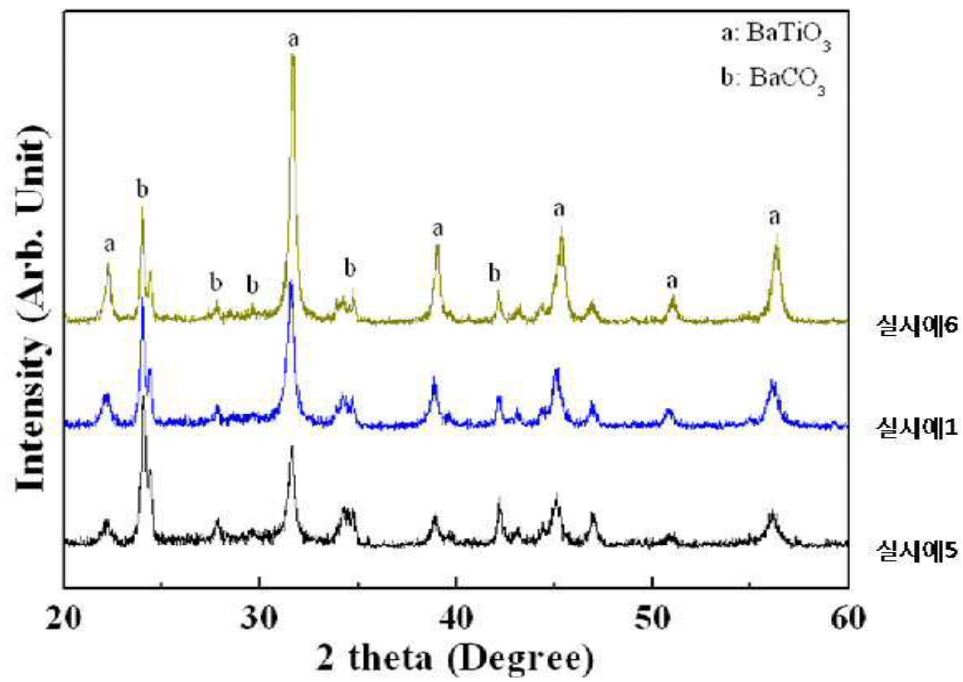
도면1



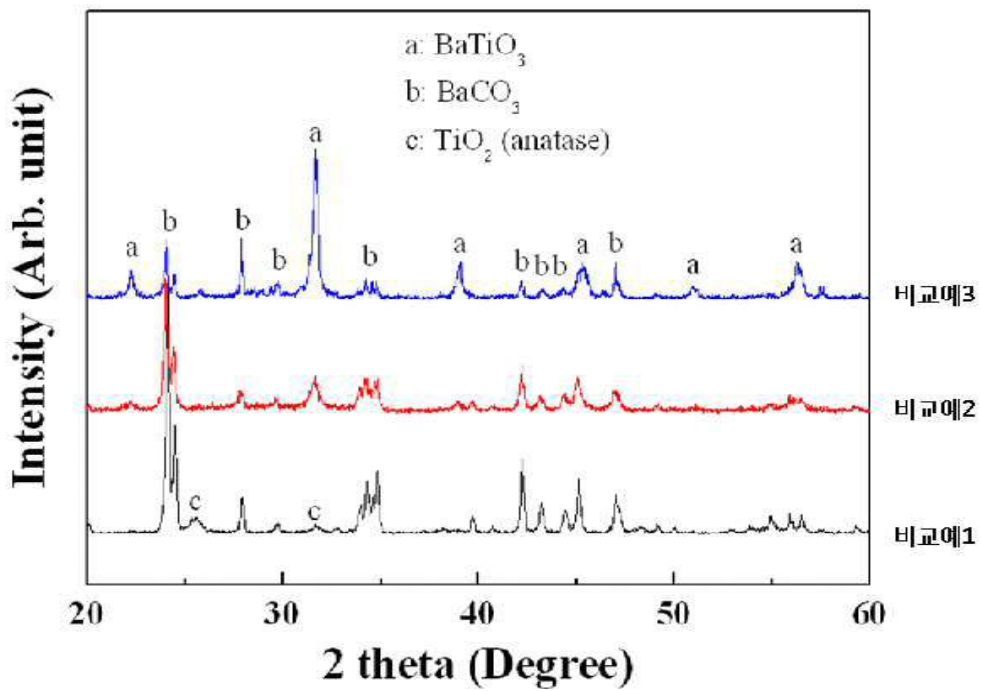
도면2



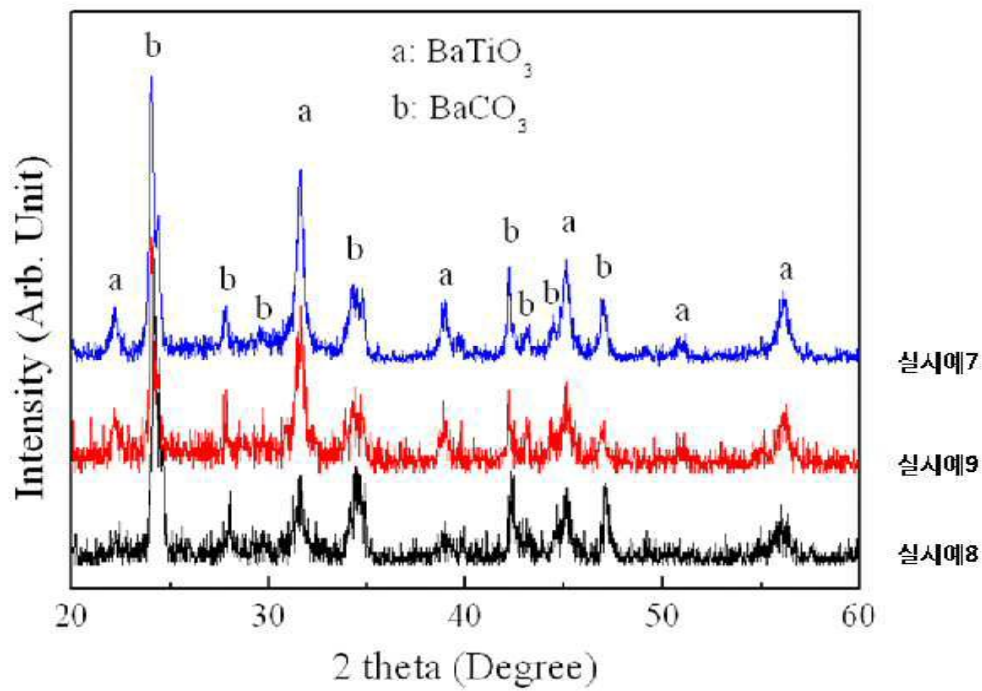
도면3



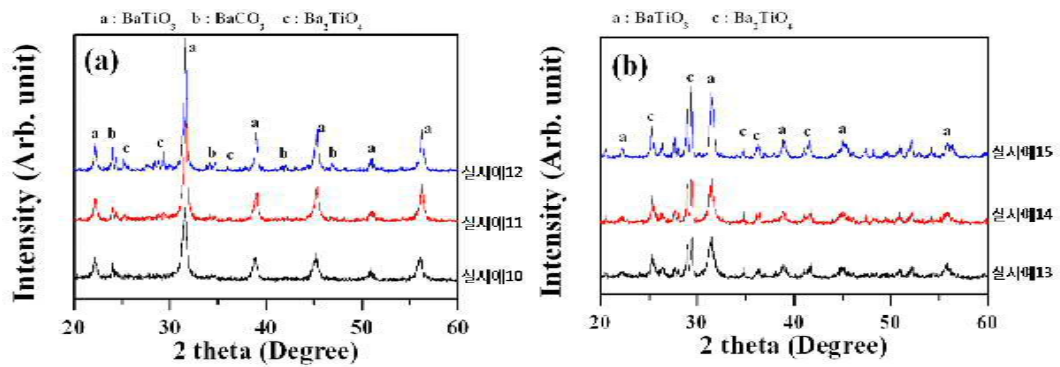
도면4



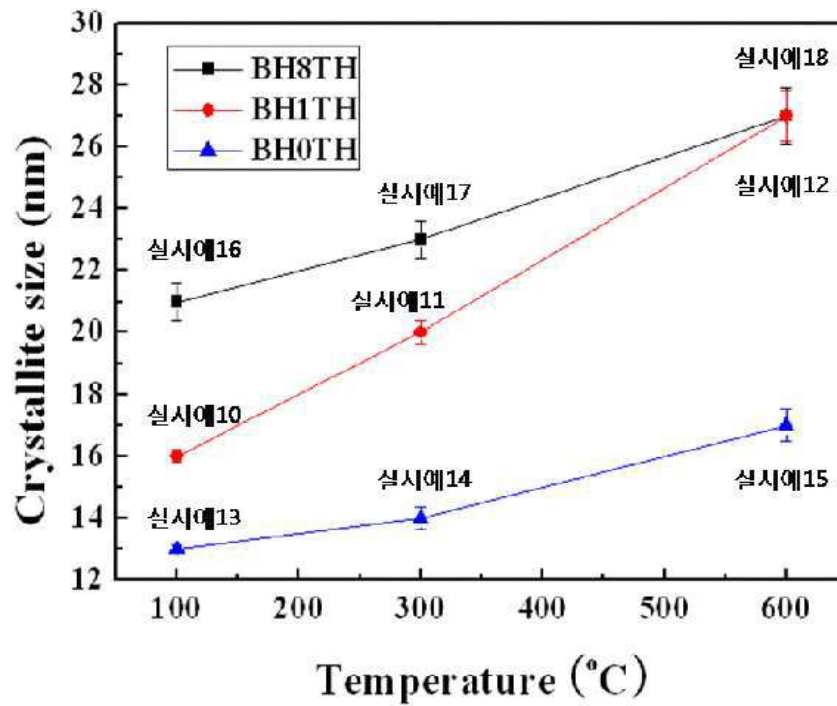
도면5



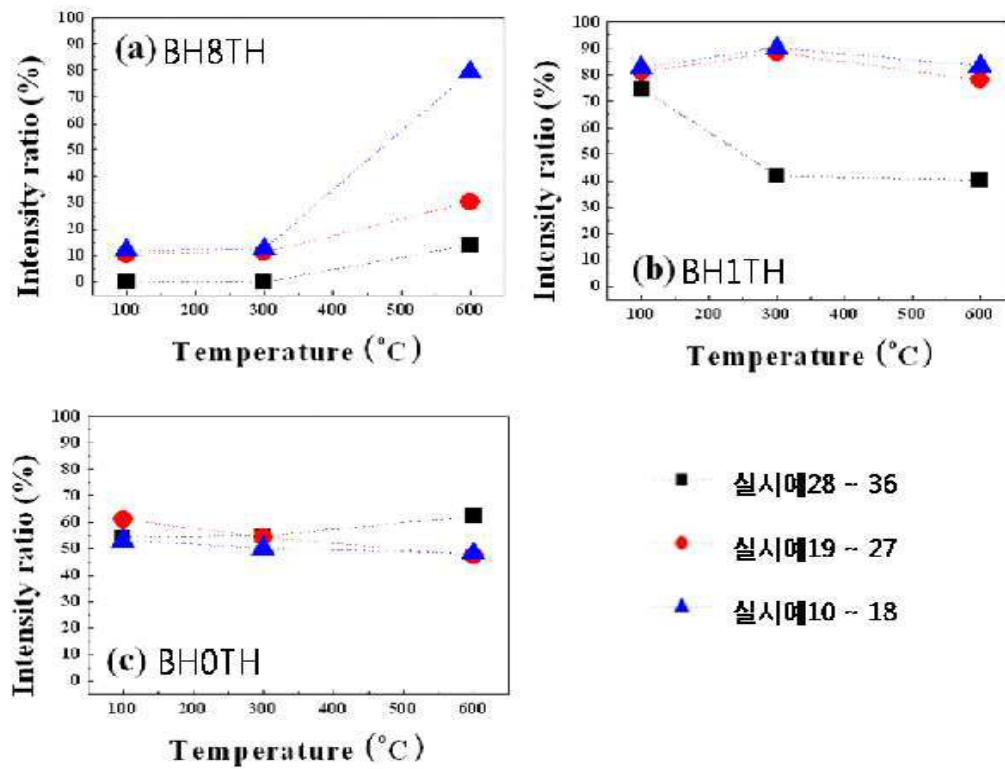
도면6



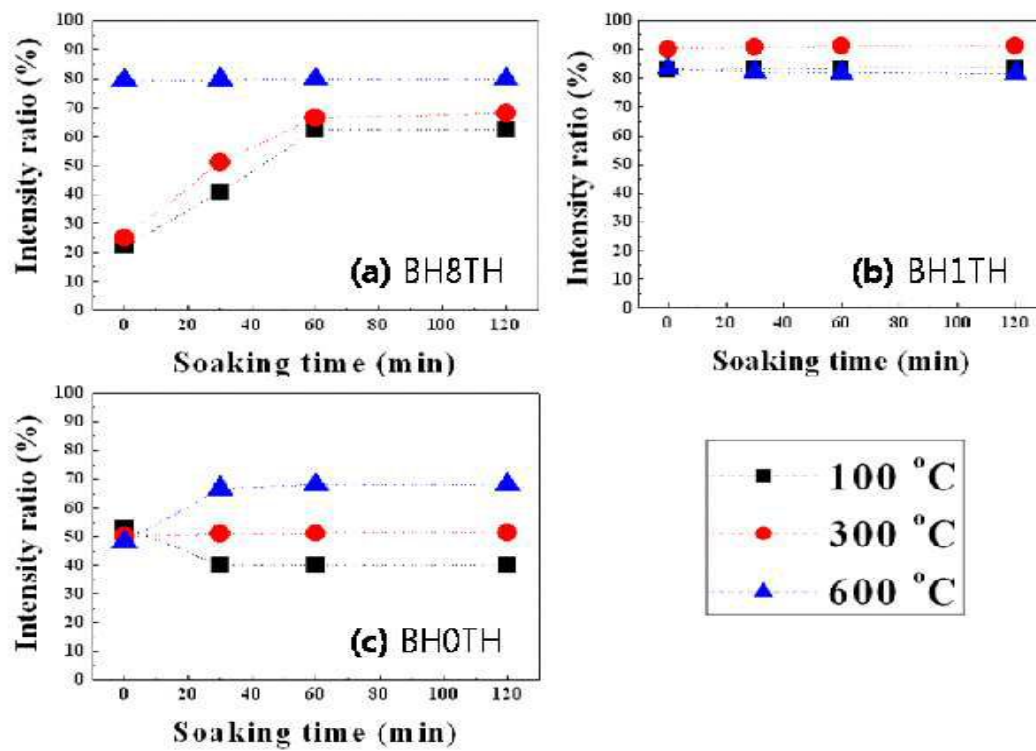
도면7



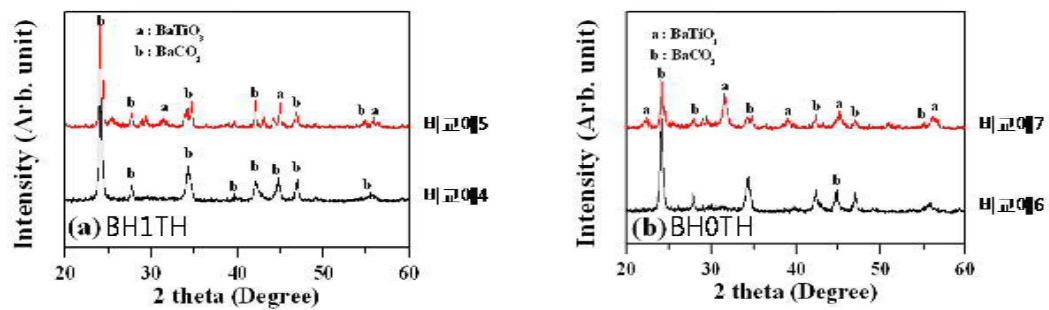
도면8



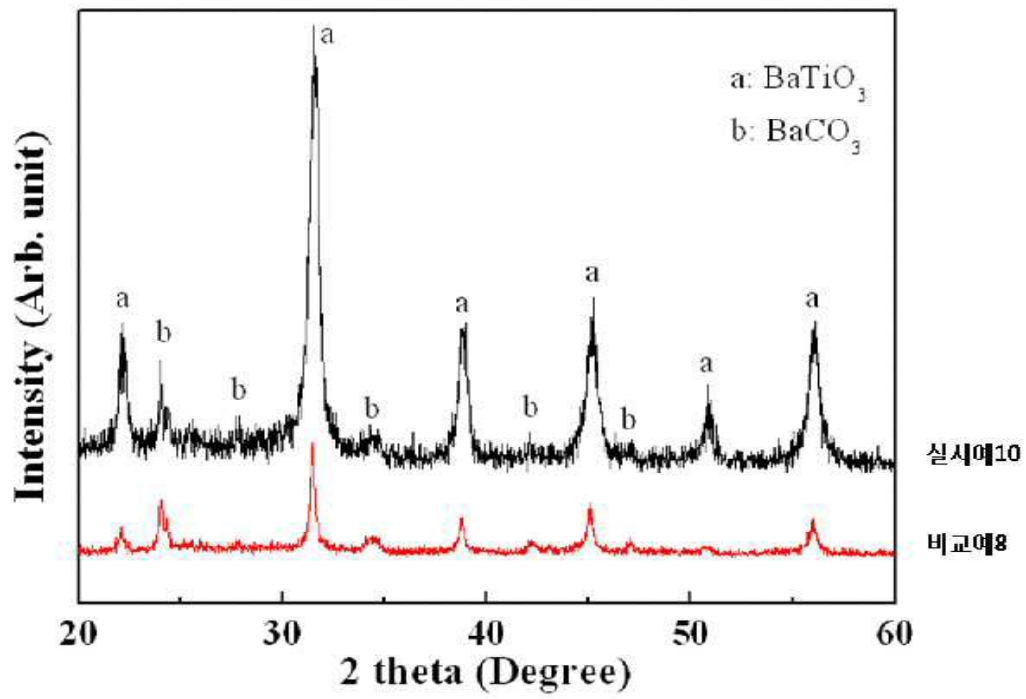
도면9



도면10



도면11



도면12

