



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0001279
(43) 공개일자 2012년01월04일

(51) Int. Cl.

C01G 23/00 (2006.01) *C01B 13/14* (2006.01)

H01B 3/12 (2006.01) *G01N 27/12* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2010-0061991

(22) 출원일자 2010년06월29일

심사청구일자 2010년06월29일

(71) 출원인

조선대학교산학협력단

광주광역시 동구 필문대로 309-2, 조선대학교 내
(서석동, 조선간호대학교사)

(72) 발명자

박진성

광주광역시 남구 효사랑길 14, 108동 1606호 (봉
선동, 봉선동포스코아파트)

(74) 대리인

위병갑, 성정현

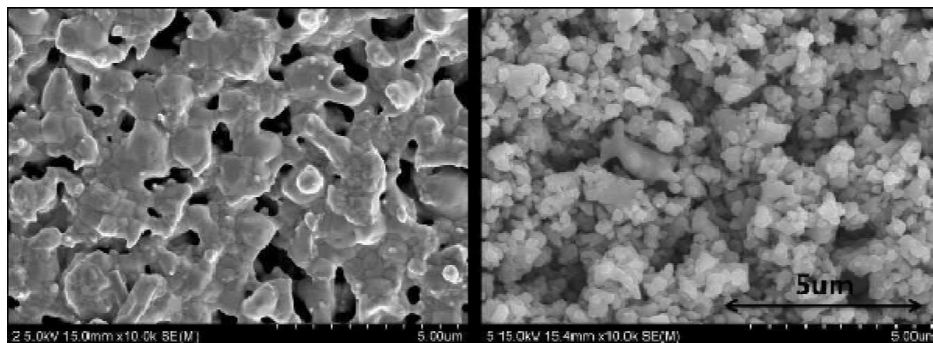
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 복합금속산화물 분말의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 복합금속산화물 분말의 제조방법에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 서로 다른 2종 이상의 금속유기화합물 또는 금속염을 각각 용매에 용해시켜 혼합하는 단계; 상기 혼합용액에 침전제를 첨가하여 복합금속 침전물을 형성하거나 겔반응을 시켜 복합금속 화합물을 형성하는 단계; 및 상기 화합물을 800 ~ 1100℃에서 열처리하는 단계를 포함하는 복합금속산화물 분말의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명에 따른 복합금속산화물 분말의 제조방법은 각각의 금속산화물을 혼합하여 열처리하는 고상합성법보다 열처리 온도를 약 200℃ 정도 낮출 수 있어 저온 공정이 가능하고, 입자의 크기도 작고 균일하게 제조할 수 있어 기체반응 특성이 크게 향상되는 효과가 있다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

서로 다른 2종 이상의 금속유기화합물 또는 금속염을 각각 용매에 용해시켜 혼합하는 단계;

상기 혼합용액에 침전제를 첨가하여 복합금속 침전물을 형성하거나 겔반응을 시켜 복합금속 화합물을 형성하는 단계; 및

상기 화합물을 800 ~ 1100℃에서 열처리하는 단계

를 포함하는 복합금속산화물 분말의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 금속유기화합물 또는 금속염은 Ba, Mg, Ca, Pb, Ti, Fe, Sr, Zr, Ta, Bi, Ta 및 Nb로 이루어진 군 중에서 선택된 금속을 포함하는 것을 특징으로 하는 복합금속산화물 분말의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 용매는 증류수, 질산 및 염산 중에서 선택하여 사용하는 것을 특징으로 하는 복합금속산화물 분말의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 침전제는 K_2CO_3 , KOH 및 이들의 혼합용액 중에서 선택하여 사용하는 것을 특징으로 하는 복합금속산화물 분말의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 열처리는 850 ~ 950℃에서 1 ~ 10시간 동안 수행하는 것을 특징으로 하는 복합금속산화물 분말의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 복합금속산화물 분말은 페로브스카이트 구조를 갖는 $BaTiO_3$, $MgTiO_3$, $CaTiO_3$, $SrTiO_3$, $SrFeO_3$, $PbTiO_3$, $BaFeO_3$, $(Ba,Sr)TiO_3$, $Ba(Ti,Zr)O_3$, $Sr(Ti,Fe)O_3$, $Pb(Zr,Ti)O_3$, $SrBi_2Ta_2O_9$, 및 $SrBi_2(Ta,Nb)O_9$ 으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 복합금속산화물 분말의 제조방법.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 따라 제조된 페로브스카이트 구조를 갖는 복합금속산화물 분말.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 복합금속산화물 분말을 유전체, 압전체, 반도체, 절연체 및 센서 중에서 선택된 전기전자 제품의 제조에 사용하는 것을 특징으로 하는 복합금속산화물 분말.

청구항 9

기관 상에 제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 따라 제조된 복합금속산화물 분말이 적층된 층을 포함하는 산소감지 센서.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 2종 이상의 금속 성분이 포함된 복합 금속산화물 분말을 제조하는 분말제조 기술에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 복합금속산화물 분말을 합성하는 보편적인 방법으로는 고상합성법과 액상합성법이 잘 알려져 있다.

[0003] 일반적으로 많이 사용되는 고상합성법은 각각의 단일상 금속, 금속산화물 또는 금속탄산염을 초기 원료로 사용하여 조성비를 맞추고 혼합한 후, 고온에서 열처리(하소)하여 화학반응, 즉 혼합분말 간에 고용 반응(solid solution reaction)을 일으킴으로써 새로운 상을 갖는 화합물을 합성하는 방법이다. 이 방법에 의한 금속산화물 분말의 합성은 혼합분말의 고용 반응이 일어나는 접촉면적뿐만 아니라 혼합의 정도에 따라서 많은 영향을 받는다. 고상합성법에 의하여 단일상의 페로브스카이트 상의 유전체 분말을 제조하기 위해서는 개별 원료의 분해와 반응을 위해 1100℃이상의 고온에서 열처리해야 하고, 제품 또는 소자로 만들기 위해서는 고상합성법으로 열처리하여 제조한 분말을 다시 분쇄하고 소결하는 과정이 필요하다. 따라서 최종적으로 1200 ~ 1400℃에서 소결해야 하므로 단가 상승 요인이 되고, 입자도 불균일하다는 단점이 있다.

[0004] 한편, 액상합성법은 반응물질의 효율적인 혼합 방법으로 구성 성분의 분자들 사이에서 반응이 일어날 수 있다. 액상합성법에는 침전법, 공침법, 졸-겔 반응 등이 포함된다. 각각의 금속을 함유하는 금속유기화합물 또는 금속 유기염 물질을 액상에 용해시킨 후, 화학반응을 조절하여 두 물질이 반응시키면서 난용성인 침전물이나, 고분자 물질이 되는 침전반응 또는 졸-겔 반응을 통하여 복합 금속 화합물질을 형성한다. 이렇게 얻은 복합 금속화합물을 공기 중에서 열처리하여 유기물질들은 휘발시키고, 각각의 금속들이 산소와 결합되면서 복합 금속산화 분말을 제조한다. 이러한 액상합성법은 고상합성법에 비하여 낮은 온도에서 단일상의 금속 화합물질을 합성할 수 있다는 이점이 있으며, 고순도, 미립자, 균일혼합 등의 관점에서 액상합성법이 널리 사용되고 있으나, 그 공정이 복잡하고, 출발 원료도 고가라는 단점이 있다.

[0005] 복합금속산화물 전구체는 건조와 열처리 과정에서 일반적으로 응집이 일어나고, 특히 고상합성법에 있어서 열처리 온도가 높아 입자의 크기가 증가하는 경향이 심해 열처리 후 분쇄공정이 수반하게 된다. 이 경우, 분쇄 과정에서 오염되기 쉬우므로 분쇄공정을 최소화하는 것이 바람직하다.

[0006] 또한, 복합금속산화물 분말의 또 다른 제조방법으로 수열합성법이 알려져 있다. 이 공정은 열처리 또는 분쇄 과정을 필요로 하지 않지만, 복합금속산화물 분말의 합성을 위하여 높은 온도와 압력이 요구되며, 연속 공정이 곤란하다는 단점이 있어 상업적으로 많이 사용되고 있지 않다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 이에 본 발명자들은 이러한 기존 방법의 단점을 극복하고자 연구한 결과, 다성분계 금속산화물 분말을 제조하기 위해 각각의 금속원소가 포함된 금속유기화합물이나 금속염을 용해시키고, 침전제를 사용하여 복합금속 침전물을 형성하거나 겔반응시켜 복합금속화합물을 얻고 상대적으로 저온에서 열처리하여 입자크기도 작고 균일한 페로브스카이트 구조의 복합금속산화물 분말을 제조할 수 있음을 발견하고 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

[0008] 따라서 본 발명의 목적은 저온공정으로 간편하게 입자크기가 작고 균일한 복합금속산화물 분말을 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

[0009] 또한, 본 발명의 다른 목적은 상기 제조방법에 의해 제조된 페로브스카이트 구조를 갖는 금속산화물 분말을 제

공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0010] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 서로 다른 2종 이상의 금속유기화합물 또는 금속염을 각각 용매에 용해시켜 혼합하는 단계; 상기 혼합용액에 침전제를 첨가하여 복합금속 침전물을 형성하거나 겔반응을 시켜 복합금속 화합물을 형성하는 단계; 및 상기 화합물을 800 ~ 1100℃에서 열처리하는 단계를 포함하는 복합금속산화물 분말의 제조방법을 제공한다.
- [0011] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 금속유기화합물 또는 금속염은 Ba, Mg, Ca, Pb, Ti, Fe, Sr, Zr, Ta, Bi, Ta 및 Nb로 이루어진 군 중에서 선택된 금속을 포함할 수 있다.
- [0012] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 용매는 증류수, 질산 및 염산 중에서 선택하여 사용할 수 있다.
- [0013] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 침전제는 K₂CO₃, KOH 및 이들의 혼합용액 중에서 선택하여 사용할 수 있다.
- [0014] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 열처리는 850 ~ 950℃에서 1 ~ 10시간 동안 수행할 수 있다.
- [0015] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 복합금속산화물 분말은 페로브스카이트 구조를 갖는 BaTiO₃, MgTiO₃, CaTiO₃, SrTiO₃, SrFeO₃, PbTiO₃, BaFeO₃, (Ba,Sr)TiO₃, Ba(Ti,Zr)O₃, Sr(Ti,Fe)O₃, Pb(Zr,Ti)O₃, SrBi₂Ta₂O₉, 및 SrBi₂(Ta,Nb)O₉ 으로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.
- [0016] 또한, 본 발명은 상기 방법에 따라 제조된 페로브스카이트 구조를 갖는 복합금속산화물 분말을 제공한다.
- [0017] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 복합금속산화물 분말을 유전체, 압전체, 반도체, 절연체 및 센서 중에서 선택된 전기전자 제품의 제조에 사용할 수 있다.
- [0018] 나아가, 본 발명은 기관 상에 상기 방법에 따라 제조된 복합금속산화물 분말이 적층된 층을 포함하는 산소감지 센서를 제공한다.

발명의 효과

- [0019] 본 발명에 따른 복합금속산화물 분말의 제조방법은 각각의 금속산화물을 혼합하여 열처리하는 고상합성법보다 열처리 온도를 약 200℃ 정도 낮출 수 있어 저온공정이 가능하고, 입자의 크기도 작고 균일한 미립자 분말을 제조할 수 있어 기체반응 특성이 크게 향상되는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

- [0020] 도 1은 본 발명의 일실시예에 따른 본 발명의 졸-겔법으로 900℃에서 6시간 열처리하여 제조한 Sr(Ti,Fe)O₃ 분말과 종래의 고상합성법으로 1100℃에서 6시간 하소하여 제조한 Sr(Ti,Fe)O₃ 분말로 잉크를 제조한 후, 잉크를 각각 알루미늄 기판위에 인쇄하고 본 발명의 방법은 900℃, 고상합성법은 1100℃에서 각각 1시간씩 열처리하여 열처리온도에 따른 미세구조 변화를 전자주사현미경(SEM)으로 관찰한 결과를 나타낸 것이다. 왼쪽은 고상합성법, 오른쪽은 본 발명의 졸-겔법을 나타낸다.
- 도 2는 본 발명의 다른 실시예에 따른 Sr(Ti,Fe)O₃ 분말을 이용하여 제조한 산소감지 센서의 반응특성을 살펴보기 위하여 산소농도 변화에 따른 저항 변화관계를 나타낸 것이다. 왼쪽은 고상합성법, 오른쪽은 본 발명의 졸-겔법을 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0021] 본 발명은 복합금속산화물 분말의 제조방법에 관한 것으로서, 2종 또는 3종의 금속 성분으로 형성된 페로브스카이트(Perovskite) 구조를 갖는 복합금속산화물 분말을 합성하기 위하여 각각의 금속 성분들이 포함된 금속 유기화합물이나 금속염을 용매에 용해시킨 후, 침전제를 사용하여 복합금속산화물을 형성하고, 열처리하여 미립자

분말을 얻는 것을 포함하는 복합금속산화물 분말의 제조방법을 제공한다.

- [0022] 2종 이상의 금속 성분으로 이루어진 복합 금속산화물은 단일 금속산화물보다 다양한 특성을 얻을 수 있다. 특히, BaTiO_3 로 대표되는 페로브스카이트(Perovskite) 구조는 두 금속인 Ba:Ti의 성분 비가 1:1을 이루고, 결정의 단위구조에서 양전하와 음전하가 불일치하여 쌍극자 특성 혹은 유전체 특성을 가지며, 이들 특성이 온도, 조성 등에 따라 변하므로 유전체, 압전체, 절연체, 반도체, 센싱물질 등에 널리 사용되고 있다. 물질 제어 방법은 두 금속의 각각의 성분비는 1:1로 유지하면서, 각각의 금속 성분의 일부를 다른 금속으로 대체하여 특성을 개선하는 방법이 일반적이다.
- [0023] 이들 물질들은 주요 전자세라믹 물질로 사용되는데 초기 원료 상태는 분말이 일반적이고, 이후 혼합, 하소, 분쇄, 혼합, 성형을 하고 최종적으로 소결하여 제품을 만드는 과정을 거친다. 여기서 가장 중요한 요소가 초기 원료 상태인 분말의 특성이다. 일반적으로 초기 원료 상태는 미립자, 균일분포, 고순도, 저온소결 가능성 등이 요구되어, 이를 만족하기 위해 분말제조방법으로 액상에서의 분말합성법이 주로 사용되고 있다.
- [0024] 이하, 본 발명에 따른 복합금속산화물 분말의 제조방법에 대하여 보다 구체적으로 살펴보면 다음과 같다.
- [0025] 본 발명에 따르면 복합금속산화물 분말의 제조방법은 서로 다른 2종 이상의 금속유기화합물 또는 금속염을 각각 용매에 용해시켜 혼합하는 단계; 상기 혼합용액에 침전제를 첨가하여 복합금속 침전물을 형성하거나 겔반응을 시켜 복합금속 화합물을 형성하는 단계; 및 상기 화합물을 800 ~ 1100℃에서 열처리하는 단계를 포함한다.
- [0026] 먼저, 복합금속산화물을 구성하는 각각의 금속이 포함된 금속 유기화합물 또는 금속염을 적정 용매에 용해시켜 전구체 용액을 제조한 후, 각각의 금속이 용해된 용액을 모두 혼합한다.
- [0027] 본 발명에서 금속은 Ba, Mg, Ca, Pb, Ti, Fe, Sr, Zr, Ta, Bi, Ta 및 Nb 중에서 2종 이상을 선택하여 사용할 수 있다.
- [0028] 이때, 금속 유기화합물 또는 금속염을 용해시키기 위한 용매로는 수용액, 유기용액, 산용액 등의 통상적으로 많이 사용되는 용매라면 모두 사용할 수 있으며, 바람직하게는 증류수, 질산, 염산 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0029] 다음으로, 이렇게 형성된 혼합 용액에 침전제를 첨가하여 침전을 유도하거나 가수분해 및 축중합 반응시켜 졸-겔 반응을 시켜 복합금속침전 화합물을 형성한다. 필요에 따라 졸-겔 반응 없이 침전만 유도시켜 복합금속침전 화합물을 형성할 수 있으며, 한편, 침전과 졸-겔 반응을 함께 사용할 수도 있다.
- [0030] 본 발명에서 사용하는 침전제로는 K_2CO_3 , KOH 또는 이들의 혼합용액을 사용할 수 있으며, 예를 들어, K_2CO_3 와 KOH를 2 : 1 몰비로 혼합한 용액을 사용할 수 있다. 이러한 침전제는 금속화합물 전구체 혼합 용액 양의 10 ~ 1000 배의 양으로 사용할 수 있다.
- [0031] 다음으로, 화합물을 열처리함으로써 복합금속산화물을 제조할 수 있다.
- [0032] 본 발명에서 열처리하는 800 ~ 1100℃ 온도에서 수행할 수 있으며, 바람직하게는 850 ~ 950℃의 온도에서 수행할 수 있다. 이때, 열처리하는 1 ~ 10시간 동안 하는 것이 좋다. 이러한 열처리로 인해 잔존하는 유기물질들을 제거할 수 있으며, 단일상의 페로브스카이트 구조를 갖는 복합금속산화물 분말을 제조할 수 있다.
- [0033] 고상합성법으로 BaTiO_3 , $\text{Sr}(\text{Ti},\text{Fe})\text{O}_3$ 등의 단일 페로브스카이트 상을 형성하기 위해서는 하소온도 1100℃ 이상, 소결온도 1300℃ 이상의 고온에서 열처리하여야 하는데, 본 발명에서는 1100℃ 이하의 저온에서도 잔존하는 유기물질 없이 단일상의 페로브스카이트 상을 형성할 수 있으며, 입자크기도 μm 이하로 작고 균일하게 만들 수 있어 기체 반응특성을 크게 향상시킬 수 있다.
- [0034] 본 발명에서 상기와 같은 방법으로 제조되는 페로브스카이트 구조를 갖는 다성분계 복합금속산화물로는 Ba, Mg, Ca, Pb, Ti, Fe, Sr, Zr, Ta, Bi, Ta 및 Nb 중에서 선택된 2종 이상의 원소로 이루어진 금속산화물을 들 수 있으며, 더욱 구체적으로 2종의 금속 복합물로 형성된 전형적인 페로브스카이트 구조를 갖는 물질로는 BaTiO_3 , MgTiO_3 , CaTiO_3 , SrTiO_3 , SrFeO_3 , PbTiO_3 , BaFeO_3 등이 있고, 각각의 금속성분을 일부 다른 종으로 치환한 3종의 금속 복합물로 형성된 페로브스카이트 구조를 갖는 물질로는 $(\text{Ba},\text{Sr})\text{TiO}_3$, $\text{Ba}(\text{Ti},\text{Zr})\text{O}_3$, $\text{Sr}(\text{Ti},\text{Fe})\text{O}_3$, $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ 등이 있으며, 기타 변형된 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$, $\text{SrBi}_2(\text{Ta},\text{Nb})\text{O}_9$ 등도 있다.
- [0035] 본 발명에 따른 복합금속산화물 분말은 μm 이하의 입자 크기, 바람직하게는 100 ~ 500nm의 입자 크기를 가지며

화학양론비를 충족시키므로, 본 발명의 제조방법을 이용하면 기존 방법에 비해 열처리 온도를 상당히 낮추면서도 물리적 특성이 우수한 분말을 제조할 수 있으며, 입자응집이 없고 화학양론비가 균일한 나노크기의 미립자 분말을 제조할 수 있어 기체 반응특성도 크게 향상된다.

[0036] 이렇게 제조된 복합금속산화물 분말은 벌크 및 후막의 전자부품을 제조하는데 주요 전자세라믹 물질로 사용될 수 있으며, 예를 들어, 유전체, 압전체, 반도체, 절연체, 센서 등을 제조하는데 사용할 수 있다.

[0037] 나아가, 본 발명에 따른 상기 제조방법에 따라 제조된 복합금속산화물 분말을 기판 상에 적층하여 산소에 대한 반응성이 우수한 산소감지 센서를 제조할 수 있다. 본 발명의 일실시예에 따르면, 본 발명의 방법에 따라 제조된 $\text{Sr}(\text{Ti}, \text{Fe})\text{O}_3$ 분말을 알루미늄 기판 상에 적층하여 제조한 산소감지 센서는 온도-저항 의존성이 거의 없고, 산소 반응성이 우수한 것으로 확인되었다.

[0038] 이하, 본 발명을 실시예 및 도면을 참조하여 상세히 설명하기로 한다. 그러나 이들 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로서, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0039] <실시예 1>

[0040] BaTiO_3 분말의 제조

[0041] 본 발명자들은 2종의 금속을 갖는 대표적인 페로브스카이트 구조인 BaTiO_3 분말을 졸-겔법을 사용하여 합성하였으며, 출발물질로 질산바륨(Barium nitrate, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$)과 티타늄 n-부톡사이드(Titanium n-butoxide, $\text{Ti}[\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]_4$)를 사용하였다.

[0042] 먼저, 질산바륨($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$)을 수용액에 용해시키고, 티타늄 n-부톡사이드는 15% 질산 용액에 용해시켜 서로 혼합하였다. 침전제로 탄산칼륨(K_2CO_3) 2mol과 수산화칼륨(KOH) 1mol을 혼합하여 제조한 것을 두 금속이 용해된 용액에 혼합하여 겔 형태의 복합금속산화물을 합성하고 침전시켰다. 침전물을 여과하고 건조시킨 후, 900℃에서 6시간 동안 공기 중에서 하소 열처리하여 sub-um 이하 크기의 균일한 미립자와 단일상의 BaTiO_3 페로브스카이트 분말을 제조하였다.

[0043] 이렇게 제조된 BaTiO_3 분말은 900℃ 이상에서 6시간 하소 열처리함으로써 잔존 유기물들이 완전히 제거되고, 단일 페로브스카이트 상으로 형성되었다.

[0044] 900℃에서 6시간 하소한 분말을 압축하여 1100℃에서 1시간 최종 열처리 한 경우에도 입자 크기는 sub-um 크기를 유지하였고, 균일성도 우수한 것으로 나타났다.

[0045] <실시예 2>

[0046] BaTiO_3 분말을 이용한 유전체의 제조

[0047] 본 발명자들은 상기 실시예 1에서 제조한 BaTiO_3 분말을 이용하여 디스크형 유전체를 제조하였다.

[0048] 900℃에서 6시간 공기 중에서 하소한 BaTiO_3 분말을 12시간 볼밀링(ball milling)하고, 건조하여 유전체의 원료 분말로 사용하였다. 직경 10mm, 두께 1.5mm의 두께로 가압 성형한 후, 1100℃에서 1시간 동안 열처리하여 시편을 제조하였다. 표면에 Ag 전극을 인쇄하고 분극을 위해 실리콘 오일(silicon oil) 속에서 고전압을 가하여 벌크 세라믹 유전체를 제조하였다.

[0049] <실시예 3>

[0050] $\text{Sr}(\text{Ti}, \text{Fe})\text{O}_3$ 분말의 제조

[0051] 본 발명자들은 3종의 금속으로 이루어진 페로브스카이트 구조이며 단일상인 $\text{Sr}(\text{TiFe})\text{O}_3$ 분말을 졸-겔법을 사용

하여 합성하였으며, 출발물질로 시약급 이상 순도인 질산스트론튬(Strontium nitrate, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$), 질산철(Iron nitrate(III) hydrate, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), 티타늄 n-부톡사이드[$\text{Ti}[\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]_4$]를 사용하였으며, 침전제로 탄산칼륨(K_2CO_3)과 수산화칼륨(KOH)을 사용하였다.

[0052] 먼저, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 와 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 는 증류수에서 완전히 용해될 때까지 상온에서 회전시키며 용해시키고, 티타늄 n-부톡사이드는 15%의 질산용액에 용해시켜 서로 혼합하였다. 여기서, $\text{Sr}(\text{Ti,Fe})\text{O}_3$ 분말 제조에 있어서 각각의 금속 성분비율은 $\text{Sr}:(\text{Ti}+\text{Fe})$ 의 비가 1:1, 그리고 $\text{Ti}:\text{Fe}$ 의 비는 0.1:0.9 ~ 0.9:0.1까지 성분 비율이 되도록 변화시켰다.

[0053] 침전제로 탄산칼륨(K_2CO_3) 2mol과 수산화칼륨(KOH) 1mol을 혼합하여 제조한 것을 상기 금속이 용해된 용액에 혼합하여 겔 형태의 복합금속산화물을 합성하고 침전시켰다. 침전물을 여과하고 건조시킨 후, 900℃에서 6시간 동안 하소 열처리하여 미세분말을 제조하였다.

[0054] 800℃에서 열처리하는 경우 페로브스카이트상이 형성되기 시작하였으나 소량의 SrCO_3 가 잔존하였다. 그러나, 900℃에서 6시간 동안 열처리하는 경우 잔존 상이 없는 $\text{Sr}(\text{Ti,Fe})\text{O}_3$ 의 단일 페로브스카이트상의 분말이 합성되었다.

[0055] 한편, 본 발명에 따른 졸-겔법으로 900℃에서 6시간 열처리하여 제조한 $\text{Sr}(\text{Ti,Fe})\text{O}_3$ 분말과 고상합성법으로 1100℃에서 6시간 열처리하여 제조한 $\text{Sr}(\text{Ti,Fe})\text{O}_3$ 분말을 사용하여 각각의 잉크를 제조한 후, 제조한 잉크를 각각 알루미늄 기판위에 인쇄하고 본 발명의 졸-겔법의 경우는 900℃, 고상합성법의 경우는 1100℃에서 각각 1시간씩 열처리하여 열처리 온도에 따른 미세구조 변화를 전자주사현미경으로 관찰하였다.

[0056] 그 결과, 도 1에 나타낸 바와 같이, 고상합성법으로 제조한 경우(도 1의 왼쪽 사진 참조)에는 1100℃에서 6시간 동안 하소 열처리함으로 페로브스카이트 상을 형성하였으며, 입자가 성장하여 2 ~ 3μm 크기의 입자들이 관찰되었다. 반면, 본 발명의 졸-겔법으로 제조한 경우(도 1의 오른쪽 사진 참조)에는 900℃에서 6시간 동안 공기 중에서 열처리함으로써는 μm 크기 이하의 입자들이 균일하게 형성된 것을 확인할 수 있었다.

[0057] <실시예 4>

[0058] $\text{Sr}(\text{Ti,Fe})\text{O}_3$ 분말을 이용한 산소감지 센서의 제조

[0059] 본 발명자들은 상기 실시예 3에서 제조한 $\text{Sr}(\text{Ti,Fe})\text{O}_3$ 분말을 이용하여 평판형 산소감지 센서를 제조하였다.

[0060] 먼저, 상기 $\text{Sr}(\text{Ti,Fe})\text{O}_3$ 분말을 유기점성체(organic vehicle)와 혼합하여 페이스트를 제조하였다. 이후, 소정 간격을 갖는 두 선의 백금 전극이 인쇄된 96% 순도 이상의 알루미늄 기판에 $\text{Sr}(\text{Ti,Fe})\text{O}_3$ 페이스트를 스크린 프린팅(screen printing)기법으로 인쇄하고, 900℃에서 1시간 동안 열처리하여 산소감지 센서를 제조하였다. 전기적 특성 측정을 위해 알루미늄 기판 위에 인쇄한 백금 전극의 끝 쪽에 백금 선을 부착하여 산소센서를 900℃에서 1시간 동안 열처리하여 제조하였다.

[0061] 상기와 같이 $\text{Sr}(\text{Ti,Fe})\text{O}_3$ 분말을 이용하여 제조한 산소감지 센서의 전기적 특성을 살펴보기 위하여 산소농도 변화에 따른 저항 변화관계를 관찰한 결과를 도 2에 나타내었다.

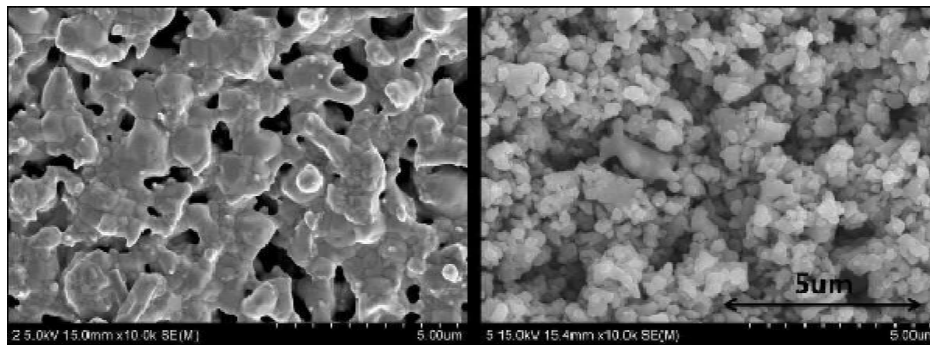
[0062] 그 결과, 본 발명에 따른 액상에서의 졸-겔 반응으로 제조한 $\text{Sr}(\text{Ti,Fe})\text{O}_3$ 를 사용한 후막형 산소감지 센서(도 2의 오른쪽 사진 참조)의 전기저항은 고상 합성법으로 제조한 $\text{Sr}(\text{Ti,Fe})\text{O}_3$ 를 사용한 후막형 산소감지 센서(도 2의 왼쪽 사진 참조)의 전기저항보다 약 100배 증가하였고, 산소농도 변화에 대한 반응성도 높아진 것을 확인할 수 있었다. 특히, SrTiO_3 , SrFeO_3 등에서 발견되지 않았던 온도-저항계수(TCR; Temperature Coefficient of Resistance)가 거의 0으로 관측되었다.

[0063] 이러한 특성을 근거로 하여 본 발명에 따른 졸-겔 반응으로 제조한 $\text{Sr}(\text{Ti,Fe})\text{O}_3$ 복합금속산화물을 사용하여 기체 센서를 만들면 온도 변화에 둔감한 기체반응 센서, 특히 산소에 대한 반응성이 우수한 산소센서 소자를 제작할 수 있음을 확인하였다.

[0064] 이제까지 본 발명에 대하여 그 바람직한 실시예들을 중심으로 살펴보았다. 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 본 발명의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 변형된 형태로 구현될 수 있음을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 개시된 실시예들은 한정적인 관점이 아니라 설명적인 관점에서 고려되어야 한다. 본 발명의 범위는 전술한 설명이 아니라 특허청구범위에 나타나 있으며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 차이점은 본 발명에 포함된 것으로 해석되어야 할 것이다.

도면

도면1



도면2

