

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(10) 국제공개번호

WO 2010/143904 A2

PCT

(43) 국제공개일
2010년 12월 16일 (16.12.2010)

- (51) 국제특허분류:
C04B 35/28 (2006.01) C04B 35/46 (2006.01)
H01B 3/12 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2010/003745
- (22) 국제출원일: 2010년 6월 10일 (10.06.2010)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2009-0052239 2009년 6월 12일 (12.06.2009) KR
- (71) 출원인 (US을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): 서울대학교 산학협력단 (SNU R&DB FOUNDATION) [KR/KR]; 서울 관악구 신림동 산 56-1, 151-742 Seoul (KR).
- (72) 발명자; 겸
- (75) 발명자/출원인 (US에 한하여): 유상임 (YOO, Sang-Im) [KR/KR]; 서울특별시 송파구 거여 1동 23-8, 138-813 Seoul (KR). 김영미 (KIM, Young-Mi) [KR/KR]; 경상남도 마산시 월영동 1-50, 631-260 Gyeongsangnam-do (KR). 신거명 (SHIN, Goe-Myung) [KR/KR]; 서울특별시 동작구 상도 1동 520 삼환나우빌 101-1003, 156-031 Seoul (KR). 이성윤 (LEE, Sung-

Yun) [KR/KR]; 서울특별시 동작구 사당 1동 1050-15 명은빌라 301호, 156-827 Seoul (KR).

(74) 대리인: 서근복 (SEO, Keun Bok); 서울특별시 강남구 역삼동 642-6 성지하이츠 3차 빌딩 18층 9호, 135-080 Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

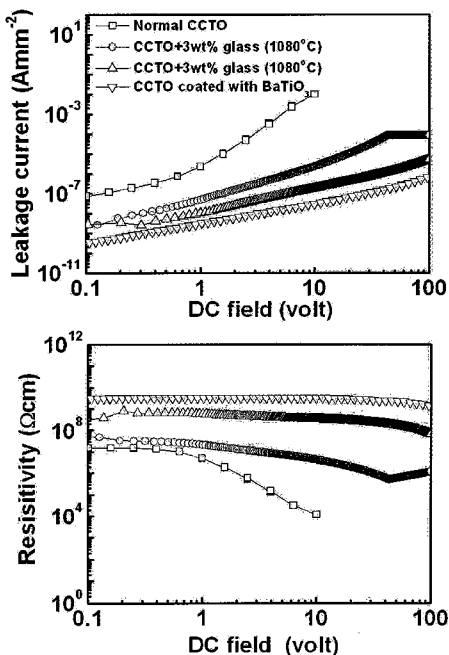
(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM,

[다음 쪽 계속]

(54) Title: SINTERED MATERIAL FOR DIELECTRIC SUBSTANCE AND PROCESS FOR MANUFACTURING SAME

(54) 발명의 명칭 : 유전물질용 소결물질 및 이의 제조 방법

[Fig. 2]



(57) Abstract: The present invention relates to a sintered material for a dielectric substance which can be applied to a multi-layer ceramic condenser, and a method for manufacturing the same. More specifically, the present invention relates to: a sintered material for a dielectric substance having a core-shell microstructure comprising a core formed of a first material and a shell formed of a second material, wherein the relative dielectric constant of the first material is higher than that of the second material; and a method for manufacturing the sintered material.

(57) 요약서: 본 발명은 적층세라믹콘덴서 등에 사용될 수 있는 유전물질용 소결물질 및 이의 제조 방법에 관한 것이다. 보다 상세하게는, 본 발명은 제 1 물질로 이루어진 코어(core)와 제 2 물질로 이루어진 셸을 포함하는 코어-셸 미세구조(microstructure)를 가지고, 상기 제 1 물질의 상대유전상수가 상기 제 2 물질의 상대유전상수보다 큰 것임을 특징으로 하는 유전물질용 소결물질 및 이의 제조 방법에 대한 것이다.

WO 2010/143904 A2

TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). **공개:**

- 국제조사보고서 없이 공개하며 보고서 접수 후 이를 별도 공개함 (규칙 48.2(g))

명세서

발명의 명칭: 유전물질용 소결물질 및 이의 제조 방법

기술분야

- [1] 본 발명은 유전물질용 소결물질 및 이의 제조 방법에 관한 것이다. 보다 상세하게는, 본 발명은 제1 물질로 이루어진 코어(core)와 제2 물질로 이루어진 셸을 포함하는 코어-셸 미세구조(microstructure)를 가지고, 상기 제1 물질의 상대유전상수가 상기 제2 물질의 상대유전상수보다 큰 것임을 특징으로 하는 유전물질용 소결물질 및 이의 제조 방법에 대한 것이다.

배경기술

- [2] 최근, 전자기기의 소형화와 고성능화에 수반하여 적층세라믹 커패시터도 고용량화 및 박층화가 매우 급속하게 진행되고 있다. 이에 따라, 이에 사용되는 유전물질들의, 고전계에 따른 DC-바이어스(bias) 그리고 온도 변화에 따른 용량변화 등과 같은 특성의 신뢰성이 문제가 되고 있다.
- [3] 고유전율의 유전물질로서 페로브스카이트 구조를 갖는 $BaTiO_3$ (이하에서 BTO라고도 약칭함)분말을 많이 사용하고 있다. 그런데 BTO 유전물질은 직류 전압 인가(DC-bias)에 의한 비유전율의 감소가 크다는 결점이 있다. 이러한 비유전율의 감소 문제를 해결하기 위해 BTO결정 입자를 미소화 시키는 기술이 개발되고 있으나, 오히려 유전율이 감소하고 온도에 따른 용량변화의 특성에 악영향을 미치는 결과가 발생하고 있다.
- [4] 또한, 종래 기술에 따른 BTO 유전물질은 각 온도별 상전이에 의한 원자 요동에 의해 4,000 이상의 큰 유전율을 갖는다. 그러나 종래 기술에 따른 BTO 유전물질은 이러한 원자 요동에 의해 DC 바이어스 인가에 의한 비유전율이 크게 변하는 특성을 갖고 있다.
- [5] 최근에는 $BaTiO_3$ 의 DC-바이어스 특성을 향상시키기 위하여 $BaTiO_3$ 의 A 자리에 일부 Ca를 고용시킨 $(Ba_{1-x}Ca_x)TiO_3$ (이하 BCT라고도 약칭함) 유전물질이 개발되었다(일본 공개특허공보 2003-277136호와 일본 공개특허공보 2004-079686호).
- [6] 그러나, 이러한 선행기술에서는 BCT에서 Ca 고용량이 증가함에 따라 전체적인 체적의 감소에 따른 원자 요동이 감소되어 비유전율이 저하되는 단점을 갖고 있다. 또한, $BaTiO_3$ 에 Ca이 고용됨에 따라 칩(chip) 소성에서 칼슘(Ca)의 이동으로 인하여 비정상 입성장이 발생하여 전기적 특성이 저하되는 문제가 발생한다. 따라서 이를 해결하고자 소성 프로파일 및 분위기를 이용하게 되며, 이렇게 하기 위해서는 많은 설비 투자가 새롭게 요구되는 문제가 발생하고 있다.

- [7] 이와 같이, BTO 유전물질은 고유전율의 장점이 있으나, DC-바이어스 특성 변화가 크다는 단점이 있다. 또한, BCT 유전물질은 DC의 바이어스 특성은 개선되지만, 비유전율이 크게 감소하는 단점이 있다.
- [8] 대한민국 특허출원 제10-2005-0033009호는 주성분으로서 BaTiO_3 결정입자와 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{TiO}_3$ 결정입자로 조성되는 유전물질 자기조성물과 이를 이용한 적층세라믹 커패시터를 개시하고 있다.
- [9] 그러나 BaTiO_3 의 경우 120°C 부근에서 상전이를 일으키기 때문에, 온도의존성이 매우 크며, 큰 결정격자 c 축과 a 축의 비인 c/a 축간 비율(tetragonality)을 유지해야 하기 때문에, Mg 화합물 또는 Ba 화합물, Y 화합물 또는 RE 화합물(RE: 희토류원소), Mn 화합물 또는 Cr 화합물 또는 V 화합물, Si 화합물 등의 여러 부가적인 화합물이 포함되어야 한다. 따라서 상기 대한민국 특허출원 제10-2005-0033009호에 따른 커패시터를 제조하는 공정은 매우 복잡해진다. 그러므로 이들 보다 더 나은 특성을 가진 유전물질의 제조 방법의 개발 요구가 여전히 존재한다.
- [10] 이러한 연구들로서, 데샹브레스(Deschavres) 등은 문헌(Bull. Soc. Chim. Fr.4077 (1967))에서 페로브스카이트(perovskite) 구조이고 격자 상수가 0.7393 nm 인 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 의 제조를 보고하고 있다.
- [11] 또한, 보슈(Bochu) 등은 문헌(J. Solid State Chem.29,291 (1979))에서 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 및 관련 티타네이트의 합성 및 구조를 개시하고, 격자 상수가 0.7391 nm 이라고 보고하고 있다.
- [12] 뿐만 아니라, 얀드로프스키(Yandrowski) 등의 미합중국특허 제5,472,935호는 동조가능한 강유전물질을 혼입한, 동조식 마이크로파 및 밀리미터파 소자를 개시하고 있다.
- [13] 또한, 국제특허출원 PCT/US2001/014297호는 유전물질 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO)를 혼입한 동조식 소자를 개시한다. 그러나 상기 PCT/US2001/014297호에 따르면, $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 유전물질 자체가 주파수 특성에 영향을 받지 않는 동조식 소자에 유용하다고 하였지만, 1 KHz 에서 1 MHz 까지 $90,000$ 이상의 유전상수 값을 가지는 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 의 경우에는 100 KHz 이상에서 유전손실이 클 뿐만 아니라 직류 및 교류전압 하에서의 유전특성이 저하되는 문제점이 존재한다. 따라서 상기 PCT/US2001/014297호의 기술은 현재 상용화되지 못하고 있다.
- [14] 이러한 선행기술들의 한계점을 극복하기 위하여, 상온 100 Hz 에서 10^5 이상의 상대유전상수($\epsilon_r > 10^5$)를 가지는 고유전 물질인 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다. 상기 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 는 일반적인 유전물질보다 월등히 우수한 유전상수 값을 갖는다. 상기 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 는 고유전 물질이 필요한 MLCC(Multi Layered Ceramic Capacitor) 등과 같은 분야에서 이용될 수 있다.
- [15] 그러나 종래의 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 유전물질은 주파수 100 KHz 이상에서 유전손실(Dielectric Loss)이 급격히 증가하기 때문에, 특정 주파수 대역에서는 상용화되지 못하고 있다. 그리고 직류 전압(DC field) 과 교류 전압(AC field) 인가에 의한

비유전율의 감소(DC-bias)가 크다는 결점이 있다.

- [16] 이러한 문제점들을 해결하기 위하여, $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 에 MnO_2 , ZrO_2 , SiO_2 등의 물질들을 첨가하거나, $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 에서 Cu의 조성을 조절하는 등 다양한 시도가 있었으며, 최근에는 고상 소결공정(solid-state sintering process) 이외에도 마이크로파 합성법(Microwave synthesis), 졸-겔 합성법(Sol-gel synthesis) 등과 같이 합성법을 다르게 하여 유전특성을 개선하려고 하였다.
- [17] 그러나 아직까지 고유전 물질인 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 의 높은 유전율을 유지하면서 넓은 주파수 대역에서 유전손실을 줄여주는 유전물질을 달성하는 결과를 얻지 못하였다.
- [18] 본 발명자들은 전술한 선행기술들의 문제점을 극복하기 위하여, 예를 들면, $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, $\text{SrCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, $\text{BaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, Li와 Ti 등이 도핑된 NiO, Li와 Al 등이 도핑된 NiO, CuO, 또는 $\text{RE}_{2-y}\text{A}'_y\text{NiO}_4$ (RE = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Ce; A' = Ca, Sr, Ba; $0 < y < 2$) 등과 같은 제1 물질로 이루어진 코어와, 상기 제1 물질보다 유전율은 낮지만 고주파 영역에서 유전손실이 적은 CaTiO_3 , SrTiO_3 , BaTiO_3 , MgTiO_3 등과 같은 페롭스카이트계(Perovskite-Type) 물질들 또는 Al_2O_3 , TiO_2 , MgO , CaO , SrO , BaO , HfO_2 등의 단일 금속산화물들(Single Metal Oxides)로 이루어진 셸을 포함하는 코어-셸 미세구조를 가지는 유전물질용 소결물질 및 이의 제조 방법을 발명하였다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [19] Li와 Ti가 도핑된 NiO, Li와 Al이 도핑된 NiO, CuO, 페롭스카이트(Perovskite) 구조의 $\text{ACu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, 또는 $\text{RE}_{2-y}\text{A}'_y\text{NiO}_4$ 로 이루어진 군에서 선택되는 물질로 이루어진 분산상과 소결조제로 이루어진 연속상을 포함하고, 상기 A는 Ca, Sr, $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x$, $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x$, $\text{Ca}_{1-x}\text{Ba}_x$, $\text{Sc}_{2/3}$, $\text{Y}_{2/3}$, $\text{La}_{2/3}$, $\text{Ce}_{2/3}$, $\text{Pr}_{2/3}$, $\text{Nd}_{2/3}$, $\text{Pm}_{2/3}$, $\text{Sm}_{2/3}$, $\text{Eu}_{2/3}$, $\text{Gd}_{2/3}$, $\text{Tb}_{2/3}$, $\text{Dy}_{2/3}$, $\text{Ho}_{2/3}$, $\text{Er}_{2/3}$, $\text{Tm}_{2/3}$, $\text{Yb}_{2/3}$, $\text{Lu}_{2/3}$, $\text{Na}_{1/2}\text{La}_{1/2}$, $\text{Na}_{1/2}\text{Sm}_{1/2}$, $\text{Na}_{1/2}\text{Gd}_{1/2}$, $\text{Na}_{1/2}\text{Dy}_{1/2}$, $\text{Na}_{1/2}\text{Yb}_{1/2}$, $\text{Na}_{1/2}\text{Y}_{1/2}$ 또는 $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}$ 이며, $0 < x < 1$ 이고, 상기 RE는 La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd 또는 Ce이며, 상기 A'은 Ca, Sr 또는 Ba이고, $0 < y < 2$ 인 것인, 유전물질용 소결물질을 제공하는 것이다.
- [20] 본 발명의 또 다른 목적은 Li와 Ti가 도핑된 NiO, Li와 Al이 도핑된 NiO, CuO, 페롭스카이트(Perovskite) 구조의 $\text{ACu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, 또는 $\text{RE}_{2-y}\text{A}'_y\text{NiO}_4$ 로 이루어진 군에서 선택되는 물질의 분말과 소결조제의 혼합물을 소결하는 단계를 포함하고, 상기 A는 Ca, Sr, $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x$, $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x$, $\text{Ca}_{1-x}\text{Ba}_x$, $\text{Sc}_{2/3}$, $\text{Y}_{2/3}$, $\text{La}_{2/3}$, $\text{Ce}_{2/3}$, $\text{Pr}_{2/3}$, $\text{Nd}_{2/3}$, $\text{Pm}_{2/3}$, $\text{Sm}_{2/3}$, $\text{Eu}_{2/3}$, $\text{Gd}_{2/3}$, $\text{Tb}_{2/3}$, $\text{Dy}_{2/3}$, $\text{Ho}_{2/3}$, $\text{Er}_{2/3}$, $\text{Tm}_{2/3}$, $\text{Yb}_{2/3}$, $\text{Lu}_{2/3}$, $\text{Na}_{1/2}\text{La}_{1/2}$, $\text{Na}_{1/2}\text{Sm}_{1/2}$, $\text{Na}_{1/2}\text{Gd}_{1/2}$, $\text{Na}_{1/2}\text{Dy}_{1/2}$, $\text{Na}_{1/2}\text{Yb}_{1/2}$, $\text{Na}_{1/2}\text{Y}_{1/2}$ 또는 $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}$ 이며, $0 < x < 1$ 이고, 상기 RE는 La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd 또는 Ce이며, 상기 A'은 Ca, Sr 또는 Ba이고, $0 < y < 2$ 인 것인, 유전물질용 소결물질 제조 방법을 제공하는 것이다.
- [21] 본 발명의 또 다른 목적은 제1 물질로 이루어진 코어(core)와 제2 물질로

이루어진 셸을 포함하는 코어-셸 미세구조(microstructure)를 가지고, 상기 제1 물질의 상대유전상수가 상기 제2 물질의 상대유전상수보다 큰 것임을 특징으로 하는 유전물질용 소결물질을 제공하는 것이다.

- [22] 본 발명의 또 다른 목적은 i) 제1 물질의 분말과 피복 조성물을 혼합하여 상기 제1 유전물질의 분말을 피복하는 단계; ii) 상기 i)단계의 혼합물을 건조시키는 단계; iii) 상기 ii)단계의 건조된 혼합물을 하소하여 상기 제1 물질로 이루어진 코어 위에 제2 물질로 이루어진 셸층을 형성시키는 단계; 그리고 iv) 상기 iii)단계에서 얻은 소결 전구체 분말과 제3 물질의 혼합물을 소결하는 단계를 포함하는, 코어-셸 미세구조를 가지는 소결물질 제조 방법을 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

- [23] 전술한 본 발명의 기본적인 목적은 Li와 Ti가 도핑된 NiO, Li와 Al이 도핑된 NiO, CuO, 페롭스카이트(Perovskite) 구조의 $ACu_3Ti_4O_{12}$, 또는 $RE_{2-y}A'_yNiO_4$ 로 이루어진 군에서 선택되는 물질로 이루어진 분산상과 소결조제로 이루어진 연속상을 포함하고, 상기 A는 Ca, Sr, $Ca_{1-x}Sr_x$, $Sr_{1-x}Ba_x$, $Ca_{1-x}Ba_x$, $Sc_{2/3}$, $Y_{2/3}$, $La_{2/3}$, $Ce_{2/3}$, $Pr_{2/3}$, $Nd_{2/3}$, $Pm_{2/3}$, $Sm_{2/3}$, $Eu_{2/3}$, $Gd_{2/3}$, $Tb_{2/3}$, $Dy_{2/3}$, $Ho_{2/3}$, $Er_{2/3}$, $Tm_{2/3}$, $Yb_{2/3}$, $Lu_{2/3}$, $Na_{1/2}La_{1/2}$, $Na_{1/2}Sm_{1/2}$, $Na_{1/2}Gd_{1/2}$, $Na_{1/2}Dy_{1/2}$, $Na_{1/2}Yb_{1/2}$, $Na_{1/2}Y_{1/2}$ 또는 $Na_{1/2}Bi_{1/2}$ 이며, $0 < x < 1$ 이고, 상기 RE는 La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd 또는 Ce이며, 상기 A'은 Ca, Sr 또는 Ba이고, $0 < y < 2$ 인 것인, 유전물질용 소결물질을 제공함으로써 달성될 수 있다.
- [24] 상기 소결조제는 유리일 수 있고, 상기 유리는 BaO-B₂O₃-SiO₂인 것이 바람직하다.
- [25] 전술한 본 발명의 또 다른 목적은 Li와 Ti가 도핑된 NiO, Li와 Al이 도핑된 NiO, CuO, 페롭스카이트(Perovskite) 구조의 $ACu_3Ti_4O_{12}$, 또는 $RE_{2-y}A'_yNiO_4$ 로 이루어진 군에서 선택되는 물질의 분말과 소결조제의 혼합물을 소결하는 단계를 포함하고, 상기 A는 Ca, Sr, $Ca_{1-x}Sr_x$, $Sr_{1-x}Ba_x$, $Ca_{1-x}Ba_x$, $Sc_{2/3}$, $Y_{2/3}$, $La_{2/3}$, $Ce_{2/3}$, $Pr_{2/3}$, $Nd_{2/3}$, $Pm_{2/3}$, $Sm_{2/3}$, $Eu_{2/3}$, $Gd_{2/3}$, $Tb_{2/3}$, $Dy_{2/3}$, $Ho_{2/3}$, $Er_{2/3}$, $Tm_{2/3}$, $Yb_{2/3}$, $Lu_{2/3}$, $Na_{1/2}La_{1/2}$, $Na_{1/2}Sm_{1/2}$, $Na_{1/2}Gd_{1/2}$, $Na_{1/2}Dy_{1/2}$, $Na_{1/2}Yb_{1/2}$, $Na_{1/2}Y_{1/2}$ 또는 $Na_{1/2}Bi_{1/2}$ 이며, $0 < x < 1$ 이고, 상기 RE는 La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd 또는 Ce이며, 상기 A'은 Ca, Sr 또는 Ba이고, $0 < y < 2$ 인 것인, 유전물질용 소결물질 제조 방법을 제공함으로써 달성될 수 있다.
- [26] 상기 소결조제는 유리일 수 있고, 상기 유리는 BaO-B₂O₃-SiO₂인 것이 바람직하다.
- [27] 또한, 본 발명의 유전물질용 소결물질 제조 방법에서 상기 소결단계의 온도는 900°C 내지 1,200°C인 것이 바람직하다.
- [28] 전술한 본 발명의 또 다른 목적은 제1 물질로 이루어진 코어(core)와 제2 물질로 이루어진 셸을 포함하는 코어-셸 미세구조(microstructure)를 가지고, 상기 제1 물질의 상대유전상수가 상기 제2 물질의 상대유전상수보다 큰 것임을 특징으로

하는 유전물질용 소결물질을 제공함으로써 달성될 수 있다.

[29] 본 발명의 코어-셸 미세구조를 가지는 소결물질에 포함되는 상기 제1 물질의 상대유전상수와 상기 제2 물질의 상대유전상수의 차이는 25°C에서 바람직하게는 1,000 이상, 보다 바람직하게는 3,000 이상, 가장 바람직하게는 5,000 이상이다.

[30] 상기 제1 물질은 Li와 Ti가 도핑된 NiO, Li와 Al이 도핑된 NiO, CuO, 페롭스카이트(Perovskite) 구조의 $ACu_3Ti_4O_{12}$, 또는 $RE_{2-y}A'_yNiO_4$ 로 이루어진 군에서 선택될 수 있고, 상기 A는 Ca, Sr, $Ca_{1-x}Sr_x$, $Sr_{1-x}Ba_x$, $Ca_{1-x}Ba_x$, $Sc_{2/3}$, $Y_{2/3}$, $La_{2/3}$, $Ce_{2/3}$, $Pr_{2/3}$, $Nd_{2/3}$, $Pm_{2/3}$, $Sm_{2/3}$, $Eu_{2/3}$, $Gd_{2/3}$, $Tb_{2/3}$, $Dy_{2/3}$, $Ho_{2/3}$, $Er_{2/3}$, $Tm_{2/3}$, $Yb_{2/3}$, $Lu_{2/3}$, $Na_{1/2}La_{1/2}$, $Na_{1/2}Sm_{1/2}$, $Na_{1/2}Gd_{1/2}$, $Na_{1/2}Dy_{1/2}$, $Na_{1/2}Yb_{1/2}$, $Na_{1/2}Y_{1/2}$ 또는 $Na_{1/2}Bi_{1/2}$ 이며, $0 < x < 1$ 이고, 상기 RE는 La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd 또는 Ce이며, 상기 A'은 Ca, Sr 또는 Ba이고, $0 < y < 2$ 이다.

[31] 상기 제2 물질은 $A'TiO_3$, Al_2O_3 , HfO_2 , TiO_2 , MgO, SiO_2 또는 $LaLuO_3$ 로부터 선택될 수 있고, 상기 A'는 Mg, Ca, Sr, Ba, $Mg_{1-x}Ca_x$, $Mg_{1-x}Sr_x$, $Mg_{1-x}Ba_x$, $Ca_{1-x}Sr_x$, $Sr_{1-x}Ba_x$ 또는 $Ca_{1-x}Ba_x$ 이며, $0 < x < 1$ 이다.

[32] 또한, 본 발명의 코어-셸 미세구조를 가지는 소결물질의 셸에 소결조제가 추가로 포함될 수 있다. 상기 소결조제는 유리일 수 있고, 상기 유리는 $BaO-B_2O_3-SiO_2$ 인 것이 바람직하다.

[33] 전술한 본 발명의 또 다른 목적은 i) 제1 물질의 분말과 피복 조성물을 혼합하여 상기 제1 유전물질의 분말을 피복하는 단계; ii) 상기 i)단계의 혼합물을 건조시키는 단계; iii) 상기 ii)단계의 건조된 혼합물을 하소하여 상기 제1 물질로 이루어진 코어 위에 제2 물질로 이루어진 셸층을 형성시키는 단계; 그리고 iv) 상기 iii)단계에서 얻은 소결 전구체 분말과 제3 물질의 혼합물을 소결하는 단계를 포함하는, 코어-셸 미세구조를 가지는 소결물질 제조 방법을 제공함으로써 달성될 수 있다.

[34] 상기 제1 물질은 Li와 Ti가 도핑된 NiO, Li와 Al이 도핑된 NiO, CuO, 페롭스카이트(Perovskite) 구조의 $ACu_3Ti_4O_{12}$, 또는 $RE_{2-y}A'_yNiO_4$ 로 이루어진 군에서 선택될 수 있고, 상기 A는 Ca, Sr, $Ca_{1-x}Sr_x$, $Sr_{1-x}Ba_x$, $Ca_{1-x}Ba_x$, $Sc_{2/3}$, $Y_{2/3}$, $La_{2/3}$, $Ce_{2/3}$, $Pr_{2/3}$, $Nd_{2/3}$, $Pm_{2/3}$, $Sm_{2/3}$, $Eu_{2/3}$, $Gd_{2/3}$, $Tb_{2/3}$, $Dy_{2/3}$, $Ho_{2/3}$, $Er_{2/3}$, $Tm_{2/3}$, $Yb_{2/3}$, $Lu_{2/3}$, $Na_{1/2}La_{1/2}$, $Na_{1/2}Sm_{1/2}$, $Na_{1/2}Gd_{1/2}$, $Na_{1/2}Dy_{1/2}$, $Na_{1/2}Yb_{1/2}$, $Na_{1/2}Y_{1/2}$ 또는 $Na_{1/2}Bi_{1/2}$ 이며, $0 < x < 1$ 이고, 상기 RE는 La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd 또는 Ce이며, 상기 A'은 Ca, Sr 또는 Ba이고, $0 < y < 2$ 이다.

[35] 상기 셸층이 $A'TiO_3$ 인 경우에는 상기 피복 조성물이 $Mg(CH_3COO)_2$, $Ca(CH_3COO)_2$, $Sr(CH_3COO)_2$, $Ba(CH_3COO)_2$, $Mg(C_5H_7O_2)_2$, $Ca(C_5H_7O_2)_2$, $Sr(C_5H_7O_2)_2$ 또는 $Ba(C_5H_7O_2)_2$ 로 이루어진 군에서 선택되는 하나 또는 두 개, 그리고 티타늄 이소프로폭사이드의 혼합물일 수 있고, 상기 A'은 Mg, Ca, Sr, Ba, $Mg_{1-x}Ca_x$, $Mg_{1-x}Sr_x$, $Mg_{1-x}Ba_x$, $Ca_{1-x}Sr_x$, $Sr_{1-x}Ba_x$ 또는 $Ca_{1-x}Ba_x$ 이며, $0 < x < 1$ 이다.

[36] 또한, 상기 셸층이 TiO_2 를 제외한 단일금속산화물인 경우에는 상기 피복

- 조성물이 $\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$, $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, HfCl_4 또는 $\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 로 이루어진 군에서 선택되는 하나 및 에탄올의 혼합물일 수 있다.
- [37] 또한, 상기 셸층이 TiO_2 인 경우에는 상기 피복 조성물이 티타늄 이소프로폭사이드 및 에탄올의 혼합물일 수 있다.
- [38] 본 발명의 코어-셸 미세구조를 가지는 유전물질용 소결물질 제조 방법의 iv)단계에서 상기 소결 전구체 분말에 추가로 소결조제를 혼합한 혼합물을 소결함으로써, 상기 셸이 소결조제를 추가로 포함할 수 있다. 상기 소결조제는 유리일 수 있고, 상기 유리는 $\text{BaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 인 것이 바람직하다.
- [39] 본 발명의 코어-셸 미세구조를 가지는 유전물질용 소결물질 제조 방법에 있어서, 상기 ii)단계의 건조 단계가 상기 i)단계의 혼합물을 80°C 내지 100°C 로 가열함으로써 수행될 수 있다. 또한, 상기 ii)단계의 건조 단계는 분무건조에 의하여 수행되는 것이 바람직하다.
- [40] 본 발명의 코어-셸 미세구조를 가지는 유전물질용 소결물질 제조 방법에 있어서, 상기 iii)단계의 하소 온도는 $1,000^\circ\text{C}$ 내지 $1,150^\circ\text{C}$ 인 것이 바람직하다. 또한, 상기 iv)단계의 소결 온도는 900°C 내지 $1,200^\circ\text{C}$ 인 것이 바람직하다.

발명의 효과

- [41] 전술한 바와 같이, 본 발명의 유전물질용 소결물질의 주파수에 따른 전기적 특성과, 직류전류 및 교류전류 인가시의 전기적 특성은 종래의 유전물질의 전기적 특성에 비하여 향상된 특성을 가진다.
- [42] 또한, 본 발명의 유전물질용 소결물질은, 현재까지 사용되고 있는 유전물질 중 가장 고유전율 재료인 BaTiO_3 비해 우수한 유전율을 가진다.

도면의 간단한 설명

- [43] 도 1은 본 발명의 실시예 1에서 제조된 소결물질들의 유전 특성을 나타낸다.
- [44] 도 2는 본 발명의 실시예 1에서 제조된 소결물질들의 직류 전압에 따른 누설 전류와 저항률을 나타낸다.
- [45] 도 3은 본 발명의 실시예 2에서 제조된 소결물질들의 유전 특성을 나타낸다.
- [46] 도 4는 본 발명의 실시예 2에서 제조된 소결물질들의 직류 전압에 따른 누설 전류와 저항률을 나타낸다.
- [47] 도 5는 본 발명의 실시예 3에서 제조된 소결물질들의 주파수에 따른 상대유전상수와 유전 손실을 나타낸다.
- [48] 도 6은 본 발명의 실시예 4에서 제조된 소결물질들의 주파수에 따른 상대유전상수와 유전 손실을 나타낸다.
- [49] 도 7은 본 발명의 실시예 5에서 제조된 소결물질들의 주파수에 따른 상대유전상수와 유전 손실을 나타낸다.
- [50] 도 8은 본 발명의 실시예 6에서 제조된 소결물질들의 주파수에 따른 상대유전상수와 유전 손실을 나타낸다.
- [51] 도 9는 본 발명의 실시예 7에서 제조된 소결물질들의 주파수에 따른

상대유전상수와 유전 손실을 나타낸다.

[52] 도 10은 본 발명의 실시예 8에서 제조된 소결물질들의 주파수에 따른 상대유전상수와 유전 손실을 나타낸다.

[53] 도 11은 본 발명의 실시예 9에서 제조된 소결물질들의 주파수에 따른 상대유전상수와 유전 손실을 나타낸다.

[54] 도 12는 본 발명의 실시예 2에서 제조된 소결물질에 대한 TEM 사진이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[55] 이하, 다음의 실시예를 들어 본 발명을 보다 구체적으로 설명하고자 한다. 그러나 다음의 실시예에 대한 설명은 본 발명의 구체적인 실시 태양을 특정하여 설명하고자 하는 것일 뿐이며, 본 발명의 권리범위를 이들에 기재된 내용으로 한정하거나 제한해석하고자 의도하는 것은 아니다.

[56]

[57] 실시예 1. $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 분말 및 이에 유리상(glass phase)이 첨가된 소결물질 제조

[58] 1:3:4의 몰비의 CaCO_3 , CuO , TiO_2 분말들을 지르코니아 볼(Zirconia ball)을 넣은 폴리에틸렌 용기에 첨가하고 무수에탄올을 사용하여 혼합한 후 볼 밀링(ball milling)하였다. 이렇게 형성된 슬러리(slurry)로부터 용매를 휘발시켰다. 건조된 분말에 대해 분쇄(grinding)와 여과(sieving)를 거쳐 공기 분위기에서 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온 속도로 950°C 까지 올린 후, 이 온도에서 24시간 동안 하소(calcination)하였다.

[59] 다음으로, 입계의 전기적 특성을 개선하기 위한 소결조제로서 BBS($\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3$ - SiO_2)유리를 첨가하여 세라믹을 제조하였다. 상기 유리는 중량비가 각각 30:60:10인 BaCO_3 , H_3BO_3 및 SiO_2 를 지르코니아 볼을 넣은 폴리에틸렌 용기에 넣은 후 6 시간 동안 볼 밀링(ball milling)함으로써 제조하였다. 혼합된 분말을 분쇄 및 체거름 과정을 거친 후 백금 도가니에 넣어 $1,300^\circ\text{C}$ 에서 3시간 동안 유지한 후 상온으로 급랭(quenching)시켰다. 상기 과정을 거쳐 얻어진 유리는 다시 분쇄 및 체거름 과정을 거쳐 1 wt%와 3 wt%의 비율에 맞게 순수한 CCTO 분말에 첨가하여 디스크 형상으로 일축 가압 성형(uniaxial pressure)한 후, 150MPa의 압력으로 냉간 정수압 성형(cold isostatic press)을 하였다. 이렇게 제조된 시편들을 열처리로에 장입하고, $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온 속도로 $1,080^\circ\text{C}$ 까지 승온시킨 후 상기 온도에서 24시간 동안 소결(sintering)하였다.

[60] 도 1에 상기 소결물질들의 유전특성을 나타내었고, 도 2에 직류전압에 따른 누설전류와 저항률을 나타내었다.

[61]

[62] 실시예 2. $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}-\text{BaTiO}_3$ 코어-셸 및 이에 유리상이 첨가된 소결물질 제조

[63] 비커에 0.205ml의 $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$, 0.22ml의 아세틸아세톤($\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$)를 첨가하였다. 그리고 0.175g의 $(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2\text{Ba}$ 용액을 상기 비커에 첨가한 후, 100ml의 아세트산을 가하여 $(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2\text{Ba}$ 용액이 완전히 용해될 때까지 교반하였다.

이어서, 10g의 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 분말을 비커에 넣어 1 시간 가량 교반하였다. 그 후, 혼합된 용액을 약 80 내지 200rpm으로 아세트산이 완전히 휘발될 때까지 교반하였다. 상기 건조된 분말을 알루미늄 도가니에 넣어 전기로에서 $1.5^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온속도로 $1,100^\circ\text{C}$ 까지 승온시킨 후 상기 온도에서 12시간 동안 열처리하였다.

[64] 상기 열처리 된 분말을 유발로 분쇄하고 체거름을 한 후 실시예 1에서 제조된 유리를 1 wt%, 3 wt% 비율로 첨가 후, 전기적 특성을 측정하기 위하여 소결 과정을 거쳤다. 상기 소결과정은 분말 1.2g을 디스크 형상의 15Φ 몰드(mold)에 채운 뒤 일축 가압성형(uniaxial pressure)한 후, 150MPa의 압력으로 냉간 정수압 성형(cold isostatic press)하는 과정으로 진행하였다. 상기 성형체를 전기로에서 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온속도로 $1,100^\circ\text{C}$ 까지 승온시킨 후 상기 온도에 12시간 동안 소결하였다. 상기 소결물질에 대한 TEM 사진을 도 12에 나타내었다. 도 12를 보면, CCTO 코어와 BTO 셸이 형성되었음을 확인할 수 있다.

[65] 소결 후 상기 소결물질의 양면에 은전극(Silver paste)를 도포한 후 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온 속도로 600°C 까지 승온시킨 후 상기 온도에서 소부하였다. 상기 소결물질에 대하여 유전특성(도 3)과 직류 전압에 따른 누설 전류와 저항률(도 4)을 측정하였다.

[66]

[67] 실시예 3. $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ - CaTiO_3 코어-셸 및 이에 유리상이 첨가된 소결물질 제조

[68] 비커에 0.205ml의 $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$, 0.22ml의 아세틸아세톤($\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$)를 첨가하였다. 그리고 0.212g의 $(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2\text{Ca}$ 용액을 상기 비커에 첨가한 후, 100ml의 아세트산을 가하여 $(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2\text{Ca}$ 용액이 완전히 용해될 때까지 교반하였다.

이어서, 10g의 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 분말을 비커에 넣어 1시간 가량 교반하였다. 그 후, 혼합된 용액을 약 80 내지 200rpm으로 아세트산이 완전히 휘발될 때까지 교반하였다. 상기 건조된 분말을 알루미늄 도가니에 넣어 전기로에서 $1.5^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온속도로 $1,100^\circ\text{C}$ 까지 승온시킨 후 상기 온도에서 12시간 열처리하였다.

[69] 상기 열처리 된 분말을 유발로 분쇄하고 체거름을 한 후 실시예 1에서 제조된 유리를 1 wt%, 3 wt% 비율로 첨가 후, 전기적 특성을 측정하기 위하여 소결 과정을 거쳤다. 소결과정은 분말 1.2g을 디스크 형상의 15Φ 몰드(mold)에 채운 뒤 일축 가압성형(uniaxial pressure)한 후, 150MPa의 압력으로 냉간 정수압 성형(cold isostatic press)하는 과정으로 진행하였다. 상기 성형체를 전기로에서 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온속도로 $1,100^\circ\text{C}$ 까지 승온시킨 후 상기 온도에서 12시간 동안 소결하였다.

[70] 소결 후 상기 소결물질의 양면에 은전극(Silver paste)를 도포한 후 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온 속도로 600°C 까지 승온시킨 후 상기 온도에서 소부하였다. 상기 소결물질에 대하여 주파수에 따른 상대유전상수와 유전 손실(도 5)을 측정하였다.

[71]

[72] 실시예 4. $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ - SrTiO_3 코어-셸 및 이에 유리상이 첨가된 소결물질 제조

- [73] 비커에 0.205ml의 $Ti[OCH(CH_3)_2]_4$, 0.22ml의 아세틸아세톤($C_5H_8O_2$)를 첨가하였다. 그리고 0.140g의 $(C_2H_3O_2)_2Sr$ 용액을 상기 비커에 첨가한 후, 100ml의 아세트산을 가하여 $(C_2H_3O_2)_2Sr$ 용액이 완전히 용해될 때까지 교반하였다. 이어서, 10g의 $CaCu_3Ti_4O_{12}$ 분말을 비커에 넣어 1시간 가량 교반하였다. 그 후, 혼합된 용액을 약 80 내지 200rpm으로 아세트산이 완전히 휘발될 때까지 교반하였다. 상기 건조된 분말을 알루미늄 도가니에 넣어 전기로에서 $1.5^\circ C/min$ 의 승온속도로 $1,100^\circ C$ 까지 승온시킨 후 상기 온도에서 12시간 열처리하였다.
- [74] 상기 열처리 된 분말을 유발로 분쇄하고 체거름을 한 후 실시예 1에서 제조된 유리를 1 wt%, 3 wt% 비율로 첨가 후, 전기적 특성을 측정하기 위하여 소결 과정을 거쳤다. 상기 소결과정은 분말 1.2g을 디스크 형상의 15Φ 몰드(mold)에 채운 뒤 일축 가압성형(uniaxial pressure)한 후, 150MPa의 압력으로 냉간 정수압 성형(cold isostatic press)하는 과정으로 진행하였다. 상기 성형체를 전기로에서 $5^\circ C/min$ 의 승온속도로 $1,100^\circ C$ 까지 승온시킨 후 상기 온도에서 12시간 동안 소결하였다. 소결 후 상기 소결물질의 양면에 은전극(Silver paste)를 도포한 후 $5^\circ C/min$ 의 승온 속도로 $600^\circ C$ 까지 승온시킨 후 상기 온도에서 소부하였다.
- [75] 상기 소결물질에 대하여 주파수에 따른 상대유전상수와 유전 손실(도 6)을 측정하였다.
- [76]
- [77] 실시예 5. $CaCu_3Ti_4O_{12}-MgTiO_3$ 코어-셸 및 이에 유리상이 첨가된 소결물질 제조
- [78] 비커에 0.205ml의 $Ti[OCH(CH_3)_2]_4$, 0.22ml의 아세틸아세톤($C_5H_8O_2$)를 첨가하였다. 그리고 0.145g의 $(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2Mg \cdot 4H_2O$ 용액을 상기 비커에 첨가한 후, 100ml의 아세트산을 가하여 $(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2Mg \cdot 4H_2O$ 용액이 완전히 용해될 때까지 교반하였다. 이어서, 10g의 $CaCu_3Ti_4O_{12}$ 분말을 비커에 넣어 1시간 가량 교반하였다. 그 후, 혼합된 용액을 약 80 내지 200rpm으로 아세트산이 완전히 휘발될 때까지 교반하였다. 상기 건조된 분말을 알루미늄 도가니에 넣어 전기로에서 $1.5^\circ C/min$ 의 승온속도로 $1,100^\circ C$ 까지 승온시킨 후 상기 온도에서 12시간 열처리하였다.
- [79] 상기 열처리 된 분말을 유발로 분쇄하고 체거름을 한 후 실시예 1에서 제조된 유리를 1 wt%, 3 wt% 비율로 첨가 후, 전기적 특성을 측정하기 위하여 소결 과정을 거쳤다. 상기 소결과정은 분말 1.2g을 디스크 형상의 15Φ 몰드(mold)에 채운 뒤 일축 가압성형(uniaxial pressure)한 후, 150MPa의 압력으로 냉간 정수압 성형(cold isostatic press)하는 과정으로 진행하였다. 상기 성형체를 전기로에서 $5^\circ C/min$ 의 승온속도로 $1,100^\circ C$ 까지 승온시킨 후 상기 온도에서 12시간 동안 소결하였다. 소결 후 상기 소결물질의 양면에 은전극(Silver paste)를 도포한 후 $5^\circ C/min$ 의 승온 속도로 $600^\circ C$ 까지 승온시킨 후 상기 온도에서 소부하였다.
- [80] 상기 소결물질에 대하여 주파수에 따른 상대유전상수와 유전 손실(도 7)을 측정하였다.

- [81]
- [82] 실시예 6. $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}\text{-MgO}$ 코어-셸 및 이에 유리상이 첨가된 소결물질 제조
- [83] 비커에 0.145g의 $(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2\text{Mg}$ 를 첨가한 후, 100ml의 무수에탄올을 가하여 $(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2\text{Mg}$ 가 완전히 용해될 때까지 교반하였다. 이어서, 10g의 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 분말을 비커에 넣어 1시간 가량 교반하였다. 그 후, 혼합된 용액을 약 80 내지 200rpm으로 상기 무수에탄올이 완전히 휘발될 때까지 교반하였다. 상기 건조된 분말을 알루미늄 도가니에 넣어 전기로에서 $1.5^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온속도로 $1,100^\circ\text{C}$ 까지 승온시킨 후 상기 온도에서 12시간 열처리하였다.
- [84] 상기 열처리 된 분말을 유발로 분쇄하고 체거름을 한 후 실시예 1에서 제조된 유리를 1 wt%, 3 wt% 비율로 첨가 후, 전기적 특성을 측정하기 위하여 소결 과정을 거쳤다. 상기 소결과정은 분말 1.2g을 디스크 형상의 15Φ 몰드(mold)에 채운 뒤 일축 가압성형(uniaxial pressure)한 후, 150MPa의 압력으로 냉간 정수압 성형(cold isostatic press)하는 과정으로 진행하였다. 상기 성형체를 전기로에서 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온속도로 $1,100^\circ\text{C}$ 까지 승온시킨 후 상기 온도에서 12시간 동안 소결하였다. 소결 후 상기 소결물질의 양면에 은전극(Silver paste)를 도포한 후 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온 속도로 600°C 까지 승온시킨 후 상기 온도에서 소부하였다.
- [85] 상기 소결물질에 대하여 주파수에 따른 상대유전상수와 유전 손실(도 8)을 측정하였다.
- [86]
- [87]
- [88] 실시예 7. $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}\text{-Al}_2\text{O}_3$ 코어-셸 및 이에 유리상이 첨가된 소결물질 제조
- [89] 비커에 0.191g의 $(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2\text{Al}$ 를 상기 비커에 첨가한 후, 100ml의 무수에탄올을 가하여 $(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2\text{Al}$ 가 완전히 용해될 때까지 교반하였다. 이어서, 10g의 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 분말을 비커에 넣어 1시간 가량 교반하였다. 그 후, 혼합된 용액을 약 80 내지 200rpm으로 상기 무수에탄올이 완전히 휘발될 때까지 교반하였다. 상기 건조된 분말을 알루미늄 도가니에 넣어 전기로에서 $1.5^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온속도로 $1,100^\circ\text{C}$ 까지 승온시킨 후 상기 온도에서 12시간 열처리하였다.
- [90] 상기 열처리 된 분말을 유발로 분쇄하고 체거름을 한 후 실시예 1에서 제조된 유리를 1 wt%, 3 wt% 비율로 첨가 후, 전기적 특성을 측정하기 위하여 소결 과정을 거쳤다. 상기 소결과정은 분말 1.2g을 디스크 형상의 15Φ 몰드(mold)에 채운 뒤 일축 가압성형(uniaxial pressure)한 후, 150MPa의 압력으로 냉간 정수압 성형(cold isostatic press)하는 과정으로 진행하였다. 상기 성형체를 전기로에서 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온속도로 $1,100^\circ\text{C}$ 까지 승온시킨 후 상기 온도에서 12시간 동안 소결하였다. 소결 후 상기 소결물질의 양면에 은전극(Silver paste)를 도포한 후 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온 속도로 600°C 까지 승온시킨 후 상기 온도에서 소부하였다.
- [91] 상기 소결물질에 대하여 주파수에 따른 상대유전상수와 유전 손실(도 9)을 측정하였다.
- [92]

- [93] 실시예 8. $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}\text{-TiO}_2$ 코어-셸 및 이에 유리상이 첨가된 소결물질 제조
- [94] 비커에 0.205ml의 $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$, 0.22ml의 아세틸아세톤($\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$)를 첨가한 후, 100ml의 무수에탄올을 가하여 $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$ 용액이 완전히 용해될 때까지 교반하였다. 이어서, 10g의 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 분말을 비커에 넣어 1시간 가량 교반하였다. 그 후, 혼합된 용액을 약 80 내지 200rpm으로 상기 무수에탄올이 완전히 휘발될 때까지 교반하였다. 상기 건조된 분말을 알루미늄 도가니에 넣어 전기로에서 $1.5^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온속도로 $1,100^\circ\text{C}$ 까지 승온시킨 후 상기 온도에서 12시간 열처리하였다.
- [95] 상기 열처리 된 분말을 유발로 분쇄하고 체거름을 한 후 실시예 1에서 제조된 유리를 1 wt%, 3 wt% 비율로 첨가 후, 전기적 특성을 측정하기 위하여 소결 과정을 거쳤다. 상기 소결과정은 분말 1.2g을 디스크 형상의 15Φ 몰드(mold)에 채운 뒤 일축 가압성형(uniaxial pressure)한 후, 150MPa의 압력으로 냉간 정수압 성형(cold isostatic press)하는 과정으로 진행하였다. 상기 성형체를 전기로에서 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온속도로 $1,100^\circ\text{C}$ 까지 승온시킨 후 상기 온도에서 12시간 동안 소결하였다. 소결 후 상기 소결물질의 양면에 은전극(Silver paste)를 도포한 후 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온 속도로 600°C 까지 승온시킨 후 상기 온도에서 소부하였다.
- [96] 상기 소결물질에 대하여 주파수에 따른 상대유전상수와 유전 손실(도 10)을 측정하였다.
- [97]
- [98] 실시예 9. $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}\text{-HfO}_2$ 코어-셸 및 이에 유리상이 첨가된 소결물질 제조
- [99] 비커에 0.191g의 HfCl_4 를 첨가한 후, 100ml의 무수에탄올을 가하여 HfCl_4 가 완전히 용해될 때까지 교반하였다. 이어서, 10g의 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 분말을 비커에 넣어 1시간 가량 교반하였다. 그 후, 혼합된 용액을 약 80rpm 내지 200rpm으로 상기 무수에탄올이 완전히 휘발될 때까지 교반하였다. 이렇게 건조된 분말을 알루미늄 도가니에 넣어 전기로에서 $1.5^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온 속도로 $1,100^\circ\text{C}$ 까지 승온시킨 후 상기 온도에서 12시간 동안 열처리하였다.
- [100] 상기 열처리 된 분말을 유발로 분쇄하고 체거름을 한 후 실시예 1에서 제조된 유리를 1 wt%, 3 wt% 비율로 첨가 후, 전기적 특성을 측정하기 위하여 소결 과정을 거쳤다. 상기 소결과정은 분말 1.2g을 디스크 형상의 15Φ 몰드(mold)에 채운 뒤 일축 가압성형(uniaxial pressure)한 후, 150MPa의 압력으로 냉간 정수압 성형(cold isostatic press)하는 과정으로 진행하였다. 상기 성형체를 전기로에서 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온속도로 $1,100^\circ\text{C}$ 까지 승온시킨 후 상기 온도에서 12시간 동안 소결하였다. 소결 후 상기 소결물질의 양면에 은전극(Silver paste)를 도포한 후 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온 속도로 600°C 까지 승온시킨 후 상기 온도에서 소부하였다.
- [101] 상기 소결물질에 대하여 주파수에 따른 상대유전상수와 유전 손실(도 11)을 측정하였다.

청구범위

- [청구항 1] Li와 Ti가 도핑된 NiO, Li와 Al이 도핑된 NiO, CuO, 페롭스카이트(Perovskite) 구조의 $ACu_3Ti_4O_{12}$, 그리고 $RE_{2-y}A'_yNiO_4$ 로 이루어진 군에서 선택되는 물질로 이루어진 분산상과 소결조제로 이루어진 연속상을 포함하고, 상기 A는 Ca, Sr, $Ca_{1-x}Sr_x$, $Sr_{1-x}Ba_x$, $Ca_{1-x}Ba_x$, $Sc_{2/3}$, $Y_{2/3}$, $La_{2/3}$, $Ce_{2/3}$, $Pr_{2/3}$, $Nd_{2/3}$, $Pm_{2/3}$, $Sm_{2/3}$, $Eu_{2/3}$, $Gd_{2/3}$, $Tb_{2/3}$, $Dy_{2/3}$, $Ho_{2/3}$, $Er_{2/3}$, $Tm_{2/3}$, $Yb_{2/3}$, $Lu_{2/3}$, $Na_{1/2}La_{1/2}$, $Na_{1/2}Sm_{1/2}$, $Na_{1/2}Gd_{1/2}$, $Na_{1/2}Dy_{1/2}$, $Na_{1/2}Yb_{1/2}$, $Na_{1/2}Y_{1/2}$ 또는 $Na_{1/2}Bi_{1/2}$ 이며, $0 < x < 1$ 이고, 상기 RE는 La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd 또는 Ce이며, 상기 A'은 Ca, Sr 또는 Ba이고, $0 < y < 2$ 인 것인, 유전물질용 소결물질.
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 소결조제가 유리인 것임을 특징으로 하는 유전물질용 소결물질.
- [청구항 3] 제2항에 있어서, 상기 유리가 BaO-B₂O₃-SiO₂인 것임을 특징으로 하는 유전물질용 소결물질.
- [청구항 4] Li와 Ti가 도핑된 NiO, Li와 Al이 도핑된 NiO, CuO, 페롭스카이트(Perovskite) 구조의 $ACu_3Ti_4O_{12}$, 그리고 $RE_{2-y}A'_yNiO_4$ 로 이루어진 군에서 선택되는 물질의 분말과 소결조제의 혼합물을 소결하는 단계를 포함하고, 상기 A는 Ca, Sr, $Ca_{1-x}Sr_x$, $Sr_{1-x}Ba_x$, $Ca_{1-x}Ba_x$, $Sc_{2/3}$, $Y_{2/3}$, $La_{2/3}$, $Ce_{2/3}$, $Pr_{2/3}$, $Nd_{2/3}$, $Pm_{2/3}$, $Sm_{2/3}$, $Eu_{2/3}$, $Gd_{2/3}$, $Tb_{2/3}$, $Dy_{2/3}$, $Ho_{2/3}$, $Er_{2/3}$, $Tm_{2/3}$, $Yb_{2/3}$, $Lu_{2/3}$, $Na_{1/2}La_{1/2}$, $Na_{1/2}Sm_{1/2}$, $Na_{1/2}Gd_{1/2}$, $Na_{1/2}Dy_{1/2}$, $Na_{1/2}Yb_{1/2}$, $Na_{1/2}Y_{1/2}$ 또는 $Na_{1/2}Bi_{1/2}$ 이며, $0 < x < 1$ 이고, 상기 RE는 La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd 또는 Ce이며, 상기 A'은 Ca, Sr 또는 Ba이고, $0 < y < 2$ 인 것인, 유전물질용 소결물질 제조 방법.
- [청구항 5] 제4항에 있어서, 상기 소결조제가 유리인 것임을 특징으로 하는 유전물질용 소결물질 제조 방법.
- [청구항 6] 제5항에 있어서, 상기 유리가 BaO-B₂O₃-SiO₂인 것임을 특징으로 하는 유전물질용 소결물질 제조 방법.
- [청구항 7] 제6항에 있어서, 상기 소결단계의 온도가 900°C 내지 1,200°C인 것임을 특징으로 하는 유전물질용 소결물질 제조 방법.
- [청구항 8] 제1 물질로 이루어진 코어(core)와 제2 물질로 이루어진 셸을 포함하는 코어-셸 미세구조(microstructure)를 가지고, 상기 제1 물질의 상대유전상수가 상기 제2 물질의 상대유전상수보다 큰 것임을 특징으로 하는 유전물질용 소결물질.
- [청구항 9] 제8항에 있어서, 상기 제1 물질의 상대유전상수와 상기 제2 물질의 상대유전상수의 차이가 25°C에서 1,000 이상인 것임을 특징으로 하는 코어-셸 미세구조를 가지는 유전물질용 소결물질.
- [청구항 10] 제8항에 있어서, 상기 제1 물질의 상대유전상수와 상기 제2 물질의

- 상대유전상수의 차이가 25°C에서 3,000 이상인 것임을 특징으로 하는 코어-셸 미세구조를 가지는 유전물질용 소결물질.
- [청구항 11] 제8항에 있어서, 상기 제1 물질의 상대유전상수와 상기 제2 물질의 상대유전상수의 차이가 25°C에서 5,000 이상인 것임을 특징으로 하는 코어-셸 미세구조를 가지는 유전물질용 소결물질.
- [청구항 12] 제8항에 있어서, 상기 제1 물질이 Li와 Ti가 도핑된 NiO, Li와 Al이 도핑된 NiO, CuO, 페롭스카이트(Perovskite) 구조의 $ACu_3Ti_4O_{12}$, 그리고 $RE_{2-y}A'_yNiO_4$ 로 이루어진 군에서 선택되는 것임을 특징으로 하고, 상기 A는 Ca, Sr, $Ca_{1-x}Sr_x$, $Sr_{1-x}Ba_x$, $Ca_{1-x}Ba_x$, $Sc_{2/3}$, $Y_{2/3}$, $La_{2/3}$, $Ce_{2/3}$, $Pr_{2/3}$, $Nd_{2/3}$, $Pm_{2/3}$, $Sm_{2/3}$, $Eu_{2/3}$, $Gd_{2/3}$, $Tb_{2/3}$, $Dy_{2/3}$, $Ho_{2/3}$, $Er_{2/3}$, $Tm_{2/3}$, $Yb_{2/3}$, $Lu_{2/3}$, $Na_{1/2}La_{1/2}$, $Na_{1/2}Sm_{1/2}$, $Na_{1/2}Gd_{1/2}$, $Na_{1/2}Dy_{1/2}$, $Na_{1/2}Yb_{1/2}$, $Na_{1/2}Y_{1/2}$ 또는 $Na_{1/2}Bi_{1/2}$ 이며, $0 < x < 1$ 이고, 상기 RE는 La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd 또는 Ce이며, 상기 A'은 Ca, Sr 또는 Ba이고, $0 < y < 2$ 인 것인, 코어-셸 미세구조를 가지는 유전물질용 소결물질.
- [청구항 13] 제8항에 있어서, 상기 제2 물질이 $A'TiO_3$, Al_2O_3 , HfO_2 , TiO_2 , MgO , SiO_2 및 $LaLuO_3$ 로 이루어진 군에서 선택되는 것임을 특징으로 하고, 상기 A'는 Mg, Ca, Sr, Ba, $Mg_{1-x}Ca_x$, $Mg_{1-x}Sr_x$, $Mg_{1-x}Ba_x$, $Ca_{1-x}Sr_x$, $Sr_{1-x}Ba_x$ 또는 $Ca_{1-x}Ba_x$ 이고, $0 < x < 1$ 인 것인, 코어-셸 미세구조를 가지는 유전물질용 소결물질.
- [청구항 14] 제8항에 있어서, 상기 셸이 소결조제를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 코어-셸 미세구조를 가지는 유전물질용 소결물질.
- [청구항 15] 제14항에 있어서, 상기 소결조제가 유리인 것임을 특징으로 하는 코어-셸 미세구조를 가지는 유전물질용 소결물질.
- [청구항 16] 제15항에 있어서, 상기 유리가 $BaO-B_2O_3-SiO_2$ 인 것임을 특징으로 하는 코어-셸 미세구조를 가지는 유전물질용 소결물질.
- [청구항 17] i) 제1 물질의 분말과 피복 조성물을 혼합하여 상기 제1 물질의 분말을 피복하는 단계;
 ii) 상기 i)단계의 혼합물을 건조시키는 단계;
 iii) 상기 ii)단계의 건조된 혼합물을 하소하여 상기 제1 물질로 이루어진 코어 위에 제2 물질로 이루어진 셸층을 형성시키는 단계;
 그리고
 iv) 상기 iii)단계에서 얻은 소결 전구체 분말을 소결하는 단계를 포함하는, 코어-셸 미세구조를 가지는 유전물질용 소결물질 제조 방법.
- [청구항 18] 제17항에 있어서, 상기 제1 물질이 Li와 Ti가 도핑된 NiO, Li와 Al이 도핑된 NiO, CuO, 페롭스카이트(Perovskite) 구조의 $ACu_3Ti_4O_{12}$, 그리고 $RE_{2-y}A'_yNiO_4$ 로 이루어진 군에서 선택되는 것임을 특징으로 하고, 상기 A는 Ca, Sr, $Ca_{1-x}Sr_x$, $Sr_{1-x}Ba_x$, $Ca_{1-x}Ba_x$, $Sc_{2/3}$, $Y_{2/3}$

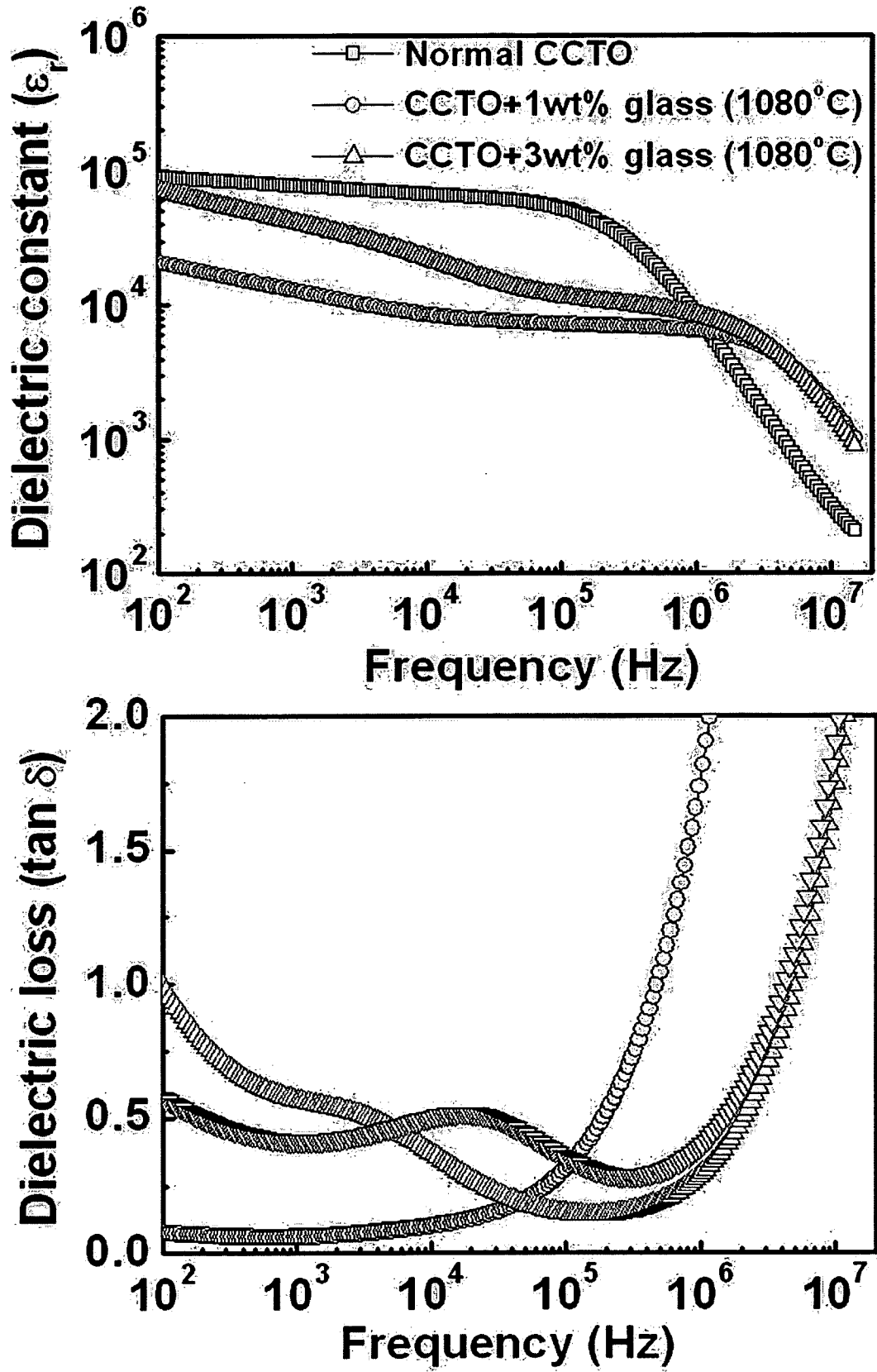
- , $\text{La}_{2/3}$, $\text{Ce}_{2/3}$, $\text{Pr}_{2/3}$, $\text{Nd}_{2/3}$, $\text{Pm}_{2/3}$, $\text{Sm}_{2/3}$, $\text{Eu}_{2/3}$, $\text{Gd}_{2/3}$, $\text{Tb}_{2/3}$, $\text{Dy}_{2/3}$, $\text{Ho}_{2/3}$, $\text{Er}_{2/3}$, $\text{Tm}_{2/3}$, $\text{Yb}_{2/3}$, $\text{Lu}_{2/3}$, $\text{Na}_{1/2}\text{La}_{1/2}$, $\text{Na}_{1/2}\text{Sm}_{1/2}$, $\text{Na}_{1/2}\text{Gd}_{1/2}$, $\text{Na}_{1/2}\text{Dy}_{1/2}$, $\text{Na}_{1/2}\text{Yb}_{1/2}$, $\text{Na}_{1/2}\text{Y}_{1/2}$ 또는 $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}$ 이며, $0 < x < 1$ 이고, 상기 RE는 La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd 또는 Ce이며, 상기 A'은 Ca, Sr 또는 Ba이고, $0 < y < 2$ 인 것인, 코어-셸 미세구조를 가지는 유전물질용 소결물질 제조 방법.
- [청구항 19] 제17항에 있어서, 상기 셸층이 $\text{A}'\text{TiO}_3$ 인 경우에는 상기 피복 조성물이 $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{Mg}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$, $\text{Ca}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$, $\text{Sr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ 및 $\text{Ba}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ 로 이루어진 군에서 선택되는 하나 또는 두 개, 그리고 티타늄 이소프로폭사이드의 혼합물인 것임을 특징으로 하고, 상기 A'은 Mg, Ca, Sr, Ba, $\text{Mg}_{1-x}\text{Ca}_x$, $\text{Mg}_{1-x}\text{Sr}_x$, $\text{Mg}_{1-x}\text{Ba}_x$, $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x$, $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x$ 또는 $\text{Ca}_{1-x}\text{Ba}_x$ 이고, $0 < x < 1$ 인 것인, 코어-셸 미세구조를 가지는 유전물질용 소결물질 제조 방법.
- [청구항 20] 제17항에 있어서, 상기 셸층이 TiO_2 를 제외한 단일금속산화물인 경우에는 상기 피복 조성물이 $\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$, $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, HfCl_4 및 $\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 로 이루어진 군에서 선택되는 하나 및 에탄올의 혼합물인 것임을 특징으로 하는 코어-셸 미세구조를 가지는 유전물질용 소결물질 제조 방법.
- [청구항 21] 제17항에 있어서, 상기 셸층이 TiO_2 인 경우에는 상기 피복 조성물이 티타늄 이소프로폭사이드 및 에탄올의 혼합물인 것임을 특징으로 하는 코어-셸 미세구조를 가지는 유전물질용 소결물질 제조 방법.
- [청구항 22] 제17항에 있어서, 상기 iv) 단계가 상기 소결 전구체 분말과 소결조제의 혼합물을 소결하는 것임을 특징으로 하는 코어-셸 미세구조를 가지는 유전물질용 소결물질 제조 방법.
- [청구항 23] 제22항에 있어서, 상기 소결조제가 유리인 것임을 특징으로 하는 코어-셸 미세구조를 가지는 유전물질용 소결물질 제조 방법.
- [청구항 24] 제23항에 있어서, 상기 유리가 $\text{BaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 인 것임을 특징으로 하는 코어-셸 미세구조를 가지는 유전물질용 소결물질 제조 방법.
- [청구항 25] 제17항에 있어서, 상기 ii) 단계의 건조 단계가 상기 i) 단계의 혼합물을 80°C 내지 100°C 로 가열함으로써 수행되는 것임을 특징으로 하는 코어-셸 미세구조를 가지는 유전물질용 소결물질 제조 방법.
- [청구항 26] 제17항에 있어서, 상기 ii) 단계의 건조 단계가 분무건조에 의하여 수행되는 것임을 특징으로 하는 코어-셸 미세구조를 가지는 유전물질용 소결물질 제조 방법.
- [청구항 27] 제17항에 있어서, 상기 iii) 단계의 하소 온도가 $1,000^\circ\text{C}$ 내지 $1,150^\circ\text{C}$ 인 것임을 특징으로 하는 코어-셸 미세구조를 가지는

[청구항 28]

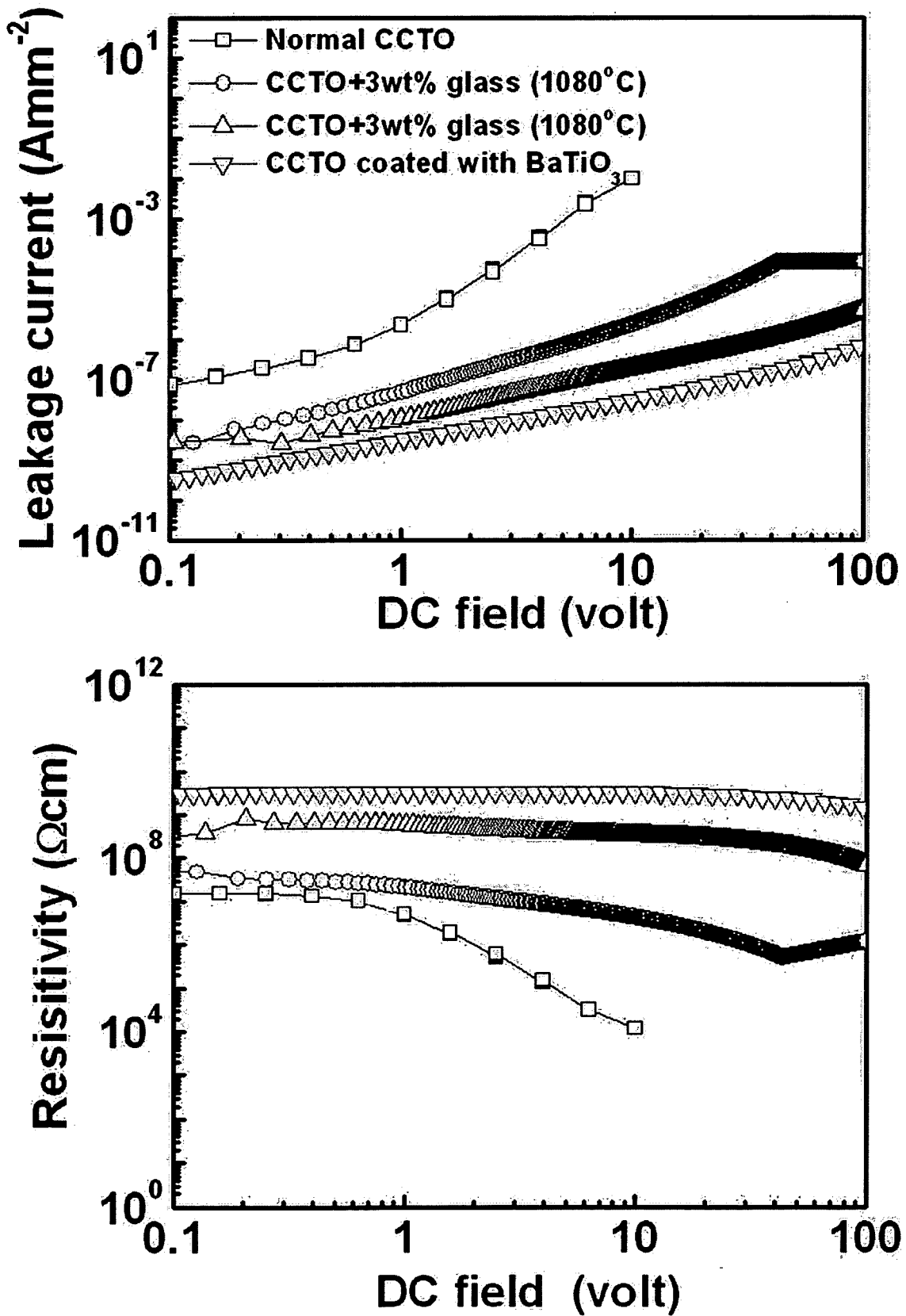
유전물질용 소결물질 제조 방법.

제17항에 있어서, 상기 iv)단계의 소결 온도가 900°C 내지 1,200°C인 것임을 특징으로 하는 코어-셸 미세구조를 가지는 유전물질용 소결물질 제조 방법.

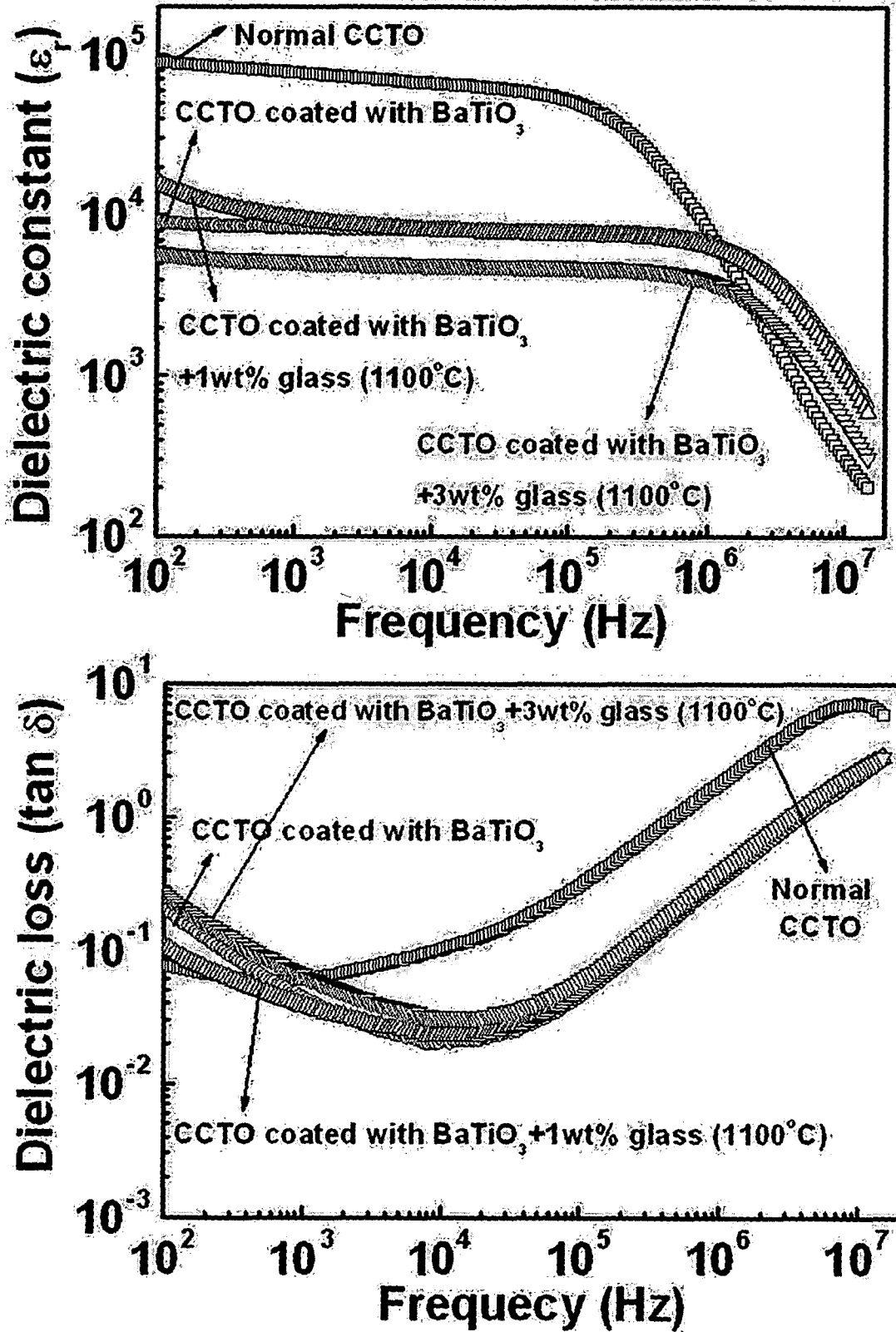
[Fig. 1]



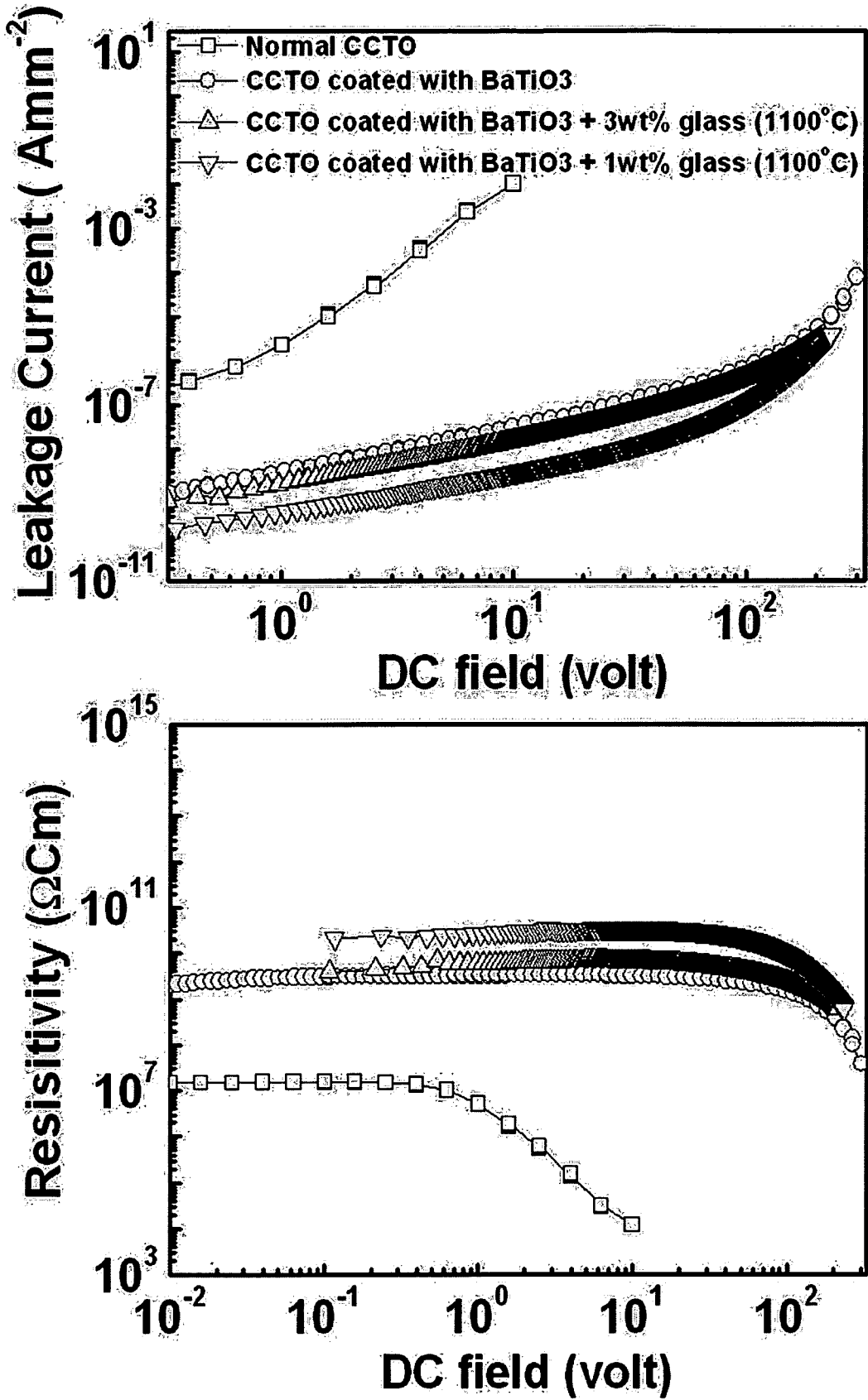
[Fig. 2]



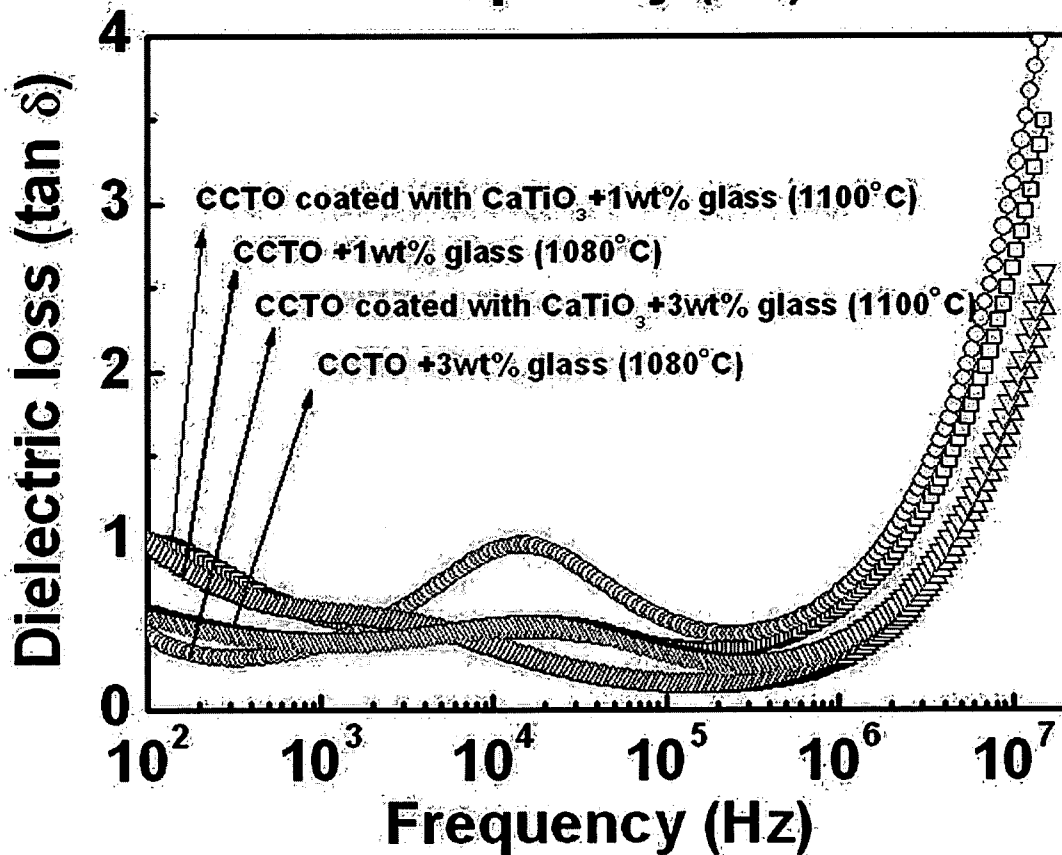
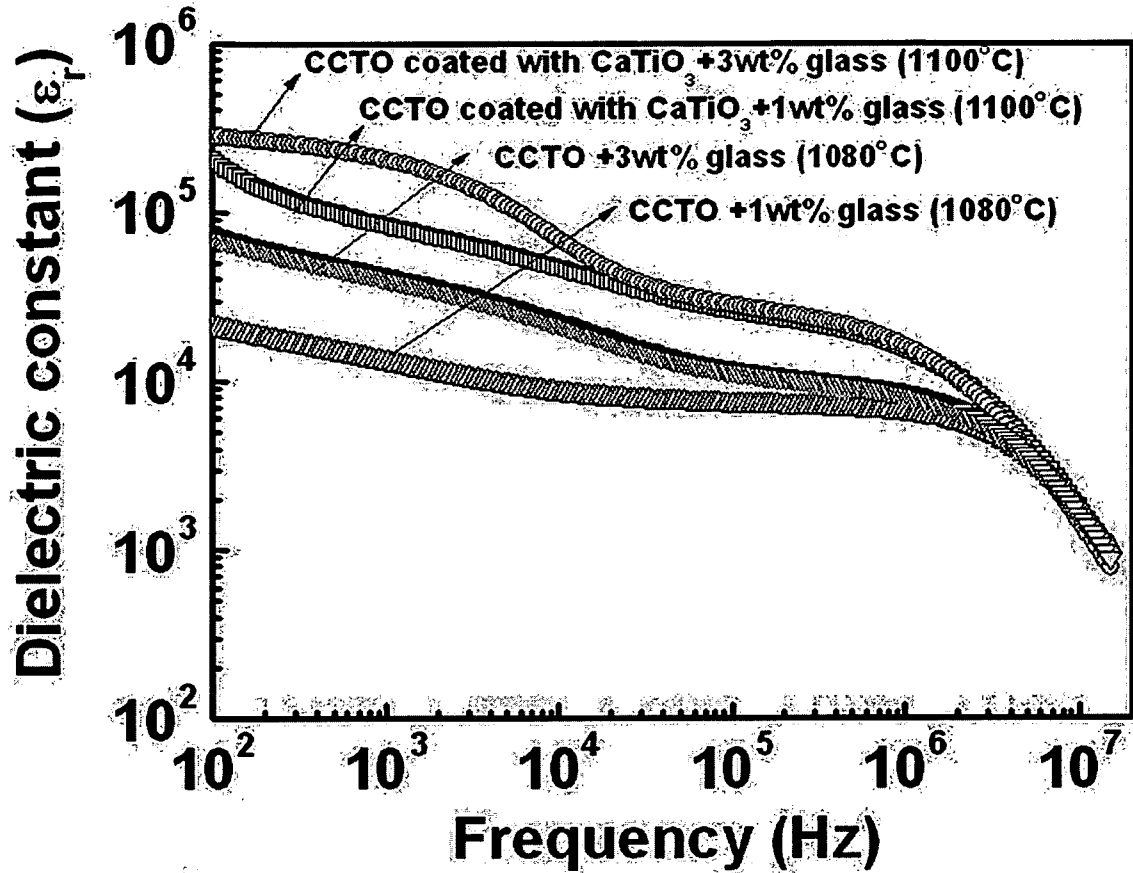
[Fig. 3]



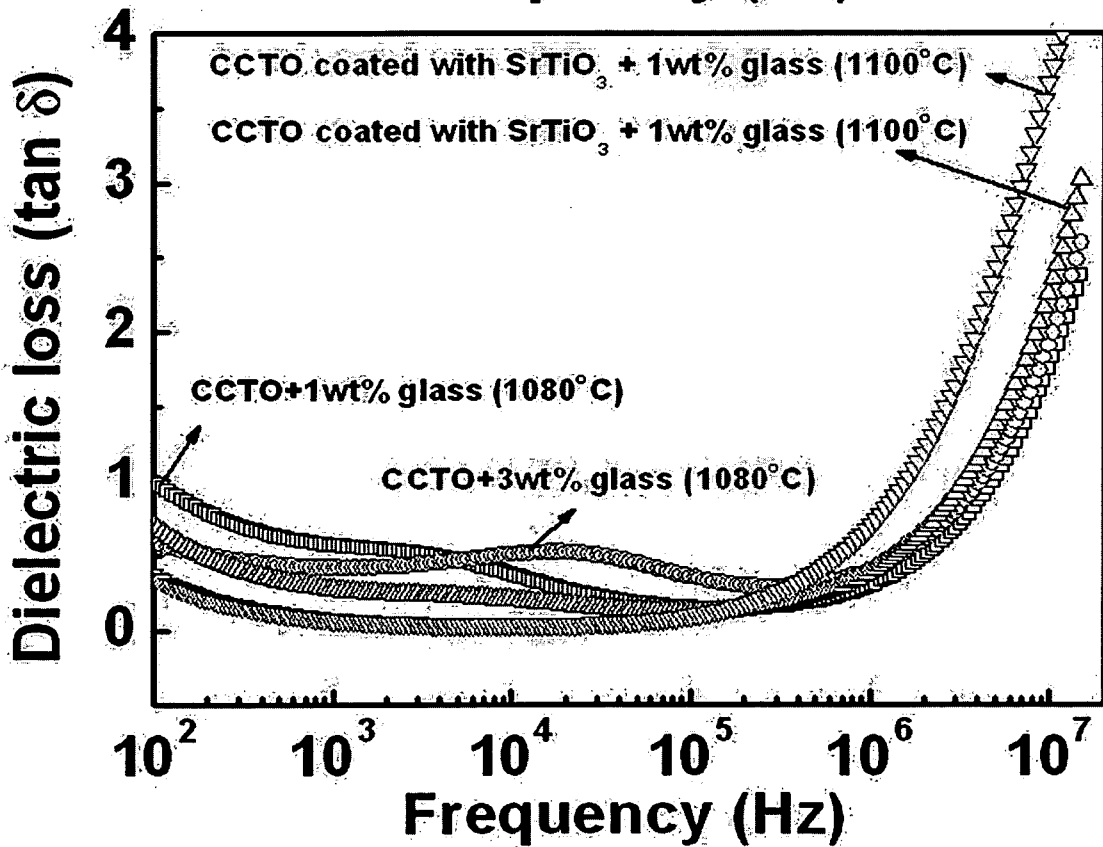
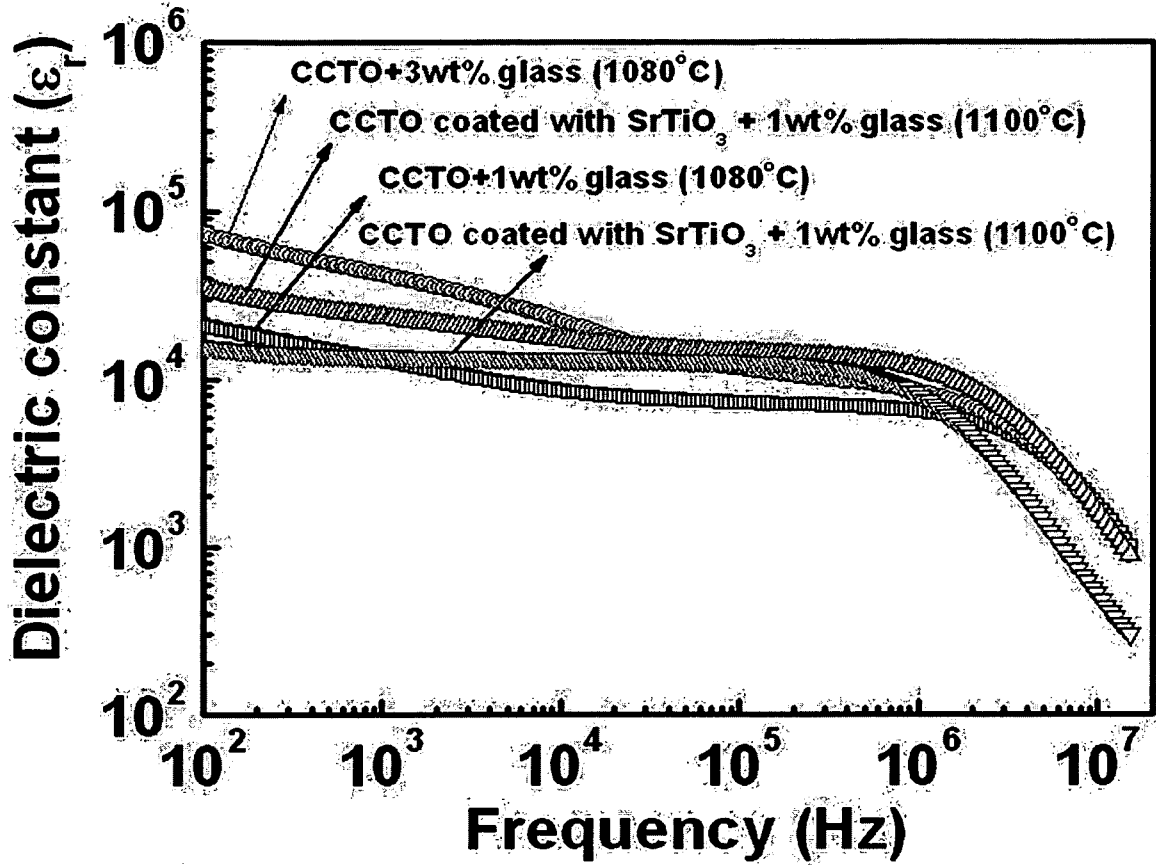
[Fig. 4]



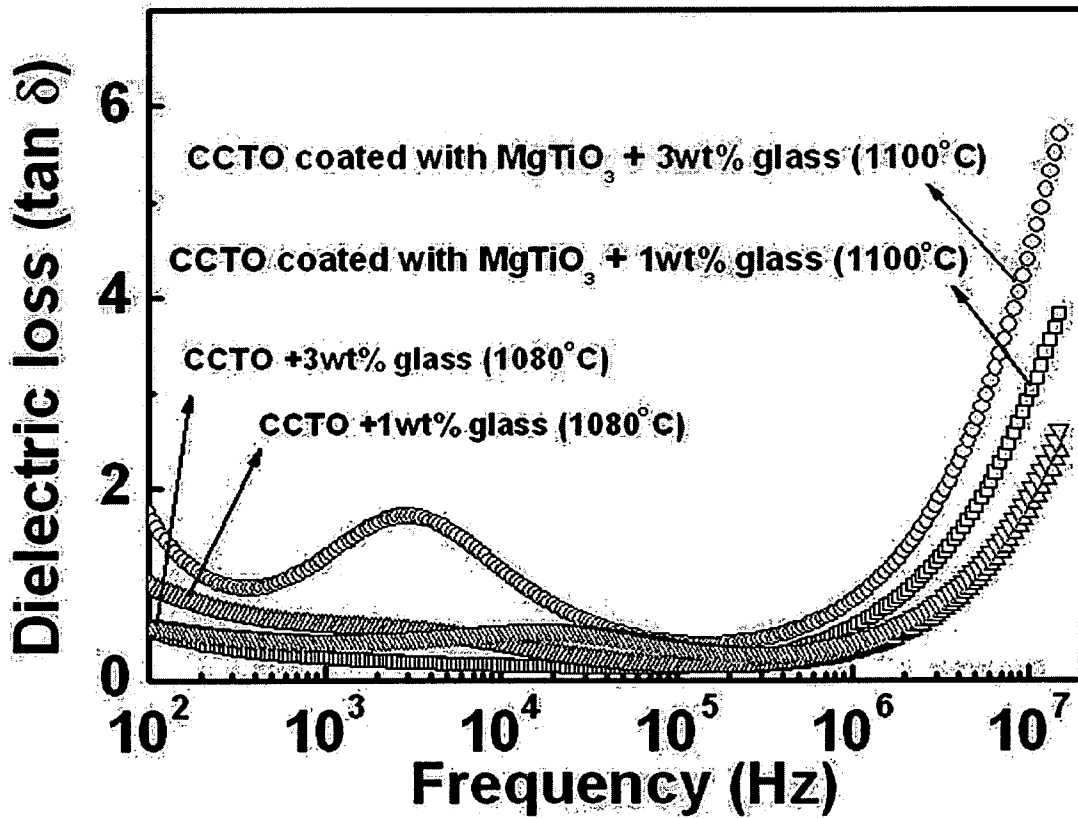
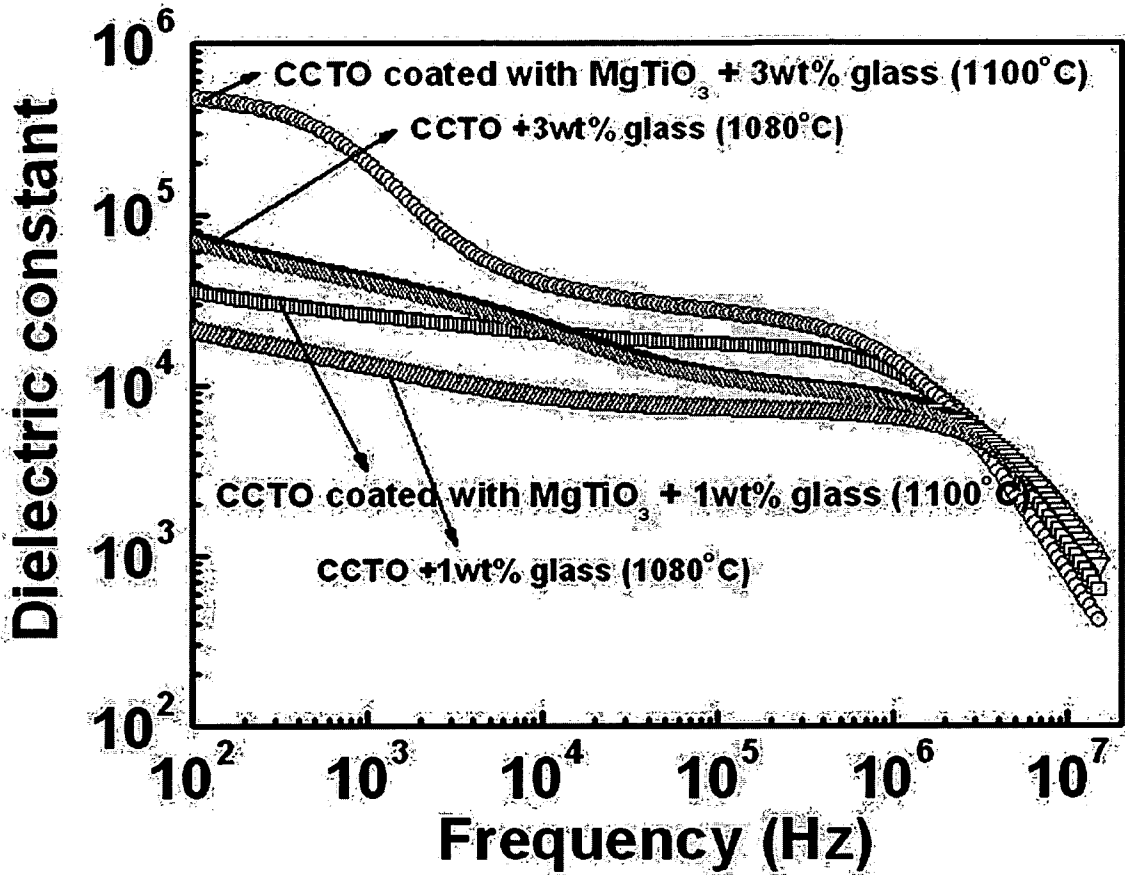
[Fig. 5]



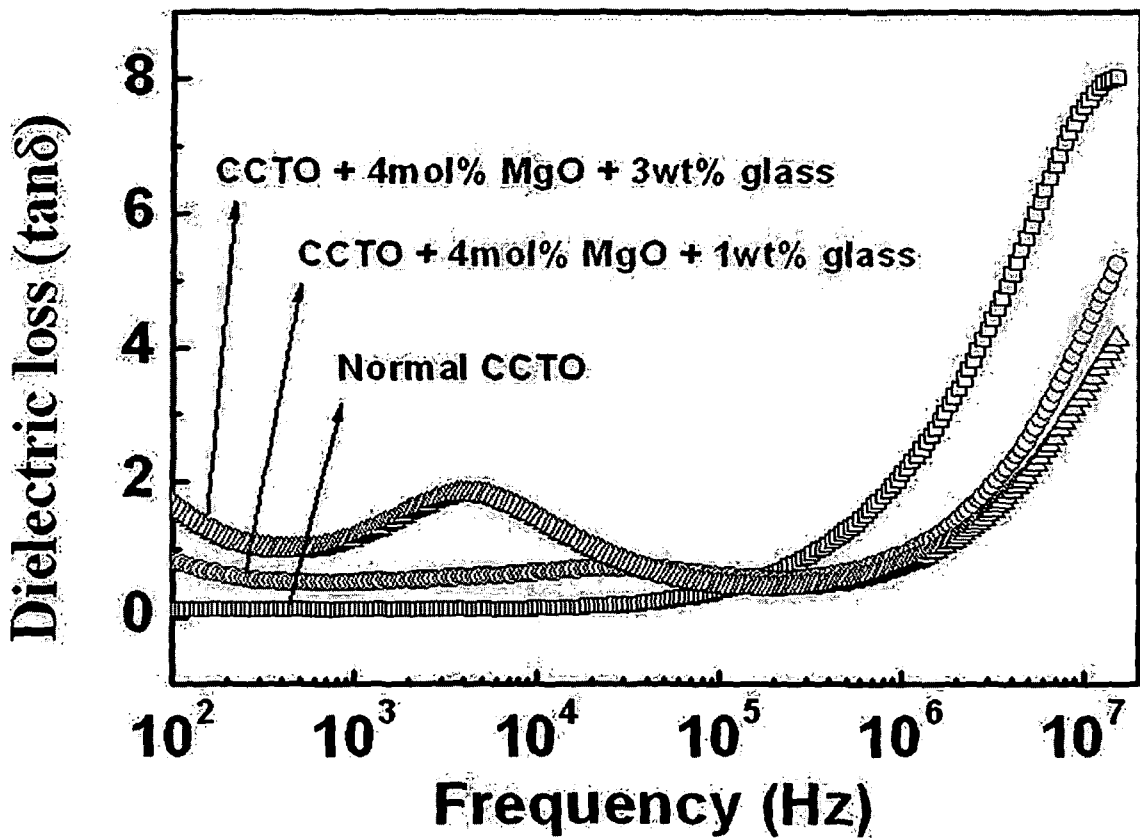
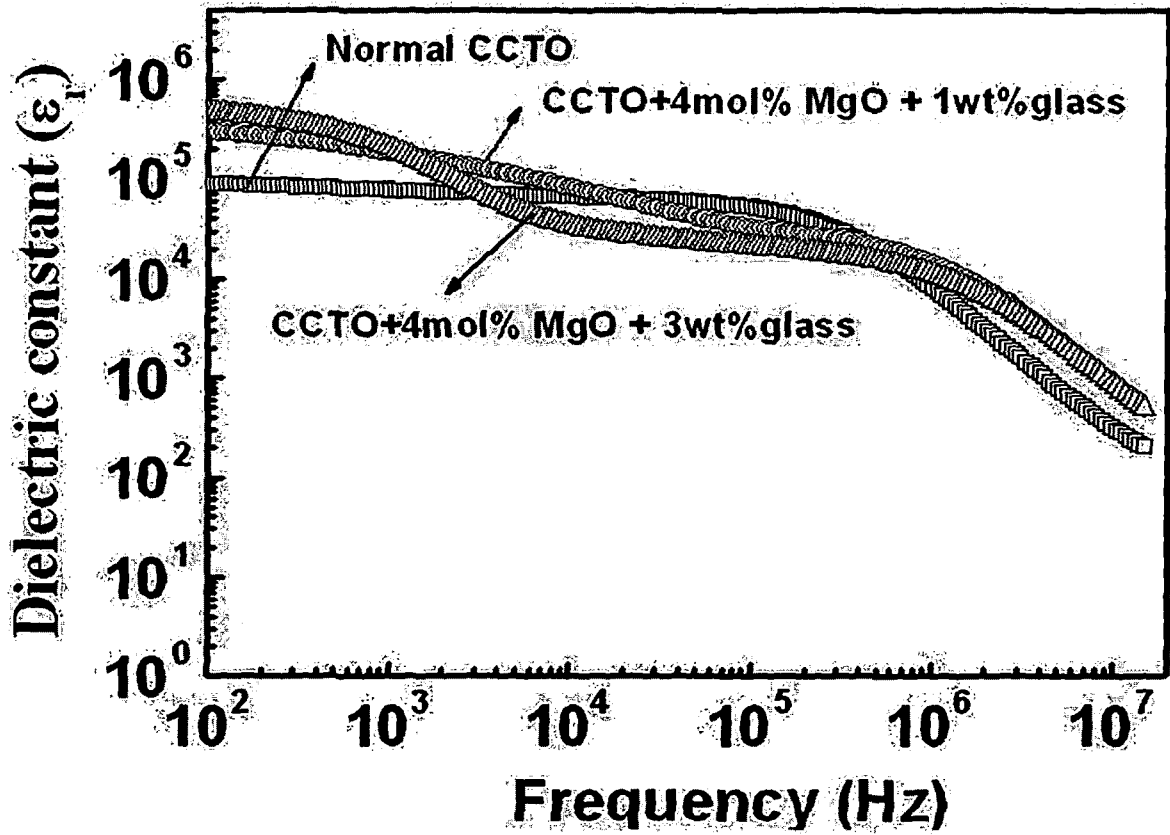
[Fig. 6]



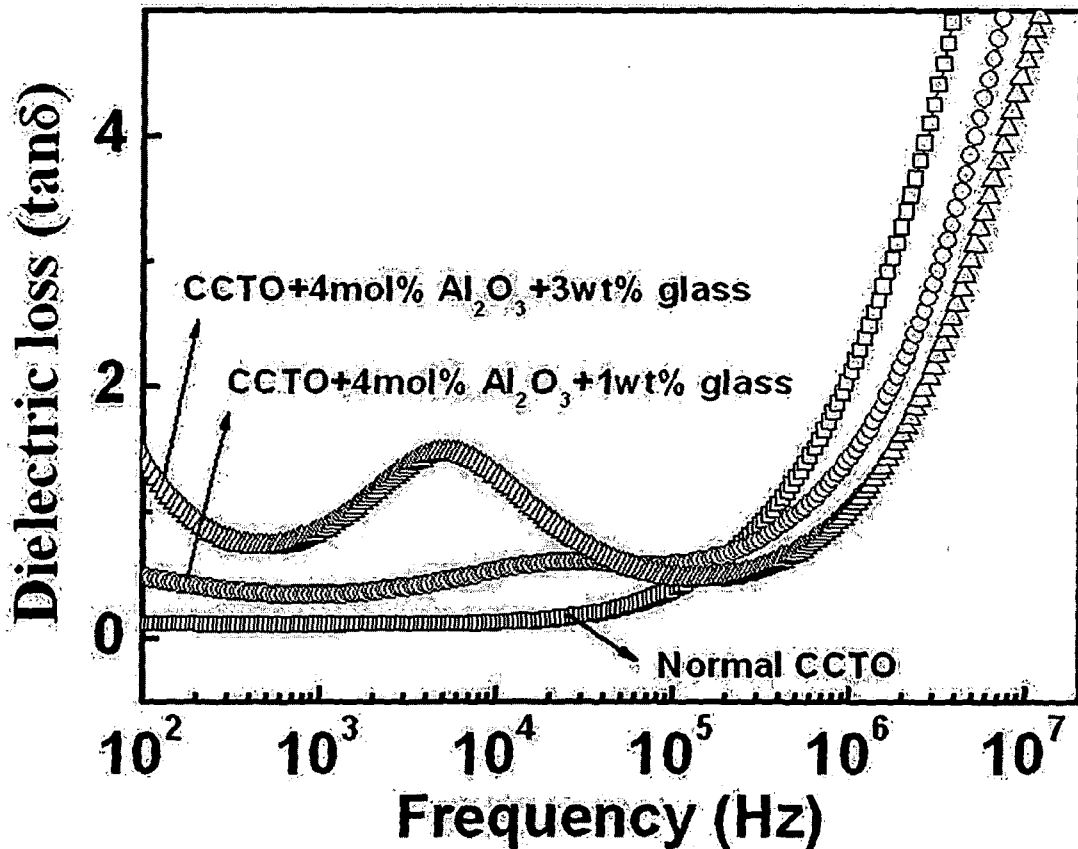
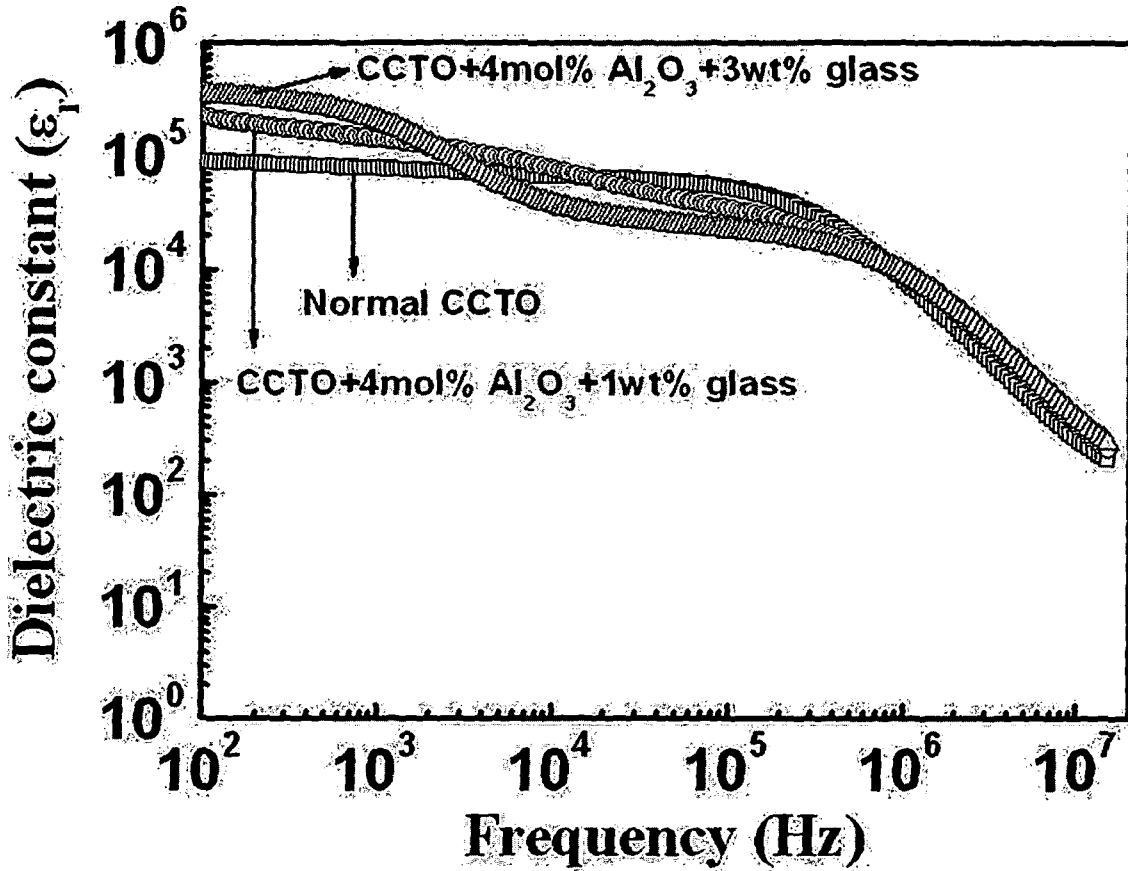
[Fig. 7]



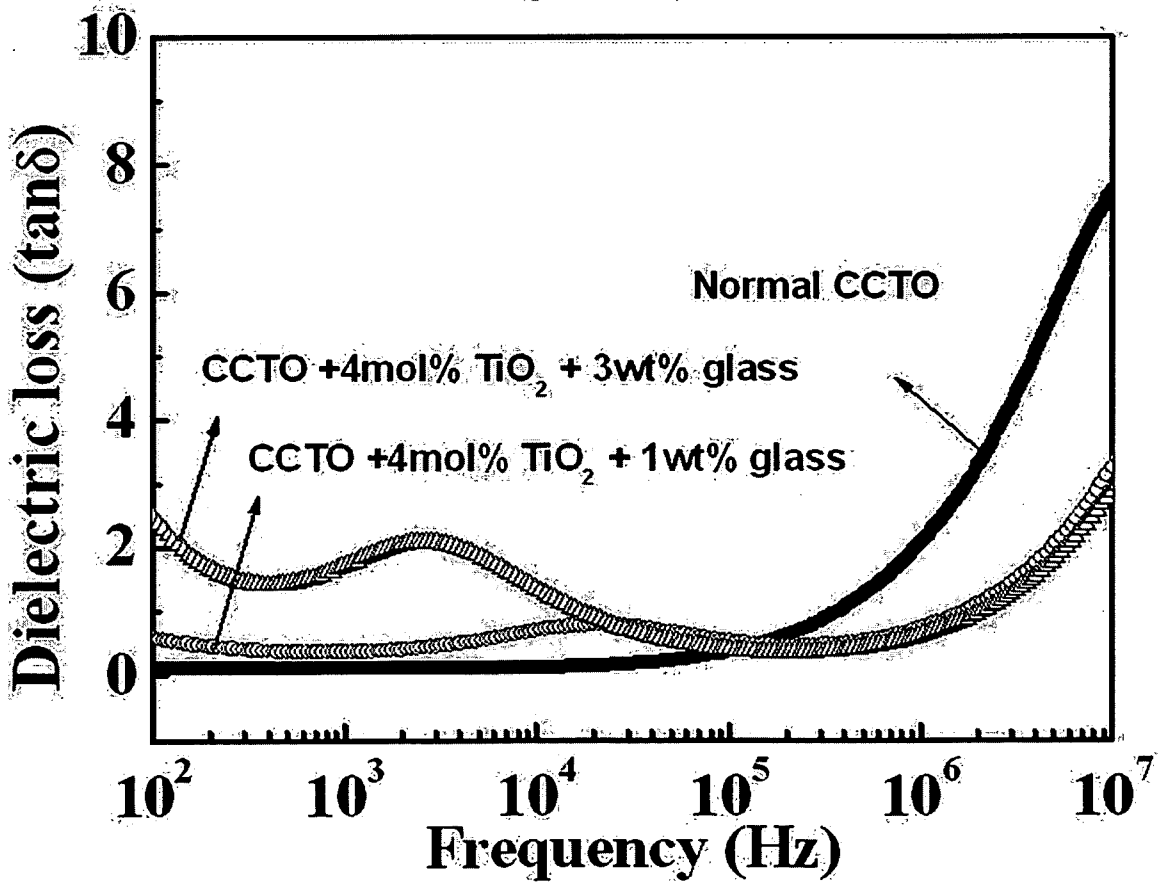
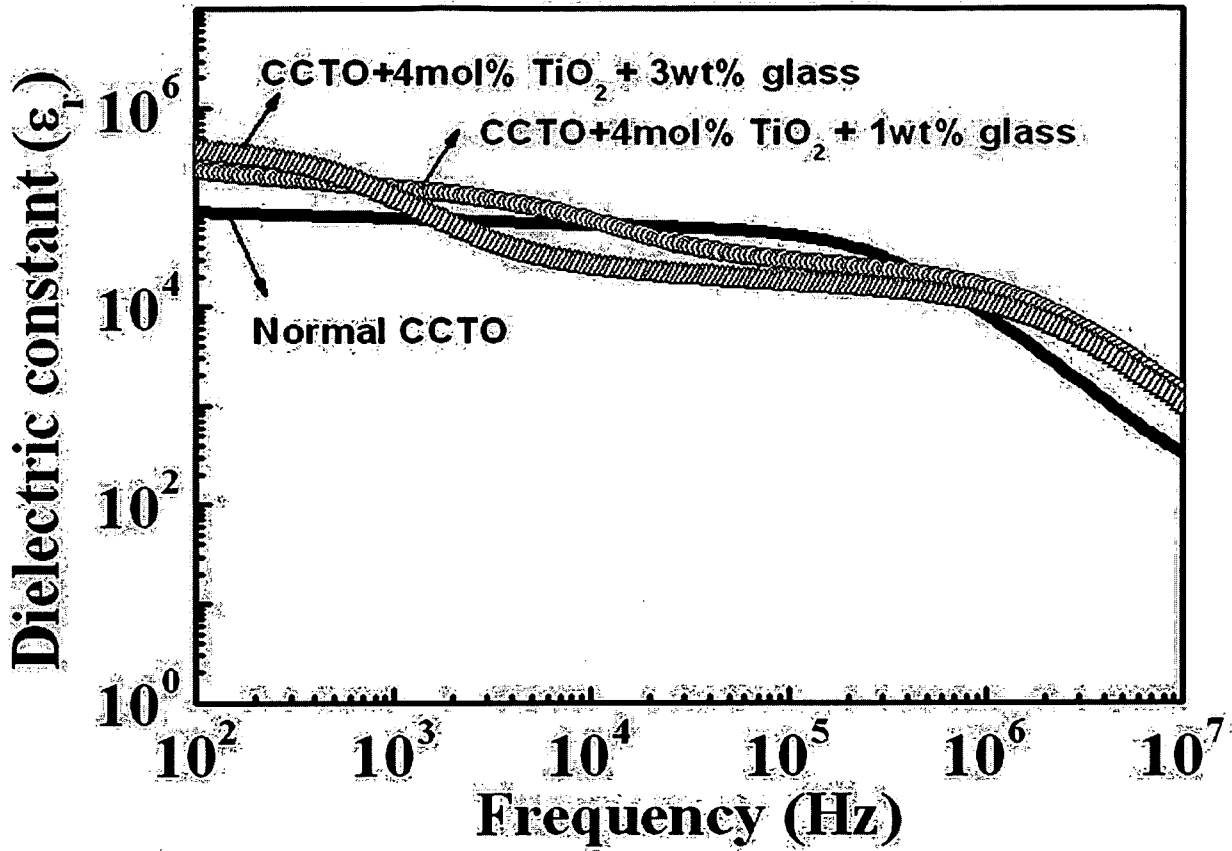
[Fig. 8]



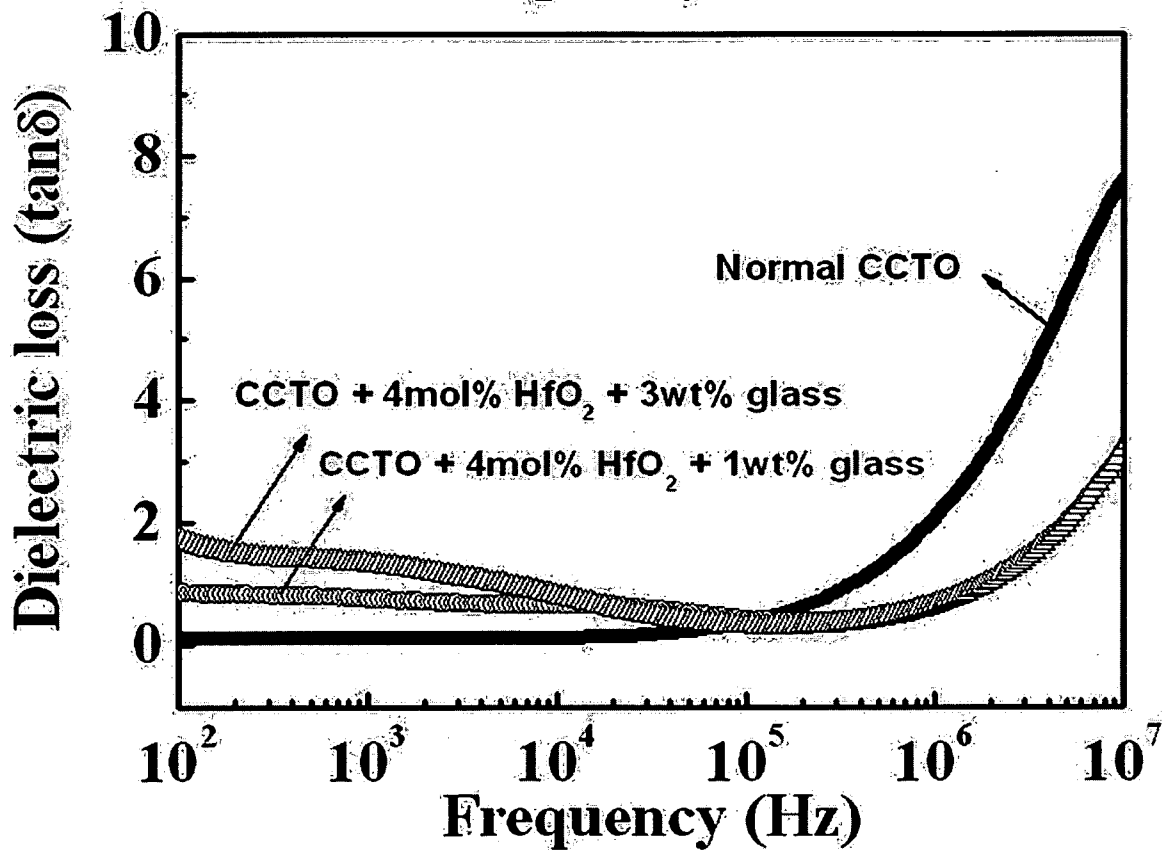
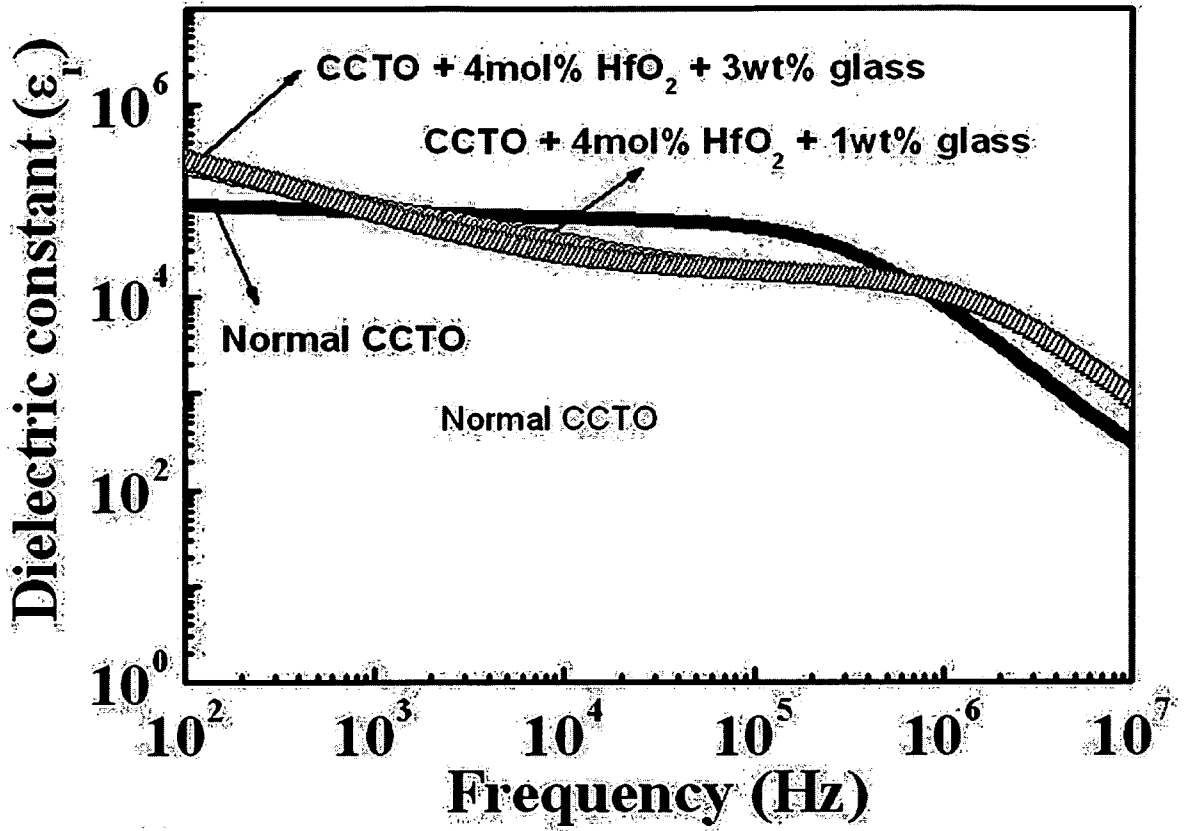
[Fig. 9]



[Fig. 10]

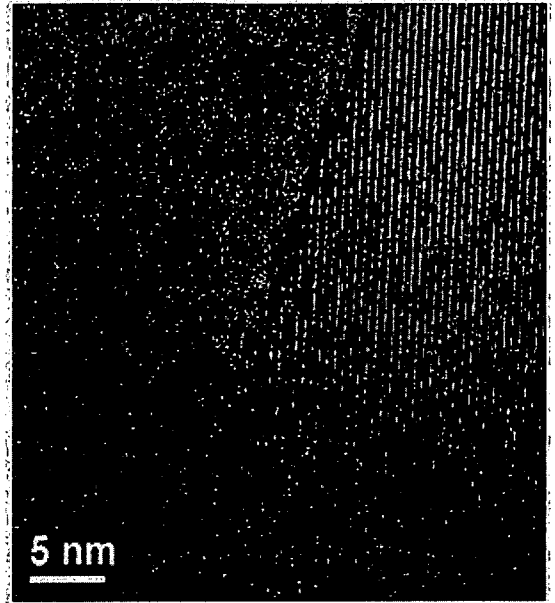
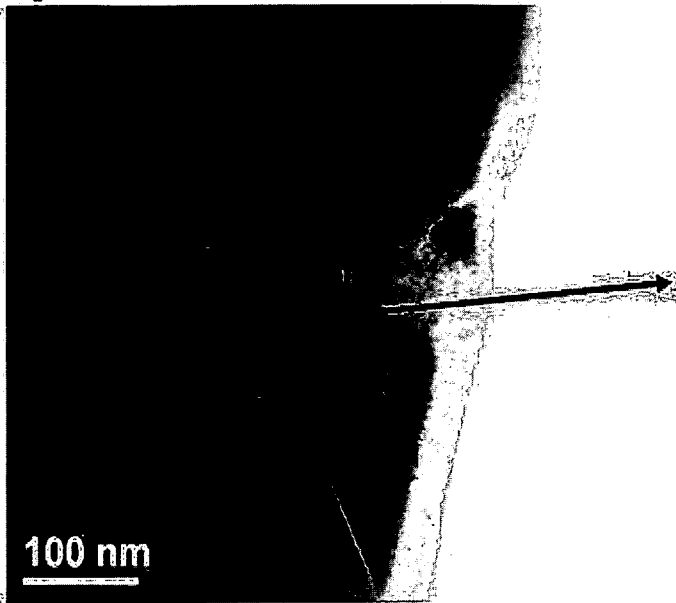


[Fig. 11]



[Fig. 12]

(a)



(b)

