(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0081259
(43) 공개일자 2022년06월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01G 23/00 (2006.01) *C30B 29/32* (2006.01)
C30B 7/10 (2006.01) *H01G 4/12* (2006.01)
H01G 4/30 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C01G 23/006 (2013.01)
C01G 23/001 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2021-0127599
(22) 출원일자 2021년09월28일
심사청구일자 2021년09월28일
(30) 우선권주장
1020200169375 2020년12월07일 대한민국(KR)

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
(72) 발명자
김동완
서울특별시 서초구 서초중앙로24길 43 유원서초아파트 102동 608호
김재찬
서울특별시 성북구 개운사길 66 리벨라 307호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
최훈식

전체 청구항 수 : 총 34 항

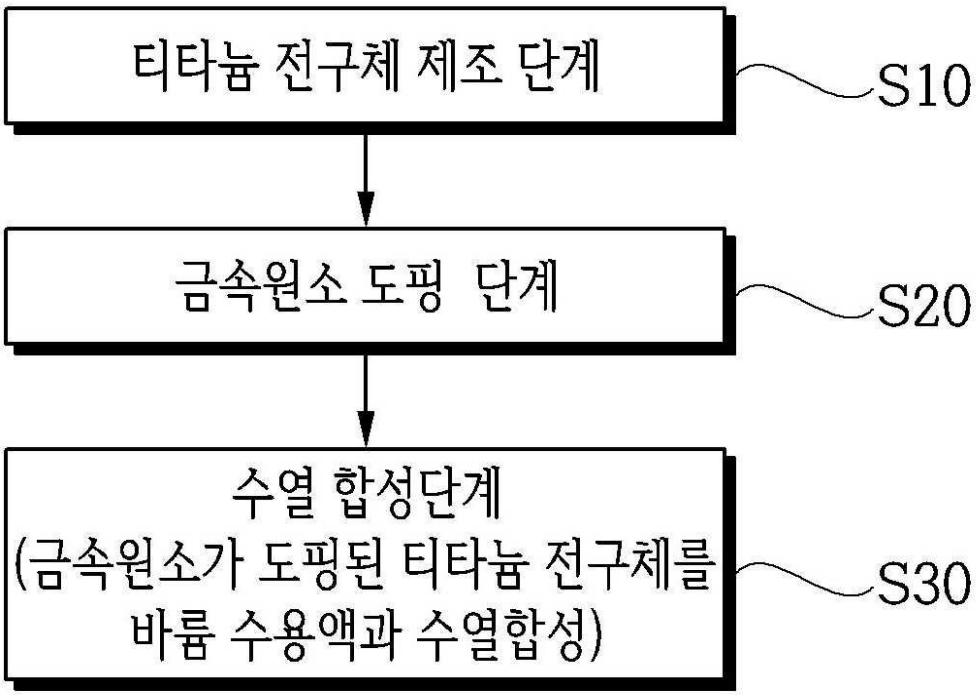
(54) 발명의 명칭 **금속원소가 도핑된 티탄산바륨 수열합성방법과 이를 이용한 적층형 세라믹 커패시터용 티탄산바륨 나노막대 및 그 제조방법, 적층형 세라믹 커패시터**

(57) 요 약

본 발명은 금속원소가 도핑된 티탄산바륨 수열합성방법과 적층형 세라믹 커패시터용 티탄산바륨 나노막대 및 그 제조방법, 적층형 세라믹 커패시터에 관한 것으로서, 금속원소가 도핑된 $3(TiO_2)\cdot H_2O$ 전구체를 기반으로 바륨화합물과 수열합성하는 방법을 제안하며, 이러한 수열합성방법을 이용하여 적층형 세라믹 커패시터용 티탄산바륨

(뒷면에 계속)

대 표 도 - 도2



나노막대를 제조하고, 이렇게 제조된 티탄산바륨 나노막대를 적층형 세라믹 커패시터의 유전체 소재로 적용하는 것을 특징으로 한다.

본 발명에 따르면, $3(TiO_2)\cdot H_2O$ 전구체를 기반으로 하고 금속원소를 도핑하는 수열합성공정을 통해 입자크기나 형상 및 결정화도 등을 제어할 수 있고, 추가적인 소성이나 분쇄 등의 과정 없이 단일상의 티탄산바륨 나노막대를 제조할 수 있으며, 이를 통해 X7R급 또는 X8R급 적층형 세라믹 커패시터에 적용하여 온도 특성에 따른 안정적인 구동을 가능하게 하는 등 신뢰성을 확보할 수 있고 우수한 특성을 발휘하는 전장용 MLCC 제조를 가능하게 할 뿐만 아니라 생산단가를 낮추면서도 양산성을 높일 수 있는 장점을 제공할 수 있다.

(52) CPC특허분류
C30B 29/32 (2013.01)
C30B 7/10 (2013.01)
H01G 4/1227 (2013.01)
H01G 4/30 (2013.01)
C01P 2002/52 (2013.01)
C01P 2004/16 (2013.01)

(72) 발명자
최창훈
서울특별시 성북구 고려대로 110-15, 202호 (안암동5가, 보광빌라)
박종철
서울특별시 중구 난계로 163 올리브1 1206호
김웅주
서울특별시 성북구 고려대로11길 57-2, 301호 (안암동1가)
박정빈
서울특별시 성북구 보문로18길 41, 2층 201호 (안암동3가)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1345321141
과제번호	2020R1A6A1A03045059
부처명	교육부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	이공분야 대학중점연구소지원사업
연구과제명	인간중심 스마트 SOS (Shelter of Sustainability) 인프라구축 및 최적화 연구
기 여 율	1/1
과제수행기관명	고려대학교
연구기간	2020.06.01 ~ 2029.05.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

금속원소가 도핑된 $3(TiO_2)\cdot H_2O$ 전구체를 $Ba(OH)_2\cdot 8H_2O$ 수용액과 수열합성하여 금속원소가 도핑된 티탄산바륨을 얻어내는 것을 특징으로 하는 금속원소가 도핑된 티탄산바륨 수열합성방법.

청구항 2

(A) $3(TiO_2)\cdot H_2O$ 전구체를 제조하는 단계;

(B) 상기 $3(TiO_2)\cdot H_2O$ 전구체에 금속원소를 투입하여 금속원소가 도핑된 $3(TiO_2)\cdot H_2O$ 전구체를 합성하는 단계;

(C) 상기 금속원소가 도핑된 $3(TiO_2)\cdot H_2O$ 전구체를 $Ba(OH)_2\cdot 8H_2O$ 수용액과 수열합성하여 티탄산바륨을 얻어내는 단계; 로 이루어지는 것을 특징으로 하는 금속원소가 도핑된 티탄산바륨 수열합성방법,

청구항 3

제 1항 또는 제 2항에 있어서,

상기 금속원소는,

Mn, Fe, Ni, Co, Mg, Sn, Ge, Si, Bi, Pb, Ca, Cu, Zn, Nb, Al, V, Eu, Y, Dy, Gd, La 중에서 적어도 1종 이상이 사용되는 것을 특징으로 하는 금속원소가 도핑된 티탄산바륨 수열합성방법,

청구항 4

제 1항 또는 제 2항에 있어서,

상기 금속원소는,

0.5몰% 내지 60몰%의 범위 내에서 첨가되는 것을 특징으로 하는 금속원소가 도핑된 티탄산바륨 수열합성방법.

청구항 5

제 1항 또는 제 2항에 있어서,

상기 수열합성에 의해 얻어진 티탄산바륨은 $[Ba_{1-x}M'_xTi_{1-y}M''_yO_3]$의 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 금속원소가 도핑된 티탄산바륨 수열합성방법,

청구항 6

제 5항에 있어서,

상기 $[Ba_{1-x}M'_xTi_{1-y}M''_yO_3]$의 구조 중에서,

M'는 Ca이고, M''는 Mn, Mg, Si 중에서 어느 1종인 것을 특징으로 하는 금속원소가 도핑된 티탄산바륨 수열합성방법,

청구항 7

제 6항에 있어서,

Mn 함량이 2몰% 이내이고, Mg 함량이 0.6몰% 이내이고, Si 함량이 1몰% 이내이며, Ca 함량이 50몰% 이내인 것을 특징으로 하는 금속원소가 도핑된 티탄산바륨 수열합성방법,

청구항 8

제 6항에 있어서,

상기 $[Ba_{1-x}M'_xTi_{1-y}M''_yO_3]$의 구조 중에서,

M' 또는 M"의 자리에 위치하여 Fe, Ni, Co, Sn, Ge, Bi, Pb, Cu, Zn, Nb, Al, V, Eu, Y, Dy, Gd, La 중에서 적어도 1종 이상이 대체되거나 추가 합성되는 것을 특징으로 하는 금속원소가 도핑된 티탄산바륨 수열합성방법.

청구항 9

제 2항에 있어서,

상기 (A)단계는,

(a) TiO_2 원료를 NaOH 용매에 용해시킨 후 1시간 동안 교반 및 초음파 분산시키는 과정;

(b) 상기 (a)과정을 통해 얻어진 용액을 수열합성 반응기에 넣고 160℃ 내지 200℃에서 24시간 내지 48시간 동안 반응시키는 과정;

(c) 상기 (b)과정을 통해 얻어진 용액을 탈염수로 세척 후 HCl 용액에서 이온교환시키는 과정;

(d) 상기 (c)과정을 통해 얻어진 용액을 탈염수로 세척 후 원심분리기를 이용하여 $3(TiO_2)\cdot H_2O$ 전구체를 얻어내는 과정; 을 포함하는 것을 특징으로 하는 금속원소가 도핑된 티탄산바륨 수열합성방법.

청구항 10

제 9항에 있어서,

상기 (B)단계는,

(1) 금속원소를 포함하는 첨가제를 탈염수에 용해시키는 과정;

(2) 상기 (A)단계를 통해 얻어진 $3(TiO_2)\cdot H_2O$ 전구체를 상기 (1)과정에서 얻어진 용액에 10시간 내지 16시간 동안 담궈 금속원소가 도핑된 $3(TiO_2)\cdot H_2O$ 전구체를 합성하는 과정;

(3) 상기 (2)과정을 통해 얻어진 용액을 탈염수로 세척한 후 동결건조시켜 분말화하는 과정; 을 포함하는 것을 특징으로 하는 금속원소가 도핑된 티탄산바륨 수열합성방법.

청구항 11

제 10항에 있어서,

상기 첨가제는 $Mg(CH_3COO)_2$, $Mn(NO_3)_2$, $Zn(NO_3)_2$ 중에서 선택된 1종인 것을 특징으로 하는 금속원소가 도핑된 티탄산바륨 수열합성방법.

청구항 12

제 9항에 있어서,

상기 (B)단계는,

(1) 에틸실리케이트(Tetraethyl orthosilicate) 용액과 탈염수를 혼합하여 혼합용액을 제조한 후, 상기 혼합용액에 Fe, Ni, Co, Sn, Ge, Si, Bi, Pb, Ca, Cu, Nb, Al, V, Eu, Y, Dy, Gd, La 중에서 적어도 1종 이상을 용해시키는 과정;

(2) 상기 (A)단계를 통해 얻어진 $3(TiO_2)\cdot H_2O$ 전구체를 상기 (1)과정에서 얻어진 용액에 10시간 내지 16시간 동안 담궈 금속원소가 도핑된 $3(TiO_2)\cdot H_2O$ 전구체를 합성하는 과정;

(3) 상기 (2)과정을 통해 얻어진 용액을 탈염수 또는 에탄올로 세척한 후, 동결건조시켜 분말화하는 과정; 을 포함하는 것을 특징으로 하는 금속원소가 도핑된 티탄산바륨 수열합성방법.

청구항 13

제 10항 또는 제 12항에 있어서,

상기 (C)단계는,

① $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$를 탈염수에 용해시키는 과정;

② 상기 (B)단계를 통해 얻어진 금속원소가 도핑된 $3(TiO_2) \cdot H_2O$ 전구체 분말을 상기 ①과정을 통해 얻어진 $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ 수용액에 넣고 20분 내지 40분 동안 교반 및 초음파 분산시키는 과정;

③ 상기 ②과정을 통해 얻어진 용액을 수열합성 반응기에 넣고 100℃ 내지250℃에서 1시간 내지 5시간 동안 반응시켜 티탄산바륨 결정을 갖는 수용액을 얻어내는 과정;

④ 상기 ③과정을 통해 얻어진 티탄산바륨 결정을 갖는 수용액을 HCl 용액으로 세척한 다음 탈염수로 추가 세척한 후, 80℃ 내지 100℃에서 건조시키는 과정; 을 포함하는 것을 특징으로 하는 금속원소가 도핑된 티탄산바륨 수열합성방법.

청구항 14

제 13항에 있어서,

상기 ②과정에 있어 상호 반응하는 바륨(Ba)과 티타늄(Ti)의 몰비(Ba/Ti)는 1.0 ~ 2.0인 것을 특징으로 하는 금속원소가 도핑된 티탄산바륨 수열합성방법.

청구항 15

청구항 1 내지 청구항 14 중 어느 한 항에 의한 금속원소가 도핑된 티탄산바륨 수열합성방법에 의해 얻어진 것을 특징으로 하는 적층형 세라믹 커패시터용 티탄산바륨 나노막대.

청구항 16

티탄산바륨 화합물;

상기 티탄산바륨 화합물에 도핑된 금속원소; 를 포함하는 것을 특징으로 하는 적층형 세라믹 커패시터용 티탄산바륨 나노막대.

청구항 17

제 16항에 있어서,

상기 금속원소는,

Mn, Fe, Ni, Co, Mg, Sn, Ge, Si, Bi, Pb, Ca, Cu, Zn, Nb, Al, V, Eu, Y, Dy, Gd, La 중에서 적어도 1종 이상인 것을 특징으로 하는 적층형 세라믹 커패시터용 티탄산바륨 나노막대.

청구항 18

제 16항에 있어서,

상기 티탄산바륨 나노막대는,

결정입자 또는 양자점인 것을 특징으로 하는 적층형 세라믹 커패시터용 티탄산바륨 나노막대.

청구항 19

제 16항에 있어서,

상기 티탄산바륨 나노막대는,

평균 길이가 2㎛ 내지 10㎛이고, 평균 직경이 100nm 내지 500nm인 것을 특징으로 하는 적층형 세라믹 커패시터용 티탄산바륨 나노막대.

청구항 20

제 16항에 있어서,

상기 티탄산바륨 나노막대는,

$[Ba_{1-x}M'_xTi_{1-y}M''_yO_3]$의 구조로 이루어지는 것을 특징으로 하는 적층형 세라믹 커패시터용 티탄산바륨 나노막대.

청구항 21

제 20항에 있어서,

상기 $[Ba_{1-x}M'_xTi_{1-y}M''_yO_3]$의 구조 중에서,

M'는 Ca이고, M"는 Mn, Mg, Si 중에서 어느 1종인 것을 특징으로 하는 적층형 세라믹 커패시터용 티탄산바륨 나노막대.

청구항 22

제 21항에 있어서,

Mn 함량이 2몰% 이내이고, Mg 함량이 0.6몰% 이내이고, Si 함량이 1몰% 이내이며, Ca 함량이 50몰% 이내인 것을 특징으로 하는 적층형 세라믹 커패시터용 티탄산바륨 나노막대.

청구항 23

제 21항에 있어서,

상기 $[Ba_{1-x}M'_xTi_{1-y}M''_yO_3]$의 구조 중에서,

M' 또는 M"의 자리에 위치하여 Fe, Ni, Co, Sn, Ge, Bi, Pb, Cu, Zn, Nb, Al, V, Eu, Y, Dy, Gd, La 중에서 적어도 1종 이상이 대체되거나 추가 합성되는 것을 특징으로 하는 적층형 세라믹 커패시터용 티탄산바륨 나노막대.

청구항 24

(A) $3(TiO_2)\cdot H_2O$ 전구체를 제조하는 단계;

(B) 상기 $3(TiO_2)\cdot H_2O$ 전구체에 금속원소를 투입하여 금속원소가 도핑된 $3(TiO_2)\cdot H_2O$ 전구체를 합성하는 단계;

(C) 상기 금속원소가 도핑된 $3(TiO_2)\cdot H_2O$ 전구체를 $Ba(OH)_2\cdot 8H_2O$ 수용액과 수열합성하여 금속원소가 도핑된 티탄산바륨 나노막대를 제조하는 단계; 를 포함하는 것을 특징으로 하는 적층형 세라믹 커패시터용 티탄산바륨 나노막대 제조방법.

청구항 25

제 24항에 있어서,

상기 (B)단계에서의 금속원소는,

Mn, Fe, Ni, Co, Mg, Sn, Ge, Si, Bi, Pb, Ca, Cu, Zn, Nb, Al, V, Eu, Y, Dy, Gd, La 중에서 적어도 1종 이상인 것을 특징으로 하는 적층형 세라믹 커패시터용 티탄산바륨 나노막대 제조방법.

청구항 26

제 24항에 있어서,

상기 (B)단계에서의 금속원소는,

0.5몰% 내지 60몰%의 범위 내에서 첨가되는 것을 특징으로 하는 적층형 세라믹 커패시터용 티탄산바륨 나노막대 제조방법.

청구항 27

제 24항에 있어서,

상기 금속원소가 도핑된 티탄산바륨 나노막대는,

평균 길이가 2㎛ 내지 10㎛이고, 평균 직경이 100nm 내지 500nm인 것을 특징으로 하는 적층형 세라믹 커패시터용 티탄산바륨 나노막대 제조방법.

청구항 28

제 24항에 있어서,

상기 (A)단계는,

(a) TiO_2 원료를 NaOH 용매에 용해시킨 후 1시간 동안 교반 및 초음파 분산시키는 과정;

(b) 상기 (a)과정을 통해 얻어진 용액을 수열합성 반응기에 넣고 160℃ 내지 200℃에서 24시간 내지 48시간 동안 반응시키는 과정;

(c) 상기 (b)과정을 통해 얻어진 용액을 탈염수로 세척 후 HCl 용액에서 이온교환시키는 과정;

(d) 상기 (c)과정을 통해 얻어진 용액을 탈염수로 세척 후 원심분리기를 이용하여 $3(TiO_2)\cdot H_2O$ 전구체를 얻어내는 과정; 을 포함하는 것을 특징으로 하는 적층형 세라믹 커패시터용 티탄산바륨 나노막대 제조방법.

청구항 29

제 24항에 있어서,

상기 (B)단계는,

(1) 금속원소를 포함하는 첨가제를 탈염수에 용해시키는 과정;

(2) 상기 (A)단계를 통해 얻어진 $3(TiO_2)\cdot H_2O$ 전구체를 상기 (1)과정에서 얻어진 용액에 10시간 내지 16시간 동안 담궈 금속원소가 도핑된 $3(TiO_2)\cdot H_2O$ 전구체를 제조하는 과정;

(3) 상기 (2)과정을 통해 얻어진 용액을 탈염수로 세척한 후 동결건조시켜 분말화하는 과정; 을 포함하는 것을 특징으로 하는 적층형 세라믹 커패시터용 티탄산바륨 나노막대 제조방법.

청구항 30

제 29항에 있어서,

상기 첨가제는 $Mg(CH_3COO)_2$, $Mn(NO_3)_2$, $Zn(NO_3)_2$ 중에서 선택된 1종인 것을 특징으로 하는 적층형 세라믹 커패시터용 티탄산바륨 나노막대 제조방법.

청구항 31

제 24항에 있어서,

상기 (B)단계는,

(1) 에틸실리케이트(Tetraethyl orthosilicate) 용액과 탈염수를 혼합하여 혼합용액을 제조한 후, 상기 혼합용액에 Fe, Ni, Co, Sn, Ge, Si, Bi, Pb, Ca, Cu, Nb, Al, V, Eu, Y, Dy, Gd, La 중에서 적어도 1종 이상을 용해시키는 과정;

(2) 상기 (A)단계를 통해 얻어진 $3(TiO_2)\cdot H_2O$ 전구체를 상기 (1)과정에서 얻어진 용액에 10시간 내지 16시간 동안 담궈 금속원소가 도핑된 $3(TiO_2)\cdot H_2O$ 전구체를 제조하는 과정;

(3) 상기 (2)과정을 통해 얻어진 용액을 탈염수 또는 에탄올로 세척한 후, 동결건조시켜 분말화하는 과정; 을 포함하는 것을 특징으로 하는 적층형 세라믹 커패시터용 티탄산바륨 나노막대 제조방법.

청구항 32

제 29항 또는 제 31항에 있어서,

상기 (C)단계는,

① $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$를 탈염수에 용해시키는 과정;

② 상기 (B)단계를 통해 얻어진 금속원소가 도핑된 $3(TiO_2) \cdot H_2O$ 전구체 분말을 상기 ①과정을 통해 얻어진 $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ 수용액에 넣고 20분 내지 40분 동안 교반 및 초음파 분산시키는 과정;

③ 상기 ②과정을 통해 얻어진 용액을 수열합성 반응기에 넣고 100℃ 내지250℃에서 1시간 내지 5시간 동안 반응시켜 티탄산바륨 결정을 갖는 수용액을 얻어내는 과정;

④ 상기 ③과정을 통해 얻어진 티탄산바륨 결정을 갖는 수용액을 HCl 용액으로 세척한 다음 탈염수로 추가 세척한 후, 80℃ 내지 100℃에서 건조시키는 과정; 을 포함하는 것을 특징으로 하는 적층형 세라믹 커패시터용 티탄산바륨 나노막대 제조방법.

청구항 33

제 32항에 있어서,

상기 ②과정에 있어 상호 반응하는 바륨(Ba)과 티타늄(Ti)의 몰비(Ba/Ti)는 1.0 ~ 2.0인 것을 특징으로 하는 적층형 세라믹 커패시터용 티탄산바륨 나노막대 제조방법.

청구항 34

청구항 15 내지 청구항 23 중 어느 한 항에 의한 적층형 세라믹 커패시터용 티탄산바륨 나노막대를 유전체 소재로 사용한 것을 특징으로 하는 적층형 세라믹 커패시터.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 금속원소가 도핑된 티탄산바륨 수열합성방법과 이를 이용한 적층형 세라믹 커패시터용 티탄산바륨 나노막대 및 그 제조방법, 적층형 세라믹 커패시터에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 금속원소를 도핑하는 수열합성공정을 통해 티탄산바륨을 합성하고 이를 적층형 세라믹 커패시터의 유전체 소재로 사용함은 물론 내부전극층과 유전체층과의 소결성을 증대시킬 수 있도록 하며 X7R급 또는 X8R급 적층형 세라믹 커패시터를 구현할 수 있도록 한 금속원소가 도핑된 티탄산바륨 수열합성방법과 이를 이용한 적층형 세라믹 커패시터용 티탄산바륨 나노막대 및 그 제조방법, 적층형 세라믹 커패시터에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 일반적으로 적층형 세라믹 커패시터(Multi-Layer Ceramic Capacitor; 이하 'MLCC'라 함.)는 전자제품의 회로 수동부품(R, L, C) 중 가장 많은 부분을 차지하고 있는 C(Capacitor)로서, 회로를 구성하는 필수 부품이며, 전하를 일시적으로 저장하고 방출할 수 있는 기능을 하는 세라믹 적층형 구조의 전자 부품을 총칭한다.

[0003] 이러한 MLCC는 회로의 안정적인 작동을 위해 전류를 일정하게 흐르도록 유지해주며 전자파 간섭현상을 막아주는 역할을 하는 것으로서, $BaTiO_3$(BT; 티탄산바륨)로 대표되는 강유전 세라믹 소재를 이용하여 후막을 형성하고 적층하여 전극과 함께 동시 소결하는 방식으로 제작된다.

[0004] 상기 $BaTiO_3$는 MLCC를 구성하는 여러 가지 소재 중 약 65%를 점유하는 핵심소재로서, MLCC 측 유전체물질로 사용되고 있다.

[0005] 상기 MLCC는 도 1에서 보여주는 바와 같이, 유전체층(1)과 내부전극층(2) 및 외부전극층(3)을 포함하는 적층형 구조로 되어 있으며, 상기 외부전극층(3)에 도금층이 형성될 수 있다.

[0006] 한편, MLCC는 크게 IT 기기용과 전장용으로 나눌 수 있는데, IT용 MLCC에 비해 전장용 MLCC는 3~10배가량 비싸 고부가가치 산업으로 각광받고 있으며, 최근 친환경 에너지가 이슈로 대두됨에 따라 전기자동차의 전장용으로 사용하기 위한 연구가 활발하게 진행중이며, 전기자동차에는 스마트폰 대비 약 12배, 일반자동차 대비 약 4배의

MLCC가 필요하다.

[0007] 예를 들면, 스마트폰 1개에 필요한 MLCC는 약 1,000개가 소요되고, 전기자동차 1대에 필요한 MLCC는 약 12,000개가 소요된다.

[0008] 구체적으로, 전장용 MLCC는 엔진룸에 적용 시 필요한 고온 내구성, 자동차의 진동에도 견딜 수 있는 휨강도특성, EV(전기차)/HEV(하이브리드차)의 전력 변환 회로용 MLCC에 필요한 고용량/고압 내구성, 전력공급 관리 회로에 필요한 소형/고용량 특성 등 고용량/고신뢰성 특성이 동시에 요구된다.

[0009] 여기에서, MLCC의 고신뢰성 특성 중 휨강도 특성과 고압 내구성 등의 특성은 AEC-Q200 국제인증을 통해서 보장되며, 고온 내구성의 경우 X7R, X8R 등의 방법으로 온도 특성에 따른 보장 온도를 분류하고 있는데, 현재 전장용 MLCC로는 X7R급 또는 X7S급 MLCC가 주로 사용 중에 있다.

[0010] 하지만, 현재 전장용 MLCC로 사용되고 있는 X7R급 또는 X7S급 전장용 MLCC는 내전압 특성과 같은 MLCC 소자의 신뢰성 확보에 단점을 갖는 것으로 지적되고 있으며, 이로 인해 안정적인 구동에 어려움을 갖는 등 개선기술이 요구되는 실정에 있다.

[0011] 또한, 종래에는 MLCC 제조시 주로 고상법 또는 아임계 수열합성법 등을 활용하고 있는데, 이는 생산단가가 높고 $BaTiO_3$(때론, 'BTO'라 약칭하기도 함) 소재의 형상 제어에 어려움이 존재하므로 새로운 신기술 개발이 요구되는 실정에 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0012] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허공보 제10-2016476호

(특허문헌 0002) 대한민국 공개특허공보 제10-2016-0045725호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0013] 본 발명은 상술한 종래의 문제점을 해소 및 이를 감안하여 안출된 것으로서, 금속원소를 도핑하는 수열합성공정을 통해 티탄산바륨을 합성하고, 이를 적층형 세라믹 커패시터의 유전체 소재로 사용함은 물론 내부전극 재료 및 유전체층과의 소결성을 증대시킬 수 있도록 하며, X7R급 또는 X8R급 적층형 세라믹 커패시터를 구현할 수 있도록 한 금속원소가 도핑된 티탄산바륨 수열합성방법과 이를 이용한 적층형 세라믹 커패시터용 티탄산바륨 나노막대 및 그 제조방법, 적층형 세라믹 커패시터를 제공하는데 그 목적이 있다.

[0014] 본 발명은 $3(TiO_2)\cdot H_2O$ 전구체를 기반으로 하고 금속원소를 도핑하는 수열합성공정을 통해 입자크기나 형상 및 결정화도 등을 제어할 수 있도록 하며, $BaTiO_3$ 소재가 갖는 유전체 특성을 향상시킬 수 있도록 한 금속원소가 도핑된 티탄산바륨 수열합성방법과 이를 이용한 적층형 세라믹 커패시터용 티탄산바륨 나노막대 및 그 제조방법, 적층형 세라믹 커패시터를 제공하는데 그 목적이 있다.

[0015] 본 발명은 X7R급 또는 X8R급 적층형 세라믹 커패시터에서도 안정적인 구동을 가능하게 하는 등 신뢰성을 확보할 수 있도록 하며, 생산단가를 낮추면서도 양산성을 높일 수 있도록 한 금속원소가 도핑된 티탄산바륨 수열합성방법과 이를 이용한적층형 세라믹 커패시터용 티탄산바륨 나노막대 및 그 제조방법, 적층형 세라믹 커패시터를 제공하는데 그 목적이 있다.

[0016] 본 발명은 금속원소 도핑만으로 추가적인 소성이나 분쇄 등의 과정 없이 단일상의 티탄산바륨 나노막대를 제조 및 이를 적층형 세라믹 커패시터 측 유전체 소재로 적용할 수 있도록 한 금속원소가 도핑된 티탄산바륨 수열합성방법과 이를 이용한 적층형 세라믹 커패시터용 티탄산바륨 나노막대 및 그 제조방법, 적층형 세라믹 커패시터를 제공하는데 그 목적이 있다.

과제의 해결 수단

[0017] 상기의 목적을 달성하기 위한 본 발명에 따른 금속원소가 도핑된 티탄산바륨 수열합성방법은, 금속원소가 도핑

된 $3(TiO_2)\cdot H_2O$ 전구체를 $Ba(OH)_2\cdot 8H_2O$ 수용액과 수열합성하여 금속원소가 도핑된 티탄산바륨을 얻어내는 것을 특징으로 한다.

[0018] 상기의 목적을 달성하기 위한 본 발명에 따른 적층형 세라믹 커패시터용 티탄산바륨 나노막대는, 티탄산바륨 화합물; 상기 티탄산바륨 화합물에 도핑된 금속원소;를 포함하고, 상기 금속원소는 Mn, Fe, Ni, Co, Mg, Sn, Ge, Si, Bi, Pb, Ca, Cu, Zn, Nb, Al, V, Eu, Y, Dy, Gd, La 중에서 적어도 1종 이상인 것을 특징으로 한다.

[0019] 상기의 목적을 달성하기 위한 본 발명에 따른 적층형 세라믹 커패시터용 티탄산바륨 나노막대 제조방법은, (A) $3(TiO_2)\cdot H_2O$ 전구체를 제조하는 단계; (B) 상기 $3(TiO_2)\cdot H_2O$ 전구체에 금속원소를 투입하여 금속원소가 도핑된 $3(TiO_2)\cdot H_2O$ 전구체를 합성하는 단계; (C) 상기 금속원소가 도핑된 $3(TiO_2)\cdot H_2O$ 전구체를 $Ba(OH)_2\cdot 8H_2O$ 수용액과 수열합성하여 금속원소가 도핑된 티탄산바륨 나노막대를 제조하는 단계;를 포함하고, 상기 (B)단계에서의 금속원소는 Mn, Fe, Ni, Co, Mg, Sn, Ge, Si, Bi, Pb, Ca, Cu, Zn, Nb, Al, V, Eu, Y, Dy, Gd, La 중에서 적어도 1종 이상인 것을 특징으로 한다.

[0020] 상기의 목적을 달성하기 위한 본 발명에 따른 적층형 세라믹 커패시터는, 상기 티탄산바륨 화합물과 상기 티탄산바륨 화합물에 도핑된 금속원소를 포함하는 적층형 세라믹 커패시터용 티탄산바륨 나노막대를 유전체 소재로 사용한 것을 특징으로 한다.

[0021] 또한, 상기의 목적을 달성하기 위한 본 발명에 대하여 각각의 특징별로 더욱 다양한 실시 유형들이 존재하는데, 이하에서 이러한 다양한 실시 유형들을 기술하기로 하며, 보다 구체적으로 설명하기로 한다.

발명의 효과

[0022] 본 발명에 따르면, 금속원소를 도핑하는 수열합성공정을 통해 형상 제어 등이 가능한 티탄산바륨을 새롭게 합성할 수 있고, 이를 이용하여 티탄산바륨 나노막대를 합성할 수 있으며, 적층형 세라믹 커패시터의 유전체 소재로 사용함은 물론 내부전극 재료 및 유전체층과의 소결성을 증대시킬 수 있는 효과를 발휘할 수 있다.

[0023] 본 발명에 따르면, X7R급 또는 X8R급 적층형 세라믹 커패시터에 적용하여 온도 특성에 따른 안정적인 구동을 가능하게 하는 등 신뢰성을 확보할 수 있고, $3(TiO_2)\cdot H_2O$ 전구체를 기반으로 하고 금속원소를 도핑하는 수열합성공정을 통해 입자크기나 형상 및 결정화도 등을 제어할 수 있으며, $BaTiO_3$ 소재가 갖는 유전체 특성을 향상시킬 수 있다.

[0024] 본 발명에 따르면, X7R급 또는 X8R급 등 우수한 특성을 발휘하는 전장용 MLCC 제조를 가능하게 할 뿐만 아니라 생산단가를 낮추면서도 양산성을 높일 수 있는 유용한 효과를 발휘할 수 있다.

[0025] 본 발명에 따르면, 금속원소를 도핑하는 수열합성만으로 기존과는 달리 추가적인 소성이나 분쇄 등의 과정 없이 단일상의 티탄산바륨 나노막대를 제조 및 이를 적층형 세라믹 커패시터 측 유전체 소재로 적용할 수 있는 등 차별화할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0026] 도 1은 일반적인 적층형 세라믹 커패시터의 구조를 나타낸 도면이다.

도 2는 본 발명의 실시예에 따른 금속원소가 도핑된 티탄산바륨 수열합성방법을 설명하기 위해 나타낸 공정 순서도이다.

도 3은 본 발명의 실시예에 따른 적층형 세라믹 커패시터용 티탄산바륨 나노막대 제조방법을 설명하기 위해 나타낸 공정 순서도이다.

도 4는 본 발명에 있어 티탄산바륨 나노막대의 금속원소(예를 들어, Mn, Mg, Si, Ca) 도핑에 따른 각각의 실시유형을 나타낸 것으로서, X선회절분석기(XRD)를 사용한 패턴 분석 결과를 나타낸 데이터이다.

도 5는 본 발명에 있어 티탄산바륨 나노막대의 금속원소(예를 들어, Mn, Mg, Si, Ca) 도핑에 따른 각각의 실시유형을 나타낸 것으로서, 주사전자현미경(SEM)을 사용한 분석 결과를 나타낸 이미지이다.

도 6은 본 발명에 있어 티탄산바륨 나노막대의 금속원소(예를 들어, Mn, Mg, Si, Ca) 도핑에 따른 각각의 실시유형을 나타낸 것으로서, 에너지 분산형 분광기(EDS)를 사용한 분석 결과를 나타낸 이미지 및 해당 원소별 분포 이미지이다.

도 7은 본 발명에 있어 티탄산바륨 나노막대의 금속원소(예를 들어, Mn, Mg, Si, Ca) 도핑에 따른 각각의 실시유형을 나타낸 것으로서, 에너지 분산형 X선 분광기(Energy-dispersive X-ray spectroscopy)를 사용한 분석 이미지 및 도핑 원소 함량을 나타낸 데이터이다.

도 8은 본 발명에 있어 티탄산바륨 나노막대의 금속원소(Mn) 도핑에 따른 평균 직경 및 평균 길이를 나타낸 분석 이미지 및 데이터이다.

도 9는 본 발명에 있어 티탄산바륨 나노막대의 금속원소(Mg) 도핑에 따른 평균 직경 및 평균 길이를 나타낸 분석 이미지 및 데이터이다.

도 10은 본 발명에 있어 티탄산바륨 나노막대의 금속원소(Ca) 도핑에 따른 평균 직경 및 평균 길이를 나타낸 분석 이미지 및 데이터이다.

도 11은 본 발명에 있어 티탄산바륨 나노막대의 금속원소(Si) 도핑에 따른 평균 직경 및 평균 길이를 나타낸 분석 이미지 및 데이터이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0027] 본 발명에 대해 첨부한 도면을 참조하여 바람직한 실시예를 설명하면 다음과 같으며, 이와 같은 상세한 설명을 통해서 본 발명의 목적과 구성 및 그에 따른 특징들을 보다 잘 이해할 수 있게 될 것이다.

[0028] 본 발명의 실시예에 따른 금속원소가 도핑된 티탄산바륨 수열합성방법은 다음과 같다,

[0029] 도 2를 참조하면, 금속원소가 도핑된 $3(TiO_2)\cdot H_2O$ 전구체를 기반으로 하여 수열합성함으로써 금속원소가 도핑된 티탄산바륨을 얻어내는 수열합성방법을 제안한다.

[0030] 이때, 상기 금속원소는 Mn, Fe, Ni, Co, Mg, Sn, Ge, Si, Bi, Pb, Ca, Cu, Zn, Nb, Al, V, Dy, Y, Ho, Ho, Eu, La 등을 예로 들 수 있으며, 이들 중에서 적어도 1종 이상이 사용될 수 있다.

[0031] 이를 위해, 본 발명의 실시예에 따른 금속원소가 도핑된 티탄산바륨 수열합성방법은 티타늄 전구체 제조단계(S10)와 금속원소 도핑단계(S20) 및 수열합성단계(S30)를 순차적으로 실시할 수 있다.

[0032] **티타늄 전구체 제조단계(S10)**

[0033] 상기 티타늄 전구체 제조단계(S10)는 티탄산바륨 수열합성용으로 사용하기 위한 티타늄 구조체, 즉 $3(TiO_2)\cdot H_2O$ 전구체를 제조하는 단계이다.

[0034] 상기 티타늄 전구체 제조단계(S10)는 나트륨 이온 교환법을 이용하여 $3(TiO_2)\cdot H_2O$ 전구체를 제조할 수 있다.

[0035] 상기 티타늄 전구체 제조단계(S10)는 하기와 같이 세분하여 실시할 수 있다.

[0036] (a) TiO_2 원료를 NaOH 용매에 용해시킨 후 1시간 동안 교반 및 초음파 분산시킨다.

[0037] (b) 상기 (a)과정을 통해 얻어진 용액을 수열합성 반응기에 넣고 160℃ 내지 200℃에서 24시간 내지 48시간 동안 반응시킨다.

[0038] (c) 상기 (b)과정을 통해 얻어진 용액을 탈염수로 세척 후 HCl 용액에서 이온교환시킨다.

[0039] (d) 상기 (c)과정을 통해 얻어진 용액을 탈염수로 세척 후 원심분리기를 이용하여 $3(TiO_2)\cdot H_2O$ 전구체를 얻어낸다.

[0040] **금속원소 도핑단계(S20)**

[0041] 상기 금속원소 도핑단계(S20)는 상술한 티타늄 전구체 제조단계(S10)를 통해 제조된 $3(TiO_2)\cdot H_2O$ 전구체에 금속원소를 투입하여 금속원소가 도핑된 $3(TiO_2)\cdot H_2O$ 전구체를 합성하는 단계이다.

[0042] 상기 도핑에 사용되는 금속원소는 Mn, Fe, Ni, Co, Mg, Sn, Ge, Si, Bi, Pb, Ca, Cu, Zn, Nb, Al, V, Dy, Y, Ho, Ho, Eu, La 등을 예로 들 수 있으며, 이들 중에서 적어도 1종 이상이 사용될 수 있다.

[0043] 상기 금속원소는 사용되는 금속원소 및 금속원소가 갖는 물성 및 기능성에 따라 0.5몰% 내지 60몰%의 범위 내에서 첨가될 수 있다.

[0044] 여기에서, 상기 금속원소 중 Mn, Fe, Co, Ni, Mg, Zn, Nb는 도핑되면서 이온화된 산소 공공이 생기고 이러한 결함은 Core-shell 구조를 형성함으로써 유전층의 전기전도도를 향상시킬 수 있다.

[0045] 여기에서, 상기 금속원소 중 Eu, Y, Gd, Dy, Ho은 퀴리온도(Curie temperature)를 낮추며 상온에서의 유전특성을 향상시킬 수 있다.

[0046] 여기에서, 상기 금속원소 중에서 Cu, Al, V, Si는 입자 성장(grain growth)과 소결온도에 영향을 주어 소결성을 향상시킬 수 있다.

[0047] 여기에서, 상기 금속원소 중 Ni, Ca, Pb, Bi는 퀴리온도(Curie temperature)를 증가시켜 가동온도범위를 증가시킬 수 있다.

[0048] 여기에서, 상기 금속원소 중 Fe, Co, Cr과 같은 원소들은 육방정계 상(hexagonal phase) 티탄산바륨(BTO)의 소재 안정성을 향상시킬 수 있다.

[0049] 여기에서, 상기 금속원소 중 Sn, Ge, Si는 주로 B site에 도핑이 되어 유전특성을 향상시킬 수 있다.

[0050] 여기에서, 상기 금속원소 중 La는 티탄산바륨(BTO) 소재의 유전율(Dielectric permittivity)을 향상시킬 수 있다.

[0051] 이와 같이, 상기 도핑되는 금속원소는 금속원소마다 각각의 특성 발휘에 차이를 갖는다 할 수 있는 것으로서, 필요에 따라 1종 이상을 선택 사용할 수 있고, 메인 도펀트나 부가 도펀트로 사용하는 등 다양하게 접목할 수 있다 할 것이다.

[0052] 상기 금속원소 도핑단계(S20)는 하기와 같이 일 실시유형과 다른 실시유형으로 각각 세분하여 실시할 수 있다.

[0053] 먼저, 일 실시유형에 대해 설명하면, (1) 금속원소를 포함하는 첨가제를 탈염수에 용해시킨다.

[0054] 이때, 금속원소를 포함하는 첨가제는 $Mg(CH_3COO)_2$, $Mn(NO_3)_2$, $Zn(NO_3)_2$ 중에서 선택된 1종일 수 있으며, 이는 일 실시유형의 하나로서 특별히 이에 한정되지 않는다 할 수 있다.

[0055] 여기에서, 상기 금속원소는 상기에서 나열한 예시를 포함하는 단일금속 또는 금속화합물일 수 있다.

[0056] (2) 상기 티타늄 전구체 제조단계(S10)를 통해 얻어진 $3(TiO_2)\cdot H_2O$ 전구체를 상기 (1)과정에서 얻어진 용액에 10시간 내지 16시간 동안 담궈 금속원소가 도핑된 $3(TiO_2)\cdot H_2O$ 전구체를 합성한다.

[0057] (3) 상기 (2)과정을 통해 얻어진 용액을 탈염수로 세척한 후 동결건조시켜 분말화한다.

[0058] 또한, 다른 실시유형을 설명하면, (1) 에틸실리케이트(Tetraethyl orthosilicate) 용액과 탈염수를 혼합하여 혼합용액을 제조한 후, 상기 혼합용액에 Mn, Fe, Ni, Co, Mg, Sn, Ge, Si, Bi, Pb, Ca, Cu, Zn, Nb, Al, V, Eu, Y, Dy, Gd, La 중에서 적어도 1종 이상을 용해시킨다.

[0059] (2) 상기 티타늄 전구체 제조단계(S10)를 통해 얻어진 $3(TiO_2)\cdot H_2O$ 전구체를 상기 (1)과정에서 얻어진 용액에 10시간 내지 16시간 동안 담궈 금속원소가 도핑된 $3(TiO_2)\cdot H_2O$ 전구체를 합성한다.

[0060] (3) 상기 (2)과정을 통해 얻어진 용액을 탈염수 또는 에탄올로 세척한 후, 동결건조시켜 분말화한다.

[0061] **수열합성단계(S30)**

[0062] 상기 수열합성단계(S30)는 상술한 금속원소 도핑단계(S20)를 마친 결과물인 금속원소가 도핑된 $3(TiO_2)\cdot H_2O$ 전구체를 $Ba(OH)_2\cdot 8H_2O$ 수용액과 수열합성하여 티탄산바륨을 얻어내는 단계이다.

[0063] 상기 수열합성단계(S30)는 하기와 같이 세분하여 실시할 수 있다.

[0064] ① $Ba(OH)_2\cdot 8H_2O$를 탈염수에 용해시킨다.

[0065] ② 상기 금속원소 도핑단계(S20)를 통해 얻어진 금속원소가 도핑된 $3(TiO_2)\cdot H_2O$ 전구체 분말을 상기 ①과정을 통해 얻어진 $Ba(OH)_2\cdot 8H_2O$ 수용액에 넣고 20분 내지 40분 동안 교반 및 초음파 분산시킨다.

[0066] 이때, 이와 같은 ②과정에 있어 상호 반응하는 바륨(Ba)과 티타늄(Ti)의 몰비(Ba/Ti)는 1.0 ~ 2.0를 만족시킴이

바람직하다.

[0067] ③ 상기 ②과정을 통해 얻어진 용액을 수열합성 반응기에 넣고 100℃ 내지250℃에서 1시간 내지 5시간 동안 반응시켜 티탄산바륨 결정을 갖는 수용액을 얻어낸다.

[0068] ④ 상기 ③과정을 통해 얻어진 티탄산바륨 결정을 갖는 수용액을 HCl 용액으로 세척한 다음 탈염수로 추가 세척한 후, 80℃ 내지 100℃에서 건조시킨다.

[0069] 이렇게 상술한 티타늄 전구체 제조단계(S10)와 금속원소 도핑단계(S20) 및 수열합성단계(S30)를 모두 거친 결과물인 금속원소가 도핑된 티탄산바륨은 $[Ba_{1-x}M'_xTi_{1-y}M''_yO_3]$의 구조를 갖는 형태일 수 있다.

[0070] 이때, 상기 $[Ba_{1-x}M'_xTi_{1-y}M''_yO_3]$의 구조 중에서, M'는 Ca이고, M"는 Mn, Mg, Si 중에서 1종일 수 있다.

[0071] 바람직하기로, Mn 함량이 2몰% 이내이고, Mg 함량이 0.6몰% 이내이고, Si 함량이 1몰% 이내이며, Ca 함량이 50몰% 이내일 수 있다.

[0072] 여기에서, 상기 $[Ba_{1-x}M'_xTi_{1-y}M''_yO_3]$의 구조에 있어, 금속원소가 도핑되는 M' 또는 M"의 자리에는 Fe, Ni, Co, Sn, Ge, Bi, Pb, Cu, Zn, Nb, Al, V, Eu, Y, Dy, Gd, La 중에서 적어도 1종 이상이 대체되거나 추가 합성되는 구성일 수 있다.

[0073] 이에, 상술한 수열합성방법을 이용하여 적층형 세라믹 커패시터의 소재로 적용할 수 있는 티탄산바륨 나노막대를 합성 및 제공할 수 있다.

[0074] 본 발명에서 제안하는 적층형 세라믹 커패시터용 티탄산바륨 나노막대는 티탄산바륨 화합물과 상기 티탄산바륨 화합물에 도핑된 금속원소를 포함하는 구성일 수 있다.

[0075] 이때, 상기 금속원소는 Mn, Fe, Ni, Co, Mg, Sn, Ge, Si, Bi, Pb, Ca, Cu, Zn, Nb, Al, V, Eu, Y, Dy, Gd, La 중에서 적어도 1종 이상일 수 있다.

[0076] 여기에서, 상기 티탄산바륨 화합물에 도핑된 금속원소를 포함하는 적층형 세라믹 커패시터용 티탄산바륨 나노막대는 그 성상이 결정입자 또는 양자점일 수 있다.

[0077] 여기에서, 상기 금속원소가 도핑된 티탄산바륨 나노막대는 평균 길이가 2㎛ 내지 10㎛이고, 평균 직경이 100nm 내지 500nm인 형태로 합성할 수 있다.

[0078] 상술한 수열합성방법을 이용하여 얻어지는 본 발명에 따른 금속원소가 도핑된 티탄산바륨 나노막대는 이미 상술한 내용에서와 같이, $[Ba_{1-x}M'_xTi_{1-y}M''_yO_3]$의 구조를 갖는 형태일 수 있다.

[0079] 이때, 상기 $[Ba_{1-x}M'_xTi_{1-y}M''_yO_3]$의 구조 중에서, M'는 Ca이고, M"는 Mn, Mg, Si 중에서 1종일 수 있으며, Mn 함량이 2몰% 이내이고, Mg 함량이 0.6몰% 이내이고, Si 함량이 1몰% 이내이며, Ca 함량이 50몰% 이내로 포함되는 구성일 수 있다.

[0080] 그리고, 상기 $[Ba_{1-x}M'_xTi_{1-y}M''_yO_3]$의 구조에 있어, 금속원소가 도핑되는 M' 또는 M"의 자리에는 Fe, Ni, Co, Sn, Ge, Bi, Pb, Cu, Zn, Nb, Al, V, Eu, Y, Dy, Gd, La 중에서 적어도 1종 이상이 대체되거나 추가 합성되는 구성일 수 있다.

[0081] 부연하면, 금속원소는 필요에 따라 1종 이상을 선택 사용할 수 있고, 메인 도펀트나 부가 도펀트로 사용하는 등 다양하게 접목할 수 있다.

[0082] 한편, 본 발명에 따른 적층형 세라믹 커패시터용 티탄산바륨 나노막대 제조방법에 대해 설명하면 다음과 같다.

[0083] 도 3을 참조하면, 본 발명에 따른 적층형 세라믹 커패시터용 티탄산바륨 나노막대 제조방법은 상술한 수열합성방법과 동일한 형태로서, 티타늄 전구체 제조단계(S100)와 금속원소 도핑단계(S200) 및 수열합성단계(S300)를 순차적으로 실시함으로써 금속원소가 도핑된 적층형 세라믹 커패시터용 티탄산바륨 나노막대를 제조할 수 있다.

[0084] **티타늄 전구체 제조단계(S100)**

[0085] 상기 티타늄 전구체 제조단계(S100)는 $3(TiO_2)\cdot H_2O$ 전구체를 제조하는 단계로서, 위에서 상술한 금속원소가 도핑된 수열합성방법에 있어 티타늄 전구체 제조단계(S10)와 동일하게 실시할 수 있으며, 상술한 기술내용을 준용하기로 한다.

[0086] **금속원소 도핑단계(S200)**

[0087] 상기 금속원소 도핑단계(S200)는 상기 3(TiO_2)·H_2O 전구체에 금속원소를 투입하여 금속원소가 도핑된 3(TiO_2)·H_2O 전구체를 합성하는 단계로서, 위에서 상술한 금속원소가 도핑된 수열합성방법에 있어 금속원소 도핑단계(S20)와 동일하게 실시할 수 있으며, 상술한 기술내용을 준용하기로 한다.

[0088] **수열합성단계(S300)**

[0089] 상기 수열합성단계(S300)는 상기 금속원소가 도핑된 3(TiO_2)·H_2O 전구체를 $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ 수용액과 수열합성하여 금속원소가 도핑된 티탄산바륨 나노막대를 제조하는 단계로서, 위에서 상술한 금속원소가 도핑된 수열합성방법에 있어 수열합성단계(S30)와 동일하게 실시할 수 있으며, 상술한 기술내용을 준용하기로 한다.

[0090] 즉, 상술한 공정단계를 통해 제조되는 본 발명에 따른 금속원소가 도핑된 적층형 세라믹 커패시터용 티탄산바륨 나노막대는 그 성상이 결정입자 또는 양자점일 수 있으며, 평균 길이가 2㎛ 내지 10㎛이고, 평균 직경이 100nm 내지 500nm인 형태로 합성하여 제조할 수 있다.

[0091] 또한, 본 발명에 따른 금속원소가 도핑된 적층형 세라믹 커패시터용 티탄산바륨 나노막대는 이미 상술한 내용에서와 같이, $[Ba_{1-x}M'_xTi_{1-y}M''_yO_3]$의 구조를 갖는 형태일 수 있는데, 위에 상술한 기술내용들을 준용하기로 한다.

[0092] 한편, 이하에서는 본 발명에 따른 금속원소가 도핑된 적층형 세라믹 커패시터용 티탄산바륨 나노막대 제조방법에 대하여 더욱 구체적인 실시예를 들어 설명하기로 한다.

[0093] 이와 더불어 하기에서 기술하는 더욱 구체적인 실시예에 대해 다양한 분석 작업을 수행하였고, 그 결과를 도 4 내지 도 11에 나타내었다.

[0094] **(실시예)**

[0095] 1. TiO_2 원료 0.4g을 정량하여 NaOH 10M 용매에 용해시킨 후 1시간 동안 교반 및 초음파 분산시킨다.

[0096] 2. 상기 1과정을 통해 얻어진 용액을 수열합성 반응기에 넣고 180℃에서 48시간 동안 반응시킨다.

[0097] 3. 상기 2과정을 통해 얻어진 용액을 탈염수로 세척 후 0.1M HCl용액에서 이온교환시킨다.

[0098] 4. 상기 3과정을 통해 얻어진 용액을 탈염수로 세척 후 원심분리기를 이용하여 3(TiO_2)·H_2O 전구체를 얻어낸다.

[0099] 5. 금속원소를 포함하는 첨가제 중에서 적어도 1종 이상을 1mol 농도로 100ml의 탈염수에 용해시킨다.

[0100] 여기에서, 상기 첨가제는 Mn, Fe, Ni, Co, Mg, Sn, Ge, Si, Bi, Pb, Ca, Cu, Zn, Nb, Al, V, Dy, Y, Ho, Ho, Eu, La의 금속원소 중에서 1종 이상일 수 있다.

[0101] 여기에서, 상기 첨가제는 기술 한정하는 경우 $Mg(CH_3COO)_2$, $Mn(NO_3)_2$, $Zn(NO_3)_2$ 중에서 1종일 수 있으며, 기타 금속원소를 포함하는 금속화합물일 수 있다.

[0102] 6. 상기 4과정을 통해 얻어진 3(TiO_2)·H_2O 전구체 분말을 0.15g 정량하여 상기 5과정에서 얻어진 용액에 12시간 동안 담근다.

[0103] 7. 상기 6과정을 통해 얻어진 용액을 탈염수로 세척한 후 동결건조시킨다.

[0104] 8. $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$를 0.79g 정량하여 50ml 탈염수에 용해시킨다.

[0105] 9. 상기 7과정을 통해 얻어진 3(TiO_2)·H_2O 전구체 분말을 상기 8과정을 통해 얻어진 바륨 수용액에 넣고 30분 동안 교반 및 초음파 분산시킨다.

[0106] 여기에서, 상기 반응 원료 중 바륨과 티타늄의 몰비(Ba/Ti)는 1.0 ~ 2.0의 범위일 수 있다.

[0107] 10. 상기 9과정을 통해 얻어진 용액을 수열합성 반응기에 넣고 210℃에서 3시간 동안 반응시킨다.

[0108] 11. 상기 10과정을 통해 얻어진 용액을 0.2M HCl 용액으로 세척한 다음 탈염수로 추가 세척한 후, 90℃에서 건조시킴으로써 금속원소가 도핑된 적층형 세라믹 커패시터용 티탄산바륨 나노막대를 제조한다.

[0109] 또한, 첨가제로 다른 금속원소를 도핑하고자 하는 경우에 대해 Si 금속원소를 도핑하는 조건을 통해 살펴보기로

한다.

[0110] 12. 일 예로서 Si 금속원소를 도핑하고자 하는 경우, 상기 5과정을 대체하여 40ml의 에틸실리케이트(Tetraethyl orthosilicate) 용액과 5ml의 탈염수를 혼합하여 Si 금속원소를 포함하는 혼합용액을 제조한다.

[0111] 이때, 상기 금속원소는 상기 나열된 금속원소 중에서 적어도 1종 이상을 선택하여 도핑 원소로 사용할 수 있다.

[0112] 13. 상기 4과정을 통해 얻어진 3(TiO_2)·H_2O 전구체 분말을 상기 12과정을 통해 얻어진 혼합용액에 12시간 동안 담근다.

[0113] 14. 상기 13과정을 통해 얻어진 용액을 에탄올로 세척한 후 동결건조시킨다.

[0114] 이후, 상기 8과정 내지 11과정을 통해 합성함으로써 금속원소(Si)가 도핑된 적층형 세라믹 커패시터용 티탄산바륨 나노막대를 제조한다.

[0115] 도 4는 본 발명에 있어 티탄산바륨 나노막대를 제조시 도핑된 금속원소(Mn, Mg, Si, Ca)에 따른 X선회절분석기(XRD)를 사용한 패턴 분석 결과를 나타낸 데이터이다.

[0116] 도 4는 도핑된 금속원소에 있어 Mn, Mg, Si, Ca의 4종류 각각을 사용하여 제조한 티탄산바륨 나노막대의 분석 결과를 보여주고 있다.

[0117] 여기에서, Mn, Mg, Si, Ca 금속원소 각각이 도핑된 상태의 티탄산바륨 나노막대에 있어, 각각 단일상으로 합성되었음을 보여주고 있고 성공적으로 합성됨을 보여주고 있다.

[0118] 도 5는 본 발명에 있어 티탄산바륨 나노막대를 제조시 도핑된 금속원소(Mn, Mg, Si, Ca)에 따른 주사전자현미경(SEM)을 사용한 분석 결과를 나타낸 이미지이다.

[0119] 도 5는 도핑된 금속원소에 있어 Mn, Mg, Si, Ca의 4종류 각각을 사용하여 제조한 티탄산바륨 나노막대의 분석 결과를 보여주고 있다.

[0120] 여기에서, Mn, Mg, Si, Ca 등 4종류의 금속원소에 대한 각각의 도핑에서 모두가 나노막대 형태를 형성함을 보여주고 있으며, 이는 금속원소의 도핑만으로 티탄산바륨 나노막대가 성공적으로 합성되어 제조될 수 있음을 보여주고 있다.

[0121] 도 6은 본 발명에 있어 티탄산바륨 나노막대를 제조시 금속원소(Mn, Mg, Si, Ca) 도핑에 따른 에너지 분산형 분광기(EDS)를 사용한 분석 결과를 나타낸 이미지 및 해당 원소별 분포 이미지이다.

[0122] 도 6은 도핑된 금속원소에 있어 Mn, Mg, Si, Ca의 4종류 각각을 사용하여 제조한 티탄산바륨 나노막대의 분석 결과를 보여주고 있다.

[0123] 여기에서도, Mn, Mg, Si, Ca 등 4종류의 금속원소에 대한 각각의 도핑에서 모두가 나노막대 형태를 형성함을 보여주고 있으며, 이 또한 금속원소의 도핑만으로 티탄산바륨 나노막대가 성공적으로 합성되어 제조될 수 있음을 보여주고 있다.

[0124] 도 7은 본 발명에 있어 티탄산바륨 나노막대를 제조시 도핑된 금속원소(Mn, Mg, Si, Ca)에 따른 에너지 분산형 X선 분광기(Energy-dispersive X-ray spectroscopy)를 사용한 분석 이미지 및 도핑 원소 함량을 나타낸 데이터이다.

[0125] 도 7은 도핑된 금속원소에 있어 Mn, Mg, Si, Ca의 4종류 각각을 사용하여 제조한 티탄산바륨 나노막대의 분석 결과를 보여주고 있다.

[0126] 여기에서, 제조된 티탄산바륨 나노막대에서 Mn, Mg, Si, Ca의 4종류별 마다 해당하는 금속원소의 함량이 검출되었으며, 각각의 금속원소가 성공적으로 도핑된 상태에 있음을 보여주고 있다.

[0127] 도 8 내지 도 11은 본 발명에 있어 티탄산바륨 나노막대를 제조시 도핑된 금속원소(Mn, Mg, Si, Ca)에 따른 각각의 평균 직경 및 평균 길이를 나타낸 분석 이미지 및 데이터이다.

[0128] 도 8은 Mn 금속원소가 도핑된 티탄산바륨 나노막대를 보여주고 있으며, 평균 길이 4.5㎛ 및 평균 직경 148nm로 합성됨을 보여주고 있다.

[0129] 도 9는 Mg 금속원소가 도핑된 티탄산바륨 나노막대를 보여주고 있으며, 평균 길이 3.1㎛ 및 평균 직경 226nm로 합성됨을 보여주고 있다.

[0130] 도 10은 Ca 금속원소가 도핑된 티탄산바륨 나노막대를 보여주고 있으며, 평균 길이 2.8㎛ 및 평균 직경 219nm로 합성됨을 보여주고 있다.

[0131] 도 11은 Si 금속원소가 도핑된 티탄산바륨 나노막대를 보여주고 있으며, 평균 길이 2.1㎛ 및 평균 직경 158nm로 합성됨을 보여주고 있다.

[0132] 한편, 본 발명에 따른 적층형 세라믹 커패시터용 티탄산바륨 나노막대 또는 제조방법에 의해 제조된 티탄산바륨 나노막대는 막대형 구조를 갖는 분말 타입으로 제조되는 것으로서, 이를 유전체 소재로 적용하여 적층형 세라믹 커패시터를 제조할 수 있다.

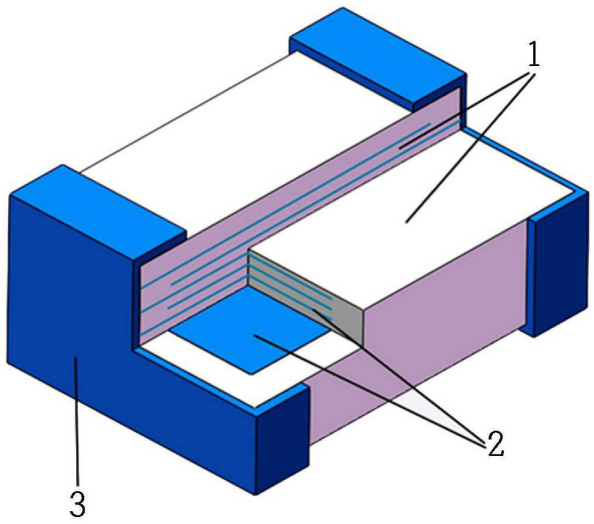
[0133] 이와 같은 상술한 구성을 갖는 본 발명을 통해서는 금속원소가 도핑된 적층형 세라믹 커패시터용 티탄산바륨 나노막대를 유전체 소재로 적용하여 X7R급 또는 X8R급 적층형 세라믹 커패시터를 제조할 수 있다.

[0134] 특히, 본 발명을 통해서는 온도 특성에 따른 안정적인 구동을 가능하게 하는 등 신뢰성을 확보할 수 있고, 티탄산바륨 나노막대 측 입자크기나 형상 및 결정화도 등을 제어할 수 있어 X7R급 또는 X8R급 등 우수한 특성을 발휘하는 전장용 MLCC 제조가 가능하며, 생산단가를 낮추면서도 양산성을 높일 수 있는 장점을 제공할 수 있다.

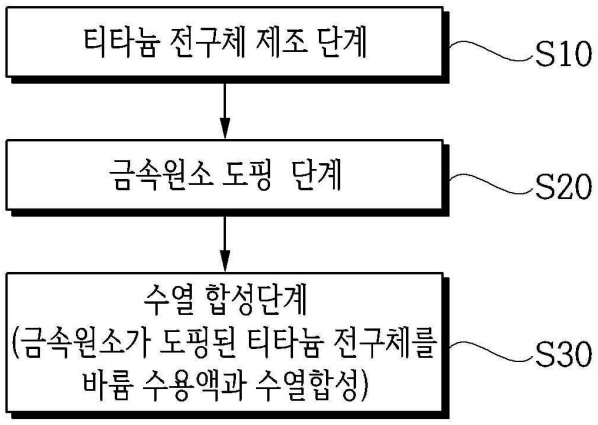
[0135] 이상에서 설명한 실시예는 본 발명의 바람직한 실시예를 설명한 것에 불과하고 이러한 실시예에 극히 한정되는 것은 아니며, 본 발명의 기술적 사상과 청구범위 내에서 이 기술분야의 당해업자에 의하여 다양한 수정과 변형 또는 단계의 치환 등이 이루어질 수 있다 할 것이며, 이는 본 발명의 기술적 권리범위 내에 속한다 할 것이다.

도면

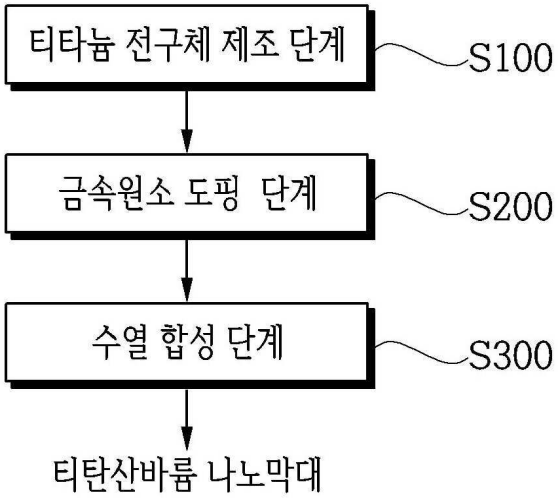
도면1



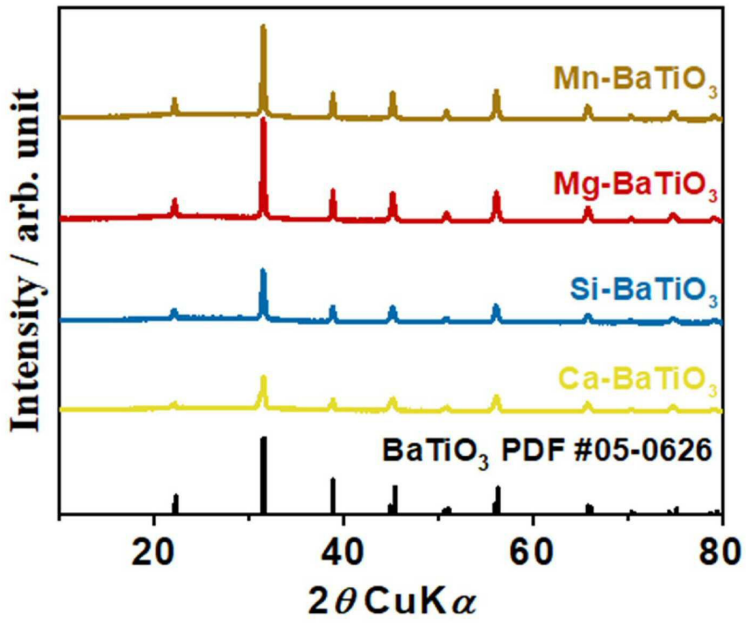
도면2


티타늄 전구체 제조 단계
S10
금속원소 도핑 단계
S20
수열 합성단계
(금속원소가 도핑된 티타늄 전구체를
바륨 수용액과 수열합성)
S30

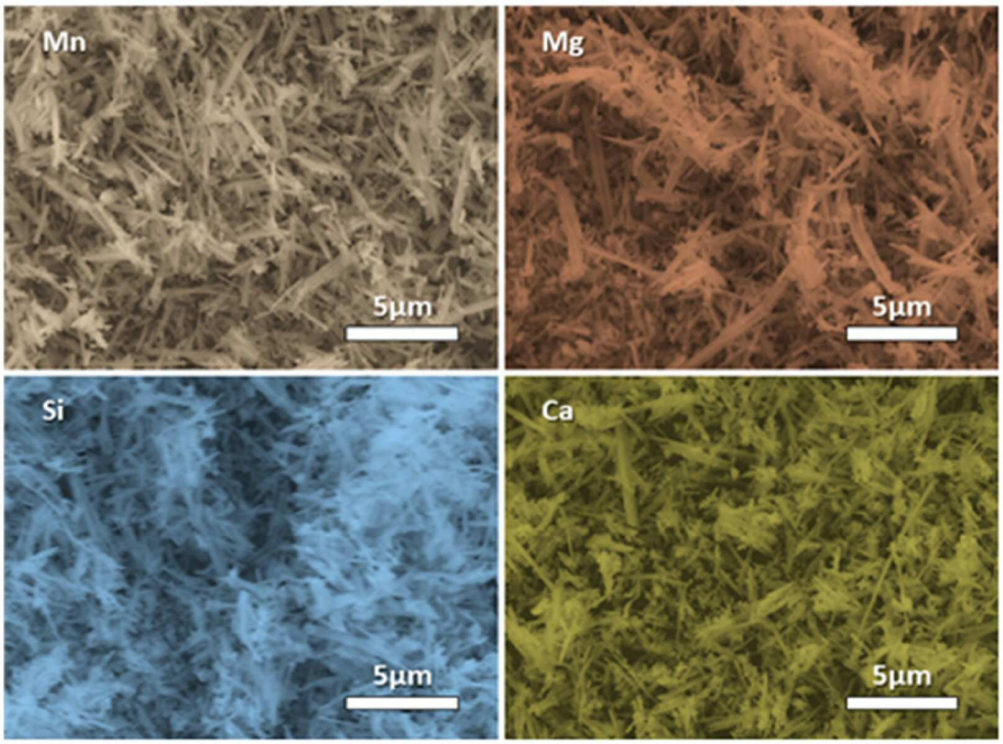
도면3


티타늄 전구체 제조 단계
S100
금속원소 도핑 단계
S200
수열 합성 단계
S300
티탄산바륨 나노막대

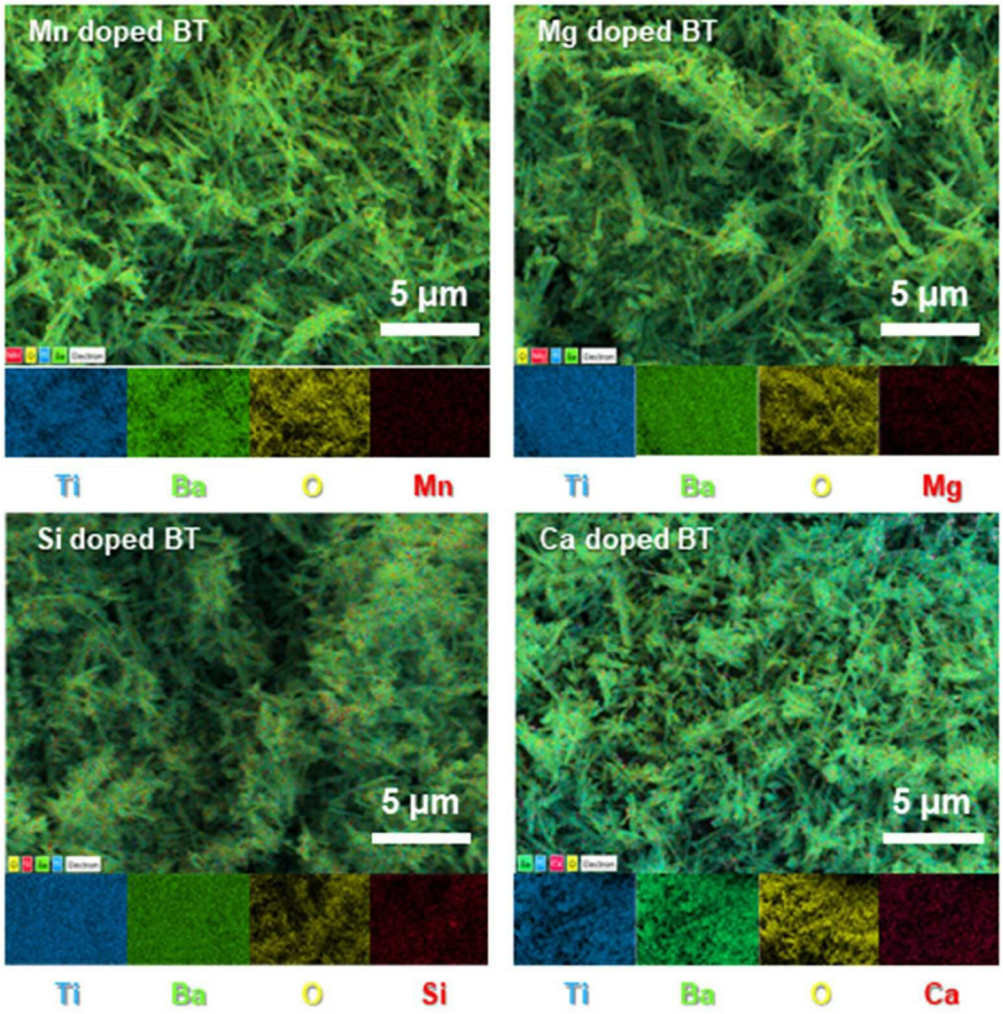
도면4


Mn-BaTiO3
Mg-BaTiO3
Si-BaTiO3
Ca-BaTiO3
BaTiO3 PDF #05-0626
Intensity / arb. unit
20
40
60
80
2θCuKα

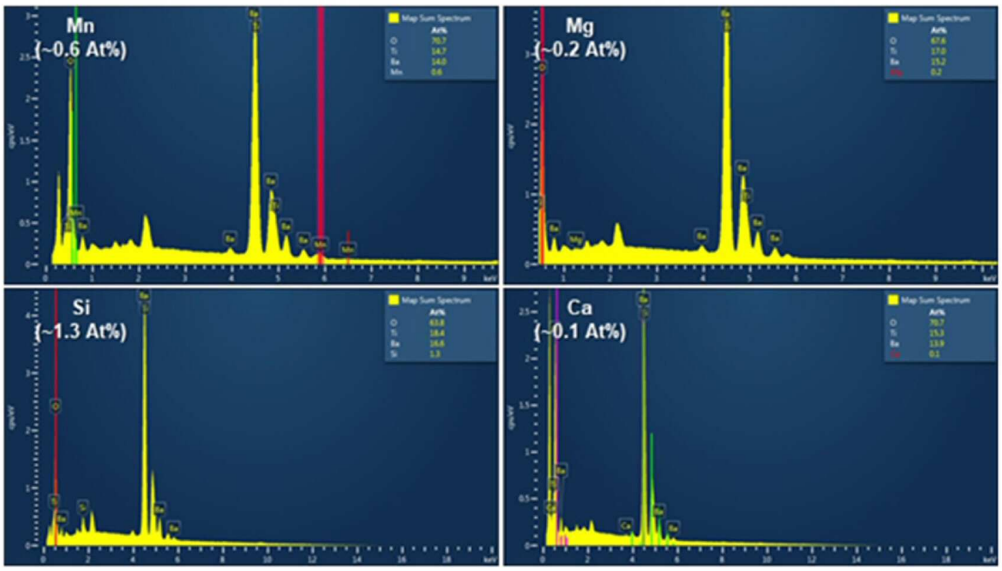
도면5


Mn
5μm
Mg
5μm
Si
5μm
Ca
5μm

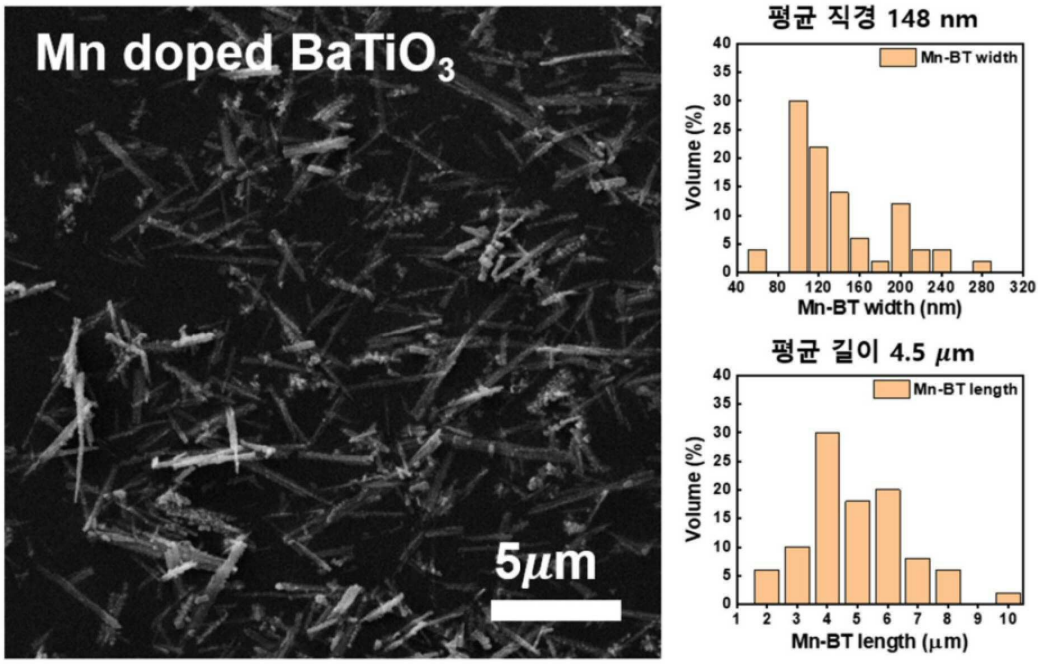
도면6


Mn doped BT
5 μm
Ti
Ba
O
Mn
Mg doped BT
5 μm
Ti
Ba
O
Mg
Si doped BT
5 μm
Ti
Ba
O
Si
Ca doped BT
5 μm
Ti
Ba
O
Ca

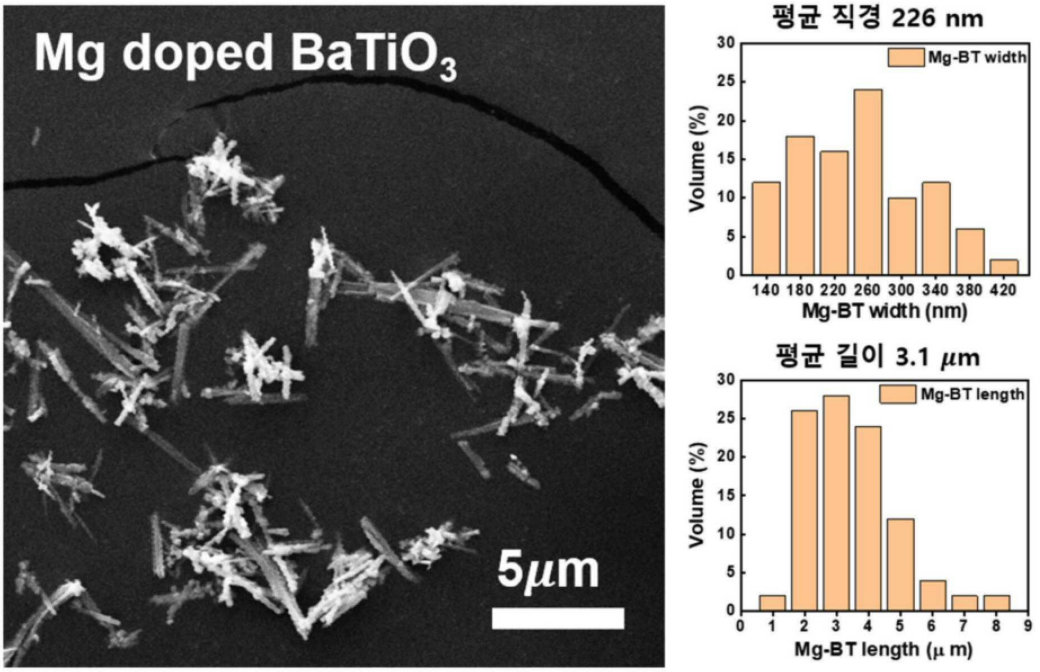
도면7


Mn
(~0.6 At%)
Mg
(~0.2 At%)
Si
(~1.3 At%)
Ca
(~0.1 At%)

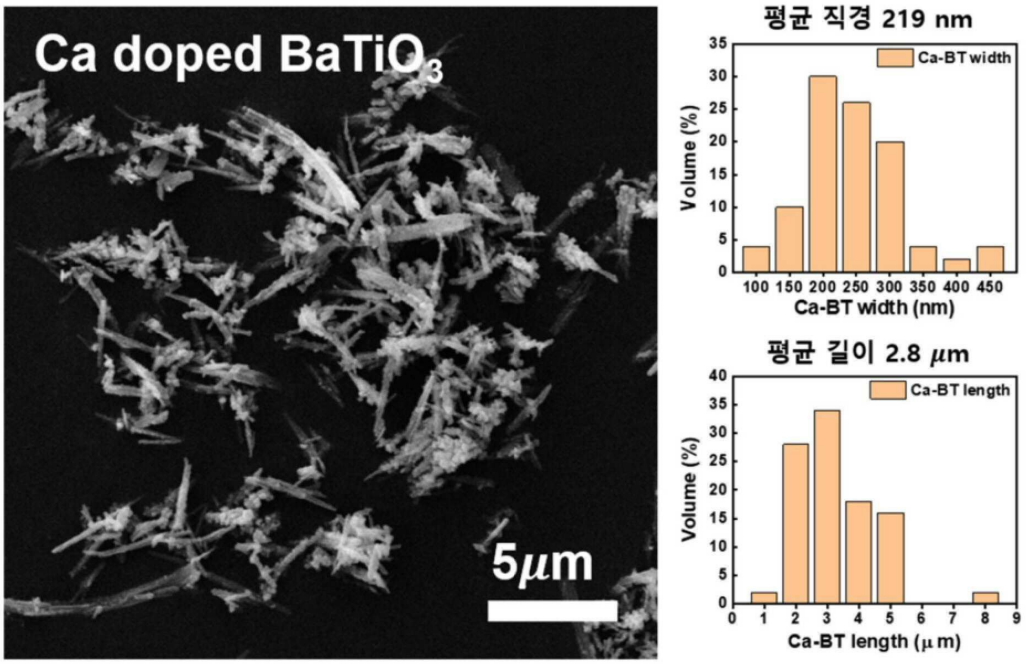
도면8


Mn doped BaTiO3
5μm
평균 직경 148 nm
Mn-BT width
Volume (%)
Mn-BT width (nm)
평균 길이 4.5 μm
Mn-BT length
Volume (%)
Mn-BT length (μm)

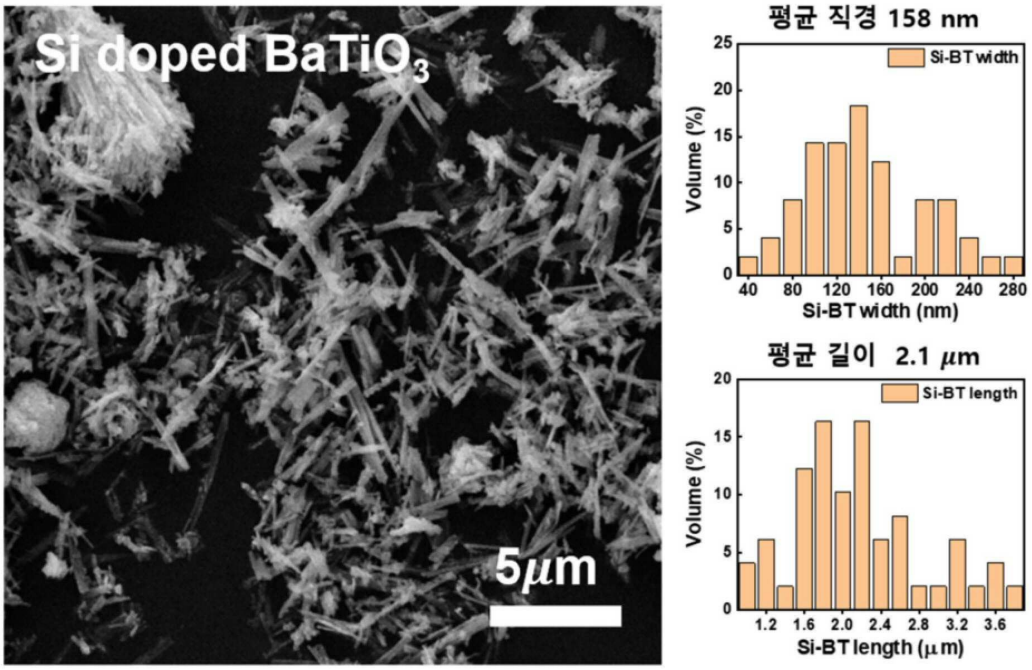
도면9


Mg doped BaTiO3
5μm
평균 직경 226 nm
Mg-BT width
Volume (%)
Mg-BT width (nm)
평균 길이 3.1 μm
Mg-BT length
Volume (%)
Mg-BT length (μ m)

도면10


Ca doped BaTiO3
5μm
평균 직경 219 nm
Ca-BT width
Volume (%)
Ca-BT width (nm)
평균 길이 2.8 μm
Ca-BT length
Volume (%)
Ca-BT length (μm)

도면11


Si doped BaTiO3
5μm
평균 직경 158 nm
Si-BT width
Volume (%)
Si-BT width (nm)
평균 길이 2.1 μm
Si-BT length
Volume (%)
Si-BT length (μm)