



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0074682
(43) 공개일자 2022년06월03일

- | | |
|---|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01G 4/12 (2006.01) C04B 35/462 (2006.01)
C04B 35/482 (2006.01) H01G 4/30 (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
H01G 4/1245 (2013.01)
C04B 35/462 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2021-0037176
(22) 출원일자 2021년03월23일
심사청구일자 2021년03월23일</p> <p>(30) 우선권주장
1020200162442 2020년11월27일 대한민국(KR)</p> | <p>(71) 출원인
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50</p> <p>(72) 발명자
조욱
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
이주현
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
김보경
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50</p> <p>(74) 대리인
특허법인 무한</p> |
|---|--|

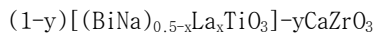
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 고온, 고전압용 유전체 세라믹 소재 및 이의 제조방법

(57) 요약

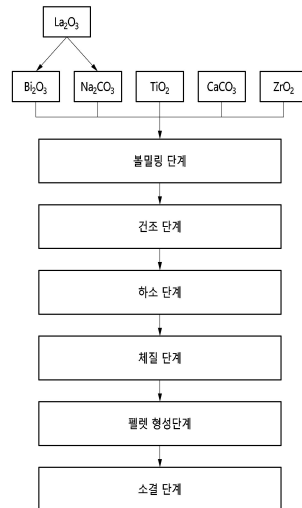
본 발명은 고온, 고전압용 유전체 세라믹 소재 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 본 발명의 일 측면은, 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는, 유전체 세라믹 소재를 제공한다.

[화학식 1]



여기서, 상기 x는, 0 내지 0.04의 실수이고, 상기 y는, 0.05 내지 0.1의 실수이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C04B 35/482 (2013.01)

H01G 4/30 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711116469
과제번호	2017K1A4A3015437
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	해외우수기관유치(R&D)
연구과제명	유니스트-헬름홀츠 울리히 미래 에너지 혁신 연구 센터
기 여 율	70/100
과제수행기관명	울산과학기술원
연구기간	2020.01.01 ~ 2021.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711120333
과제번호	2020M3D1A2102915
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	미래소재디스커버리지원(R&D)
연구과제명	X9R 초과 MLCC용 원천소재 기술개발
기 여 율	30/100
과제수행기관명	연세대학교
연구기간	2020.07.23 ~ 2021.01.22

명세서

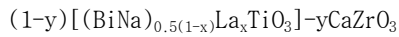
청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는,

유전체 세라믹 소재:

[화학식 1]



상기 x는, 0 내지 0.04의 실수이고,

상기 y는, 0.05 내지 0.1의 실수이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 화합물은,

단일상 (single phase) 인 것인,

유전체 세라믹 소재.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 화합물은,

ABO_3 페로브스카이트 구조를 갖는 $\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3$ 복합체에서, A-site의 Bi^{3+} 및 Na^+ 가 La^{3+} 로 동시 치환된 것인,

유전체 세라믹 소재.

청구항 4

제1항에 있어서,

- 55 °C 내지 200 °C의 온도범위에서,

정전용량 온도계수(temperature coefficient of capacitance, TCC)가 $\pm 17\%$ 이내이고,

유전손실(Dissipation Factor)이 2 % 이하이고,

절연파괴전압(BDV: Break Down Voltage)이 8.0 kV/mm 이상인 것인,

유전체 세라믹 소재.

청구항 5

제1항에 있어서,

25 ℃ 내지 200 ℃의 온도범위에서,
 정전용량 온도계수(temperature coefficient of capacitance, TCC)가 $\pm 15\%$ 이내이고,
 유전손실(Dissipation Factor)이 1 % 이하이고,
 절연과파전압(BDV: Break Down Voltage)이 8.8 kV/mm 이상인 것인,
 유전체 세라믹 소재.

청구항 6

Bi_2O_3 분말, Na_2CO_3 분말, La_2O_3 분말, TiO_2 분말, CaCO_3 분말 및 ZrO_2 분말을 혼합하여, 분말 혼합물을 준비하는 단계;
 상기 분말 혼합물을 볼 밀링하고, 건조하는 단계;
 상기 건조된 분말 혼합물을 하소하는 단계;
 상기 하소된 분말 혼합물을 체로 거르는 단계;
 상기 걸러진 분말 혼합물을 가압 성형하여 펠렛을 형성하는 단계; 및
 상기 걸러진 분말 혼합물을 소결하는 단계;를 포함하는,
 유전체 세라믹 소재의 제조방법.

청구항 7

제6항에 있어서,
 상기 볼 밀링은, 상기 분말 혼합물을 에탄올에 첨가한 후 지르코니아 볼을 사용하여 10 시간 내지 30 시간동안 수행하는 것이고,
 상기 건조는, 80 ℃ 내지 120 ℃의 온도로 10 시간 내지 30 시간 동안 수행하는 것인,
 유전체 세라믹 소재의 제조방법.

청구항 8

제6항에 있어서,
 상기 하소하는 단계는, 600 ℃ 내지 1200 ℃의 온도로 1 시간 내지 3 시간 동안 수행하는 것이고,
 상기 소결하는 단계는, 800 ℃ 내지 1500 ℃의 온도로 1 시간 내지 3 시간 동안 수행하는 것인,
 유전체 세라믹 소재의 제조방법.

청구항 9

제6항에 있어서,
 상기 체로 걸러진 분말 혼합물의 크기는, 10 μm 내지 200 μm 인 것인,
 유전체 세라믹 소재의 제조방법.

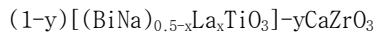
청구항 10

제6항에 있어서,

상기 유전체 세라믹 소재는, 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 것인,

유전체 세라믹 소재의 제조방법:

[화학식 1]



상기 x는, 0 내지 0.04의 실수이고,

상기 y는, 0.05 내지 0.1의 실수이다.

청구항 11

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항의 유전체 세라믹 소재 또는 제6항 내지 제10항 중 어느 한 항의 제조방법으로 제조된 유전체 세라믹 소재를 포함하는,

적층 세라믹 커패시터.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 커패시터는 전장용인 것인,

적층 세라믹 커패시터.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 고온, 고전압용 유전체 세라믹 소재 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 적층 세라믹 커패시터(Multi-Layer Ceramic Capacitor, MLCC)는 수백 층 이상의 세라믹 유전체와 내부 금속전극이 상호 교차된 적층 구조의 고유전율 커패시터로 전기에너지를 저장하는 용도로 사용되는 전자소자이다.

[0004] 최근 전기 자동차의 수요 증가 및 자동차의 전장화가 가속화되면서 자동차의 엔진, 변속기 등 발열부위(150 ℃ 이상)에서 정상적으로 작동할 수 있는 전장용 MLCC의 수요가 증가하고 있으나, 아직까지 150 ℃ 이상에서 동작 가능하며, 고신뢰성을 가진 커패시터는 전무한 실정이다.

[0005] 고신뢰성 커패시터를 개발하기 위해서는 고온까지 유전율 변화가 작고, 유전 손실이 낮으며, 고전압 특성을 보유한 유전체 소재가 필수적이다.

[0006] 이를 위해 고온 안정성을 위해 BaTiO₃ (BT) 기반의 고유전율 유전체 개발이 활발히 진행되고 있는데, 일례로 다양한 원소(Mg, Gd, Dy, Y, Mg, Mn, V, Zn)를 사용하여 의도적으로 코어-셸 형태의 결정립을 만들고 유전체 큐리 온도를 이동시켜 모재의 유전율을 제어함으로써 유전율의 온도 의존성을 낮추는 방법이 알려진 바 있다.

[0007] 그러나, 아직까지 상용 커패시터의 125 ℃의 한계 온도를 극복할 수 있는 유전체 세라믹 소재의 개발은 미비한 실정으로, 고온, 고전압 커패시터에 사용될 수 있는 유전체 세라믹 소재의 개발이 신속히 이루어질 필요가 있다.

[0008] 전술한 배경기술은 발명자가 본원의 개시 내용을 도출하는 과정에서 보유하거나 습득한 것으로서, 반드시 본 출

원 전에 일반 공중에 공개된 공지기술이라고 할 수는 없다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0010] 본 발명은 상술한 문제점을 해결하기 위한 것으로, 본 발명의 목적은, 고온, 고전압 커패시터에 적용될 수 있는 유전체 세라믹 소재 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다.
- [0011] 그러나, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 것들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 해당 분야 통상의 기술자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

- [0013] 본 발명의 일 측면은, 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는, 유전체 세라믹 소재를 제공한다.
- [0014] [화학식 1]
- [0015] $(1-y)[(\text{BiNa})_{0.5(1-x)}\text{La}_x\text{TiO}_3]-y\text{CaZrO}_3$
- [0016] 여기서, 상기 x는, 0 내지 0.04의 실수이고, 상기 y는, 0.05 내지 0.1의 실수이다.
- [0017] 일 실시형태에 따르면, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은, 단일상 (single phase) 인 것일 수 있다.
- [0018] 일 실시형태에 따르면, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은, ABO_3 페로브스카이트 구조를 갖는 $\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3$ 복합체에서, A-site의 Bi^{3+} 및 Na^+ 가 La^{3+} 로 동시 치환된 것일 수 있다.
- [0019] 일 실시형태에 따르면, 상기 유전체 세라믹 소재는, - 55 °C 내지 200 °C의 온도범위에서, 정전용량 온도계수 (temperature coefficient of capacitance, TCC)가 $\pm 17\%$ 이내이고, 유전손실(Dissipation Factor)이 2 % 이하이고, 절연과파전압(BDV: Break Down Voltage)이 8.0 kV/mm 이상인 것일 수 있다.
- [0020] 일 실시형태에 따르면, 상기 유전체 세라믹 소재는, 25 °C 내지 200 °C의 온도범위에서, 정전용량 온도계수 (temperature coefficient of capacitance, TCC)가 $\pm 15\%$ 이내이고, 유전손실(Dissipation Factor)이 1 % 이하이고, 절연과파전압(BDV: Break Down Voltage)이 8.8 kV/mm 이상인 것일 수 있다.
- [0021] 본 발명의 다른 측면은, Bi_2O_3 분말, Na_2CO_3 분말, La_2O_3 분말, TiO_2 분말, CaCO_3 분말 및 ZrO_2 분말을 혼합하여, 분말 혼합물을 준비하는 단계; 상기 분말 혼합물을 볼 밀링하고, 건조하는 단계; 상기 건조된 분말 혼합물을 하소하는 단계; 상기 하소된 분말 혼합물을 체로 거르는 단계; 상기 걸러진 분말 혼합물을 가압 성형하여 펠렛을 형성하는 단계; 및 상기 걸러진 분말 혼합물을 소결하는 단계;를 포함하는, 유전체 세라믹 소재의 제조방법을 제공한다.
- [0022] 일 실시형태에 따르면, 상기 볼 밀링은, 상기 분말 혼합물을 에탄올에 첨가한 후 지르코니아 볼을 사용하여 10 시간 내지 30 시간동안 수행하는 것이고, 상기 건조는, 80 °C 내지 120 °C의 온도로 10 시간 내지 30 시간 동안 수행하는 것일 수 있다.
- [0023] 일 실시형태에 따르면, 상기 하소하는 단계는, 600 °C 내지 1200 °C의 온도로 1 시간 내지 3 시간 동안 수행하는 것이고, 상기 소결하는 단계는, 800 °C 내지 1500 °C의 온도로 1 시간 내지 3 시간 동안 수행하는 것일 수 있다.
- [0024] 일 실시형태에 따르면, 상기 체로 걸러진 분말 혼합물의 크기는, 10 μm 내지 200 μm 인 것일 수 있다.
- [0025] 일 실시형태에 따르면, 상기 유전체 세라믹 소재는, 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 것일 수 있다.
- [0026] [화학식 1]
- [0027] $(1-y)[(\text{BiNa})_{0.5(1-x)}\text{La}_x\text{TiO}_3]-y\text{CaZrO}_3$

- [0028] 여기서, 상기 x는, 0 내지 0.04의 실수이고, 상기 y는, 0.05 내지 0.1의 실수이다.
- [0029] 본 발명의 또 다른 측면은, 상기 유전체 세라믹 소재 또는 상기 제조방법으로 제조된 유전체 세라믹 소재를 포함하는, 적층 세라믹 커패시터를 제공한다.
- [0030] 일 실시형태에 따르면, 상기 커패시터는 전장용인 것일 수 있다.

발명의 효과

- [0032] 본 발명에 따른 유전체 세라믹 소재는, 페로브스카이트 구조를 갖는 $\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3$ 복합체 A-site의 Bi^{3+} 및 Na^+ 를 La^{3+} 로 동시 치환하고, 이에 온도 보상용 소재인 CaZrO_3 를 혼합하여 형성된 화합물을 포함함으로써, 고온범위를 포함한 넓은 온도범위에서 정전용량 온도계수, 고온부 유전손실 및 절연파괴전압 특성이 개선된 효과가 있다.
- [0033] 또한, 본 발명에 따른 유전체 세라믹 소재는, 고온, 고전압용 커패시터에 적용 가능하며, 특히, EIA 규격 X8R, X9R을 만족하여 전장용 MLCC에 사용 가능한 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

- [0035] 도 1은, 본 발명의 일 실시형태에 따른 유전체 세라믹 소재의 제조 과정을 나타낸 순서도이다.
- 도 2는, $\text{BNT}(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3)$ 기반 유전체에서, Bi, Na자리에 치환되는 La의 비율, 첨가되는 CaZrO_3 의 몰비율에 따른 XRD 분석 결과이다.
- 도 3은, $\text{BNT}(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3)$ 기반 유전체에서, La을 Bi, Na자리에 동시 치환하거나 A-site에 한자리만 치환할 경우에 XRD 분석 결과이다.
- 도 4는, $\text{BNT}(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3)$ 기반 유전체에서, La을 Bi, Na자리에 동시 치환하거나 A-site에 한자리만 치환할 경우에 SEM 이미지 분석 결과이다.
- 도 5는, $\text{BNT}(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3)$ 기반 유전체에서, Bi, Na자리에 치환되는 La의 비율, 첨가되는 CaZrO_3 의 몰비율 별, 온도에 따른 유전율을 나타낸 것이다.
- 도 6은, $\text{BNT}(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3)$ 기반 유전체에서, La의 치환 사이트 별 온도에 따른 유전율을 나타낸 것이다.
- 도 7은, $(1-y)[(\text{BiNa})_{0.5(1-x)}\text{La}_x\text{TiO}_3]-y\text{CaZrO}_3$ 유전체 세라믹 소재에 있어서, y가 0.1이고, x가 0.04일 경우 (BNLT4-10CZ), - 100 °C 내지 500 °C의 온도 범위에서, 정전용량 온도계수(TCC) 및 유전손실(Dissipation Factor)을 나타낸 것이다.
- 도 8은, $(1-y)[(\text{BiNa})_{0.5(1-x)}\text{La}_x\text{TiO}_3]-y\text{CaZrO}_3$ 유전체 세라믹 소재에 있어서, y가 0.1이고, x가 0.02일 경우 (BNLT2-10CZ), - 100 °C 내지 500 °C의 온도 범위에서, 정전용량 온도계수(TCC) 및 유전손실(Dissipation Factor)을 나타낸 것이다.
- 도 9는, $0.9[(\text{BiNa})_{0.5}\text{TiO}_3]-0.1\text{CaZrO}_3$ (BNLT0-10CZ) 유전체 세라믹 소재의 절연파괴전압(BDV: Break Down Voltage)을 나타낸 것이다.
- 도 10은, $0.9[(\text{BiNa})_{0.49}\text{La}_{0.02}\text{TiO}_3]-0.1\text{CaZrO}_3$ (BNLT2-10CZ) 유전체 세라믹 소재의 절연파괴전압(BDV: Break Down Voltage)을 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0036] 이하에서, 첨부된 도면을 참조하여 실시예들을 상세하게 설명한다. 그러나, 실시예들에는 다양한 변경이 가해질 수 있어서 특허출원의 권리 범위가 이러한 실시예들에 의해 제한되거나 한정되는 것은 아니다. 실시예들에 대한 모든 변경, 균등물 내지 대체물이 권리 범위에 포함되는 것으로 이해되어야 한다.

- [0037] 실시예에서 사용한 용어는 단지 설명을 목적으로 사용된 것으로, 한정하려는 의도로 해석되어서는 안 된다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 명세서에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [0038] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 실시예가 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥 상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.
- [0039] 또한, 첨부 도면을 참조하여 설명함에 있어, 도면 부호에 관계없이 동일한 구성 요소는 동일한 참조부호를 부여하고 이에 대한 중복되는 설명은 생략하기로 한다. 실시예를 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 실시예의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략한다.
- [0040] 또한, 실시 예의 구성 요소를 설명하는 데 있어서, 제 1, 제 2, A, B, (a), (b) 등의 용어를 사용할 수 있다. 이러한 용어는 그 구성 요소를 다른 구성 요소와 구별하기 위한 것일 뿐, 그 용어에 의해 해당 구성 요소의 본질이나 차례 또는 순서 등이 한정되지 않는다. 어떤 구성 요소가 다른 구성요소에 "연결", "결합" 또는 "접속"된다고 기재된 경우, 그 구성 요소는 그 다른 구성요소에 직접적으로 연결되거나 접속될 수 있지만, 각 구성 요소 사이에 또 다른 구성 요소가 "연결", "결합" 또는 "접속"될 수도 있다고 이해되어야 할 것이다.
- [0041] 어느 하나의 실시 예에 포함된 구성요소와, 공통적인 기능을 포함하는 구성요소는, 다른 실시 예에서 동일한 명칭을 사용하여 설명하기로 한다. 반대되는 기재가 없는 이상, 어느 하나의 실시 예에 기재한 설명은 다른 실시 예에도 적용될 수 있으며, 중복되는 범위에서 구체적인 설명은 생략하기로 한다.
- [0043] 본 발명의 일 측면은, 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는, 유전체 세라믹 소재를 제공한다.
- [0044] [화학식 1]
- [0045] $(1-y)[(\text{BiNa})_{0.5(1-x)}\text{La}_x\text{TiO}_3]-y\text{CaZrO}_3$
- [0046] 여기서, 상기 x는, 0 내지 0.04의 실수이고, 상기 y는, 0.05 내지 0.1의 실수이다.
- [0047] 본 발명에 따른 세라믹 조성물은, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함함으로써, 고온, 고전압용 유전체 세라믹 소재를 제조할 수 있는 효과가 있다.
- [0049] 일 실시형태에 따르면, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은, 단일상 (single phase) 인 것일 수 있다.
- [0050] 단일상으로 구성된다는 것은 하나의 상(phase)으로 구성되고 2개 이상으로 상으로 분리되지 않음을 의미할 수 있다.
- [0051] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물에 있어서, 상기 x 및 상기 y의 범위는, 화합물이 단일상으로 형성되는 범위일 수 있으며, 만일, 상기 x 또는 상기 y가 상기 범위를 벗어날 경우, 이차상이 형성될 수 있다.
- [0052] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물에 있어서, 상기 CaZrO_3 는 온도 보상용 소재로서, 유전체의 정전용량 온도계수(TCC), 유전손실(DF), 절연파괴전압(BDV)을 개선시키는 역할을 한다.
- [0053] 유전체가 고온에서 사용되기 위해서는 유전율의 온도안정성이 좋아야 하며, 작동 온도범위 내에서 유전손실 또한 작아야 한다. 그러나 대부분의 유전체는 유전율의 온도 안정성은 좋으나 200 ℃ 이상의 온도에서 유전 손실이 급격히 증가하는 경향이 있어 고온 유전체로 활용되는데 어려움이 있다.
- [0054] 본 발명에 따른 유전체 세라믹 소재는, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함함으로써, 이로부터 제조되는 유전체의 고온에서의 유전율의 온도 안정성을 확보하면서 유전손실을 감소시킬 수 있는 특징이 있다.

- [0056] 일 실시형태에 따르면, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은, ABO_3 페로브스카이트 구조를 갖는 $Bi_{1/2}Na_{1/2}TiO_3$ 복합체에서, A-site의 Bi^{3+} 및 Na^+ 가 La^{3+} 로 동시 치환된 것일 수 있다.
- [0057] 상기 $Bi_{1/2}Na_{1/2}TiO_3$ 유전체는, ABO_3 페로브스카이트 구조를 가지고 있으며, A-site에는 Bi^{3+} 및 Na^+ 가 존재한다. A-site에 위치하는 Bi^{3+} 및 Na^+ 의 일부를 La^{3+} 로 동시 치환해주면, 유전체의 정전용량 온도계수(TCC), 유전손실(DF) 및 절연파괴전압(BDV)가 모두 개선될 수 있다.
- [0058] 만일, A-site의 Bi^{3+} 및 Na^+ 중, 하나의 자리만 La^{3+} 로 치환될 경우, 이차상이 형성되거나, Zr-rich phase가 발생할 수 있으며, 정전용량 온도계수(TCC), 유전손실(DF), 절연파괴전압(BDV) 개선 효과가 저하될 수 있다.
- [0059] 특히, La의 치환은, 유전손실(DF), 절연파괴전압(BDV)을 개선하는데 핵심적인 요소로 작용한다.
- [0061] 일 실시형태에 따르면, 상기 유전체 세라믹 소재는, $-55\text{ }^{\circ}\text{C}$ 내지 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 의 온도범위에서, 정전용량 온도계수(temperature coefficient of capacitance, TCC)가 $\pm 17\%$ 이내이고, 유전손실(Dissipation Factor)이 2% 이하이고, 절연파괴전압(BDV: Break Down Voltage)이 8.0 kV/mm 이상인 것일 수 있다.
- [0062] 일 실시형태에 따르면, 상기 유전체 세라믹 소재는, $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 내지 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 의 온도범위에서, 정전용량 온도계수(temperature coefficient of capacitance, TCC)가 $\pm 15\%$ 이내이고, 유전손실(Dissipation Factor)이 1% 이하이고, 절연파괴전압(BDV: Break Down Voltage)이 8.8 kV/mm 이상인 것일 수 있다.
- [0063] 상기 정전용량 온도계수(TCC)는, 주변 온도에 대한 정전용량 변화를 의미한다.
- [0064] 상기 유전손실(Dissipation Factor)은, 교류회로에서 커패시터의 등가직렬회로 저항에 의해 발생되는 손실계수를 의미하는 것으로, 일반적으로는 $\tan \delta$ 로 표기된다. 유전손실은 전력손실과 비례하며, 높은 유전손실은 절연 저항이 낮아 고전압 충전과정 또는 반복적인 전압 충전과정 중 파괴나 열화를 발생시켜 수명을 저하시키는 원인이 된다.
- [0065] 상기 절연파괴전압(BDV: Break Down Voltage)은, 절연파괴 전압이 일어나는 전압을 의미하는 것이다.
- [0067] 본 발명의 다른 측면은, Bi_2O_3 분말, Na_2CO_3 분말, La_2O_3 분말, TiO_2 분말, $CaCO_3$ 분말 및 ZrO_2 분말을 혼합하여, 분말 혼합물을 준비하는 단계; 상기 분말 혼합물을 볼 밀링하고, 건조하는 단계; 상기 건조된 분말 혼합물을 하소하는 단계; 상기 하소된 분말 혼합물을 체로 거르는 단계; 상기 걸러진 분말 혼합물을 가압 성형하여 펠렛을 형성하는 단계; 및 상기 걸러진 분말 혼합물을 소결하는 단계;를 포함하는, 유전체 세라믹 소재의 제조방법을 제공한다.
- [0069] 일 실시형태에 따르면, 상기 분말 혼합물을 준비하는 단계는, 상기 모재 분말인 Bi_2O_3 분말, Na_2CO_3 분말, La_2O_3 분말, TiO_2 분말, $CaCO_3$ 분말 및 ZrO_2 분말을 화학양론비에 따라 칭량하여 혼합하는 것일 수 있다.
- [0070] 즉, 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 형성하도록 각 성분 분말을 칭량하여 혼합하는 것일 수 있다.
- [0071] [화학식 1]
- [0072] $(1-y)[(BiNa)_{0.5(1-x)}La_xTiO_3]-yCaZrO_3$
- [0073] 여기서, 상기 x는, 0 내지 0.04의 실수이고, 상기 y는, 0.05 내지 0.1의 실수이다.
- [0075] 일 실시형태에 따르면, 상기 볼 밀링은, 상기 분말 혼합물을 에탄올에 첨가한 후 지르코니아 볼을 사용하여 10 시간 내지 30 시간동안 수행하는 것이고, 상기 건조는, $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 내지 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 의 온도로 10 시간 내지 30 시간 동안 수행하는 것일 수 있다.
- [0076] 바람직하게는, 상기 볼 밀링은, 상기 분말 혼합물을 에탄올에 첨가한 후 지르코니아 볼을 사용하여 20 시간 내

지 30 시간동안 수행하는 것일 수 있고, 상기 건조는, 80 ℃ 내지 120 ℃의 온도로 20 시간 내지 30 시간 동안 수행하는 것일 수 있다.

[0077] 일 실시형태에 따르면, 상기 하소하는 단계는, 600 ℃ 내지 1200 ℃의 온도로 1 시간 내지 3 시간 동안 수행하는 것이고, 상기 소결하는 단계는, 800 ℃ 내지 1500 ℃의 온도로 1 시간 내지 3 시간 동안 수행하는 것일 수 있다.

[0078] 바람직하게는, 상기 하소하는 단계는, 800 ℃ 내지 1000 ℃의 온도로 1 시간 내지 3 시간 동안 수행하는 것이고, 상기 소결하는 단계는, 1000 ℃ 내지 1200 ℃의 온도로 1 시간 내지 3 시간 동안 수행하는 것일 수 있다.

[0079] 상기 소결하는 단계를 통해 얻어진 최종 생성물은, 페로브스카이트 결정구조를 가질 수 있다.

[0080] 만일, 상기 소결하는 단계가 상기 온도 범위 미만의 온도에서 수행될 경우 페로브스카이트 결정성이 낮아질 수 있고, 상기 온도 범위를 초과한 온도에서 수행될 경우 입자 크기가 너무 커지거나 구조 내 결함이 발생할 수 있다.

[0081] 상기 소결하는 단계는, 공기 중 에서 수행되는 것일 수 있으며, 이는 화학양론비를 정확하게 조절하기 위한 것일 수 있다.

[0082] 상기 소결하는 단계는, 불활성 분위기에서 수행되지 않는데, 불활성 분위기에서 소결 시 Bi의 휘발로 인해 화학양론비가 달라질 수 있기 때문이다.

[0084] 일 실시형태에 따르면, 상기 하소된 분말 혼합물을 체로 거르는 단계는, 입도 균일성을 증가시키기 위하여 수행되는 것일 수 있다.

[0085] 일 실시형태에 따르면, 상기 체로 걸러진 분말 혼합물의 크기는, 10 μm 내지 200 μm 인 것일 수 있다.

[0086] 바람직하게는, 상기 체로 걸러진 분말 혼합물의 크기는, 10 μm 내지 150 μm 인 것일 수 있고, 더욱 바람직하게는, 10 μm 내지 120 μm 인 것일 수 있다.

[0087] 일 실시형태에 따르면, 상기 소결하는 단계 이 후, 형성된 입자의 직경은 1 μm 내지 5 μm인 것일 수 있다.

[0088] 바람직하게는, 형성된 입자의 직경은 1.5 μm 내지 3 μm인 것일 수 있고, 더욱 바람직하게는, 1.5 μm 내지 2.5 μm인 것일 수 있다.

[0090] 일 실시형태에 따르면, 상기 유전체 세라믹 소재는, 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 것일 수 있다.

[0091] [화학식 1]

[0092] $(1-y)[(BiNa)_{0.5(1-x)}La_xTiO_3]-yCaZrO_3$

[0093] 여기서, 상기 x는, 0 내지 0.04의 실수이고, 상기 y는, 0.05 내지 0.1의 실수이다.

[0095] 본 발명의 또 다른 측면은, 상기 제조방법으로 제조되고, - 55 ℃ 내지 200 ℃의 온도범위에서, 정전용량 온도계수(temperature coefficient of capacitance, TCC)가 ±17 % 이내이고, 유전손실(Dissipation Factor)이 2 % 이하이고, 절연파괴전압(BDV: Break Down Voltage)이 8.0 kV/mm 이상인, 유전체 세라믹 소재를 제공한다.

[0096] 일 실시형태에 따르면, 상기 유전체 세라믹 소재는, 25 ℃ 내지 200 ℃의 온도범위에서, 정전용량 온도계수(temperature coefficient of capacitance, TCC)가 ±15 % 이내이고, 유전손실(Dissipation Factor)이 1 % 이하이고, 절연파괴전압(BDV: Break Down Voltage)이 8.8 kV/mm 이상인 것일 수 있다.

[0098] 본 발명의 또 다른 측면은, 상기 유전체 세라믹 소재 또는 상기 제조방법으로 제조된 유전체 세라믹 소재를 포함하는, 적층 세라믹 커패시터를 제공한다.

- [0099] 일 실시형태에 따르면, 상기 커패시터는 전장용인 것일 수 있다.
- [0100] 상기 유전체 세라믹 소재는, 유전체 세라믹 소재의 EIA규격 X8R, X9R을 만족하므로, 전장용 고온, 고전압 커패시터에 사용될 수 있다.
- [0101] 상기 전장용 커패시터는, 150 ℃ 이상, 200 ℃ 이상에서 작동이 가능한 것일 수 있다.
- [0103] 이하, 실시예 및 비교예에 의하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다.
- [0104] 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0106] <실시예 1> 유전체 세라믹 소재의 제조
- [0107] Bi_2O_3 분말, Na_2CO_3 분말, La_2O_3 분말, TiO_2 분말, CaCO_3 분말 및 ZrO_2 분말을 화학양론비에 따라 칭량하여 혼합하였다.
- [0108] 상기 분말 혼합물을 에탄올을 첨가한 후, 지르코니아 볼을 사용하여 24 시간 동안 습식 볼 밀링을 수행하고, 100 ℃의 온도에서 24 시간 동안 건조하였다.
- [0109] 건조된 혼합물을 850 ℃의 온도에서 2 시간 동안 하소한 후, 체로 걸러 100 μm 이하의 분말 혼합물을 얻은 다음, 직경 12 mm, 두께 1 mm 몰드에 넣어 70 MPa 압력 하에서 펠렛(pellet) 형태로 성형하였다. 이어서, 펠렛을 1100 ~ 1170 ℃에서 2 시간 동안 소결하였다.
- [0111] 도 1은, 본 발명의 일 실시형태에 따른 유전체 세라믹 소재의 제조 과정을 나타낸 순서도이다.
- [0112] 도 1을 참조하면, 본 발명에 따른 유전체 세라믹 소재의 제조 과정은, 분말 혼합물의 볼 밀링 단계, 건조 단계, 하소 단계, 체질하는 단계, 가압 성형하여 펠렛을 형성하는 단계, 소결하는 단계 순으로 진행됨을 이해할 수 있다.
- [0113] 여기서, 분말 혼합물은 모재 분말을 화학양론비에 따라 칭량하여 혼합한다.
- [0115] <실험예 1> 유전체 세라믹 소재의 상(phase) 분석
- [0116] $\text{BNT}(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3)$ 기반 유전체에서, Bi, Na자리에 치환되는 La의 비율, 첨가되는 CaZrO_3 의 몰비율에 따른 상변화를 분석하였다.
- [0118] 도 2는, $\text{BNT}(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3)$ 기반 유전체에서, Bi, Na자리에 치환되는 La의 비율, 첨가되는 CaZrO_3 의 몰비율에 따른 XRD 분석 결과이다.
- [0119] XRD 그래프에서, 화학식 1을 기준으로, 각 화학양론비에 따른 유전체 소재의 화학식을 표 1에 나타내었다.
- [0120] [화학식 1]
- [0121] $(1-y)[(\text{BiNa})_{0.5(1-x)}\text{La}_x\text{TiO}_3]-y\text{CaZrO}_3$

표 1

	x	y	화학조성
BNLT0-5CZ	0	0.05	$0.95[\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3]-0.05\text{CaZrO}_3$
BNLT0-10CZ	0	0.1	$0.9[\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3]-0.1\text{CaZrO}_3$
BNLT2-10CZ	0.02	0.1	$0.9[(\text{Bi}_{0.49}\text{Na}_{0.49})\text{La}_{0.02}\text{TiO}_3]-0.1\text{CaZrO}_3$
BNLT4-10CZ	0.04	0.1	$0.9[(\text{Bi}_{0.48}\text{Na}_{0.48})\text{La}_{0.04}\text{TiO}_3]-0.1\text{CaZrO}_3$

[0123] 도 2를 참조하면, $(1-y)[(\text{BiNa})_{0.5(1-x)}\text{La}_x\text{TiO}_3]-y\text{CaZrO}_3$ 유전체 세라믹 소재에 있어서, y 가 0.1인 경우까지 이차상 없이 합성이 잘 이루어지는 것을 확인할 수 있다.

[0124] 또한, La을 Bi, Na자리에 동시 치환할 시, x 가 0.04인 경우까지 치환이 잘 되었음을 확인할 수 있으며, 그 이상일 경우 이차상이 생성되었다.

[0126] 도 3은, $\text{BNT}(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3)$ 기반 유전체에서, La을 Bi, Na자리에 동시 치환하거나 A-site에 한자리만 치환할 경우에 XRD 분석 결과이다.

[0127] XRD 그래프에서, 각 화학양론비에 따른 유전체 소재의 화학식을 표 2에 나타내었다.

표 2

[0128]	x	y	화학조성
BNLT2-10CZ_Bi, Na $(1-y)[(\text{BiNa})_{0.5(1-x)}\text{La}_x\text{TiO}_3]-y\text{CaZrO}_3$	0.02	0.1	$0.9[(\text{Bi}_{0.49}\text{Na}_{0.49})\text{La}_{0.02}\text{TiO}_3]-0.1\text{CaZrO}_3$
BNLT2-10CZ-Bi $(1-y)[(\text{Bi}_{0.5-x}\text{Na}_{0.5}\text{La}_x)\text{TiO}_3]-y\text{CaZrO}_3$	0.02	0.1	$0.9[(\text{Bi}_{0.48}\text{Na}_{0.5}\text{La}_{0.02})\text{TiO}_3]-0.1\text{CaZrO}_3$
BNLT2-10CZ-Na $(1-y)[(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5-x}\text{La}_x)\text{TiO}_3]-y\text{CaZrO}_3$	0.02	0.1	$0.9[(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.48}\text{La}_{0.02})\text{TiO}_3]-0.1\text{CaZrO}_3$
BNLT2-10CZ-Ca $(1-y)[(\text{BiNa})_{0.5}\text{La}_x\text{TiO}_3]-y\text{Ca}_{1-x}\text{ZrO}_3$	0.02	0.1	$0.9[(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{La}_{0.02}\text{TiO}_3]-0.1\text{Ca}_{0.98}\text{ZrO}_3$

[0129] 도 3을 참조하면, La을 Bi 및 Na자리에 동시 치환이 아닌 각 A-site 한자리만 치환할 시, Na 자리만 치환하는 경우 이차상을 만드는 것을 확인할 수 있다.

[0131] 도 4는, $\text{BNT}(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3)$ 기반 유전체에서, La을 Bi, Na자리에 동시 치환하거나 A-site에 한자리만 치환할 경우에 SEM 이미지 분석 결과이다.

[0132] 도 4를 참조하면, La이 Bi 자리만 치환했을 때 Zr-rich phase가 발견되는 것을 확인할 수 있다.

[0134] <실험예 2> 유전체 세라믹 소재의 전기적 특성 분석

[0135] $\text{BNT}(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3)$ 기반 유전체에서, Bi, Na자리에 치환되는 La의 비율, 첨가되는 CaZrO_3 의 몰비율에 따른 전기적 특성을 분석하였다.

[0136] 유전율은, 임피던스 측정장비 HP-4192A(Hewlett-Packard Company)를 사용하여 자체 제작 샘플 지그를 통해 상온 내지 400 °C 온도범위에서 측정하였다.

[0137] TCC 및 DF는, 온도 의존 유전율, 유전손실 그래프에서 하기 수식을 통해 산출하였다.

$$[0138] \quad TCC = \Delta\epsilon/\epsilon_{RT} = \frac{\epsilon_{200^\circ\text{C}} - \epsilon_{RT}}{\epsilon_{RT}} \times 100 [\%]$$

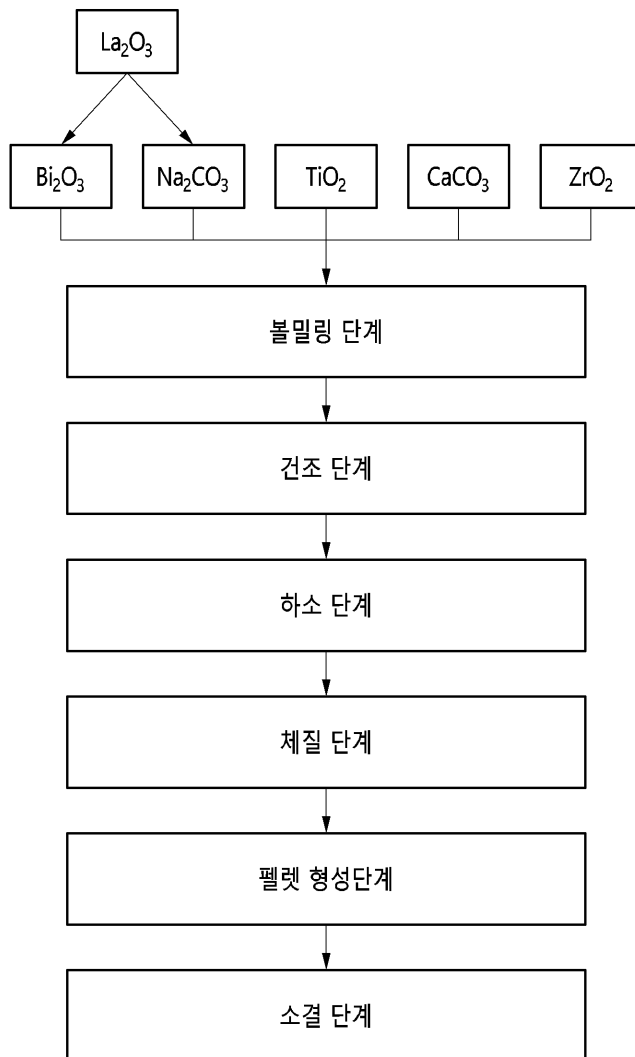
$$[0139] \quad DF = \tan \delta \times 100 [\%]$$

[0140] 절연 파괴전압은, Short time method를 사용하여 0.5 kV/s 속도로 10 kV/mm 까지 가하면서 샘플이 통전되는 전압으로 산출하였다.

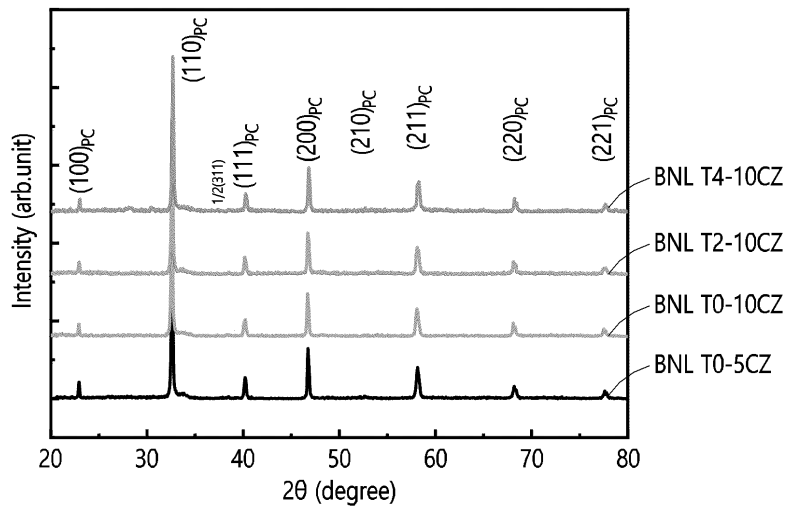
- [0142] 도 5는, BNT($\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3$) 기반 유전체에서, Bi, Na자리에 치환되는 La의 비율, 첨가되는 CaZrO_3 의 몰비율 별, 온도에 따른 유전율을 나타낸 것이다.
- [0143] 여기서, 상기 유전체는 1150 °C의 소결온도 및 2 시간의 소결 시간으로 제조된 것이다.
- [0144] 도 5를 참조하면, $(1-y)[(\text{BiNa})_{0.5(1-x)}\text{La}_x\text{TiO}_3]-y\text{CaZrO}_3$ 유전체 세라믹 소재에 있어서, y가 0.1이고, x가 0.02일 경우 온도에 따른 유전율 특성이 최적으로 발현됨을 알 수 있다.
- [0146] 도 6은, BNT($\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3$) 기반 유전체에서, La의 치환 사이트 별 온도에 따른 유전율을 나타낸 것이다.
- [0147] 여기서, 상기 유전체는 1150 °C의 소결온도 및 2 시간의 소결 시간으로 제조된 것이다.
- [0148] 도 6을 참조하면, La가 Bi, Na를 동시 치환할 경우 온도에 따른 유전율 특성이 최적으로 발현됨을 알 수 있다.
- [0150] 도 7은, $(1-y)[(\text{BiNa})_{0.5(1-x)}\text{La}_x\text{TiO}_3]-y\text{CaZrO}_3$ 유전체 세라믹 소재에 있어서, y가 0.1이고, x가 0.04일 경우 (BNLT4-10CZ), - 100 °C 내지 500 °C의 온도 범위에서, 정전용량 온도계수(TCC) 및 유전손실(Dissipation Factor)을 나타낸 것이다.
- [0151] 도 7을 참조하면, - 55 °C 내지 200 °C의 온도 범위에서, TCC가 17 %, DF가 1.4 %로 나타난 것을 확인할 수 있다.
- [0153] 도 8은, $(1-y)[(\text{BiNa})_{0.5(1-x)}\text{La}_x\text{TiO}_3]-y\text{CaZrO}_3$ 유전체 세라믹 소재에 있어서, y가 0.1이고, x가 0.02일 경우 (BNLT2-10CZ), - 100 °C 내지 500 °C의 온도 범위에서, 정전용량 온도계수(TCC) 및 유전손실(Dissipation Factor)을 나타낸 것이다.
- [0154] 도 8을 참조하면, 상온 내지 200 °C의 온도 범위에서, TCC가 14.5 %, DF가 1 %로 나타난 것을 확인할 수 있다.
- [0155] 특히, - 55 °C 내지 450 °C의 온도 범위에서, TCC 15 %를 만족하는 것을 확인할 수 있다.
- [0157] 도 9는, $0.9[(\text{BiNa})_{0.5}\text{TiO}_3]-0.1\text{CaZrO}_3$ (BNLT0-10Cz) 유전체 세라믹 소재의 절연파괴전압(BDV: Break Down Voltage)을 나타낸 것이다.
- [0158] 도 9를 참조하면, $(1-y)[(\text{BiNa})_{0.5(1-x)}\text{La}_x\text{TiO}_3]-y\text{CaZrO}_3$ 유전체 세라믹 소재에 있어서, y가 0.1이고, x가 0일 경우(BNLT0-10CZ)에, 절연파괴전압이 8 kV/mm로 나타남을 확인할 수 있다.
- [0159] 도 10은, $0.9[(\text{BiNa})_{0.49}\text{La}_{0.02}\text{TiO}_3]-0.1\text{CaZrO}_3$ (BNLT2-10CZ) 유전체 세라믹 소재의 절연파괴전압(BDV: Break Down Voltage)을 나타낸 것이다.
- [0160] 도 10을 참조하면, $(1-y)[(\text{BiNa})_{0.5(1-x)}\text{La}_x\text{TiO}_3]-y\text{CaZrO}_3$ 유전체 세라믹 소재에 있어서, y가 0.1이고, x가 0.02일 경우(BNLT2-10CZ)에, 절연파괴전압이 8.8 kV/mm로 나타남을 확인할 수 있다.
- [0161] 이를 통해, La이 Bi, Na 자리를 동시 치환할 때 절연파괴전압 개선됨을 알 수 있다.
- [0163] 이상과 같이 실시예들이 비록 한정된 도면에 의해 설명되었으나, 해당 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 상기를 기초로 다양한 기술적 수정 및 변형을 적용할 수 있다. 예를 들어, 설명된 기술들이 설명된 방법과 다른 순서로 수행되거나, 및/또는 설명된 시스템, 구조, 장치, 회로 등의 구성요소들이 설명된 방법과 다른 형태로 결합 또는 조합되거나, 다른 구성요소 또는 균등물에 의하여 대치되거나 치환되더라도 적절한 결과가 달성될 수 있다.
- [0164] 그러므로, 다른 구현들, 다른 실시예들 및 특허청구범위와 균등한 것들도 후술하는 청구범위의 범위에 속한다.

도면

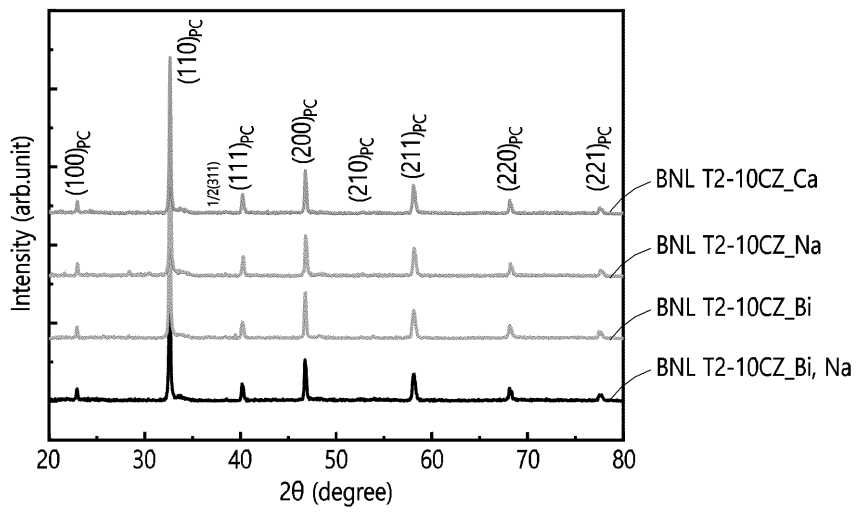
도면1



도면2

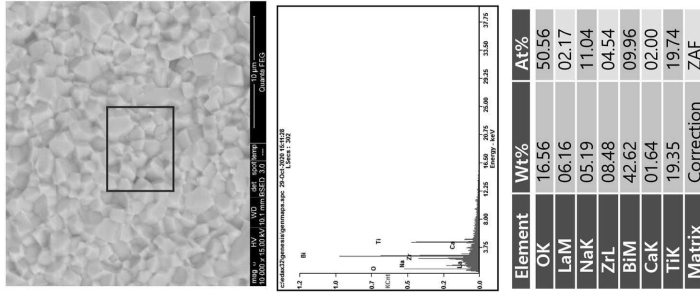


도면3

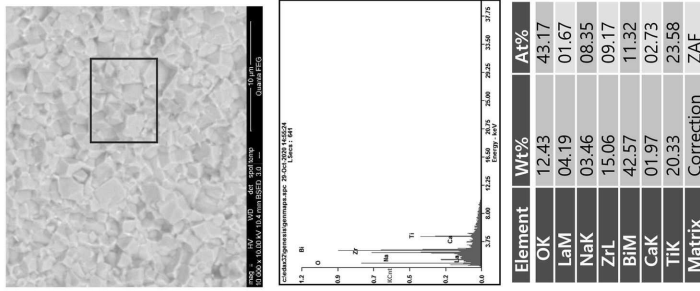


도면4

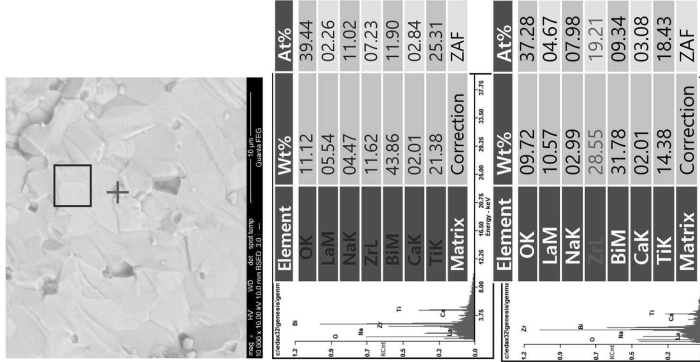
BNLT2-10CZ-Ca



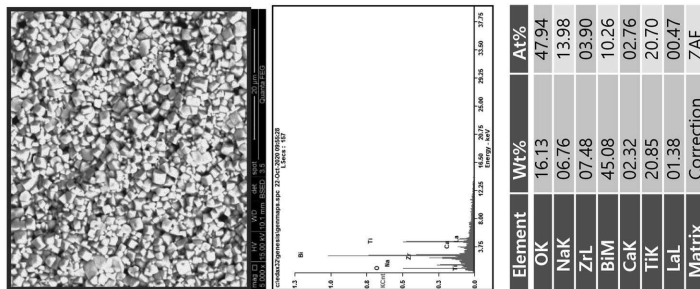
BNLT2-10CZ-Na



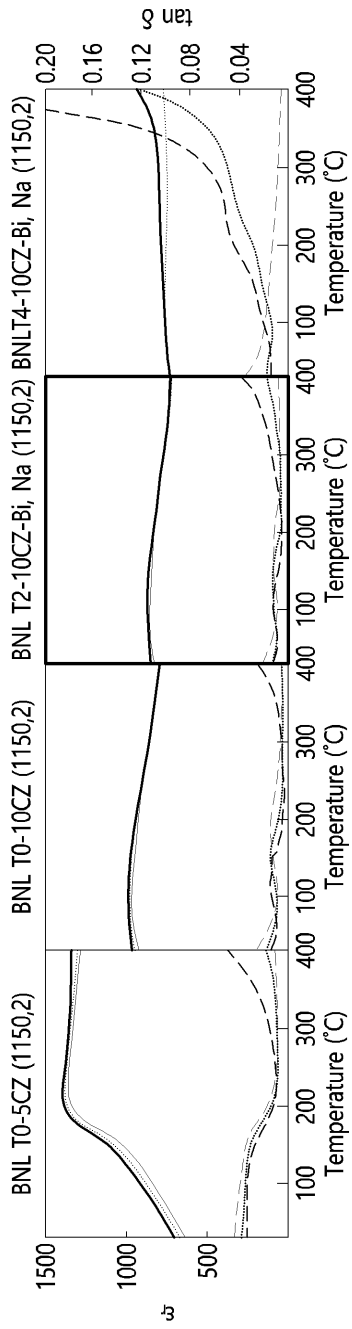
BNLT2-10CZ-Bi



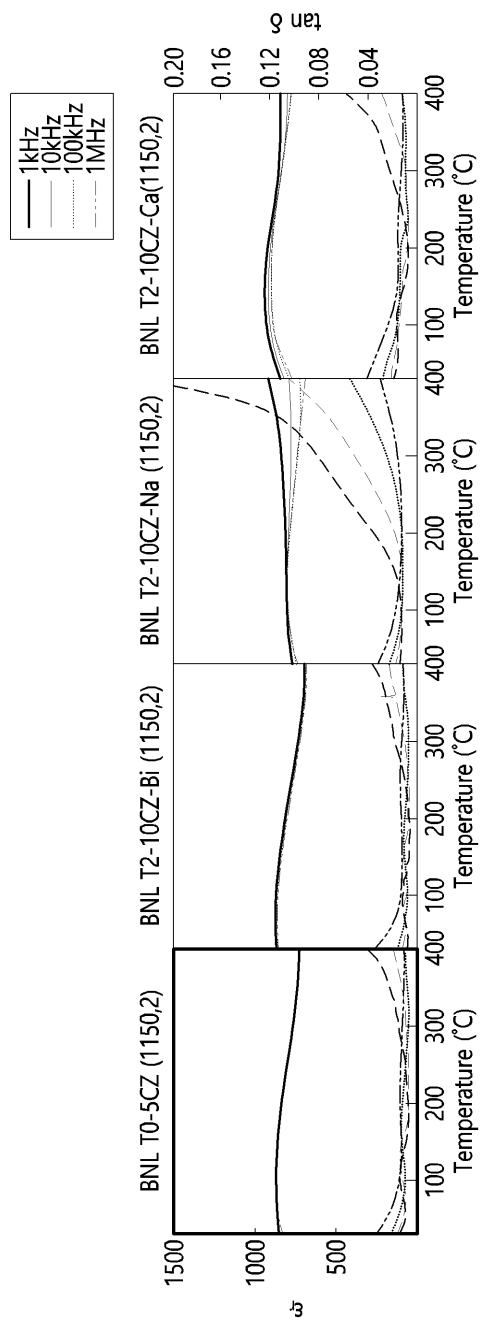
BNLT2-10CZ-Bi,Na



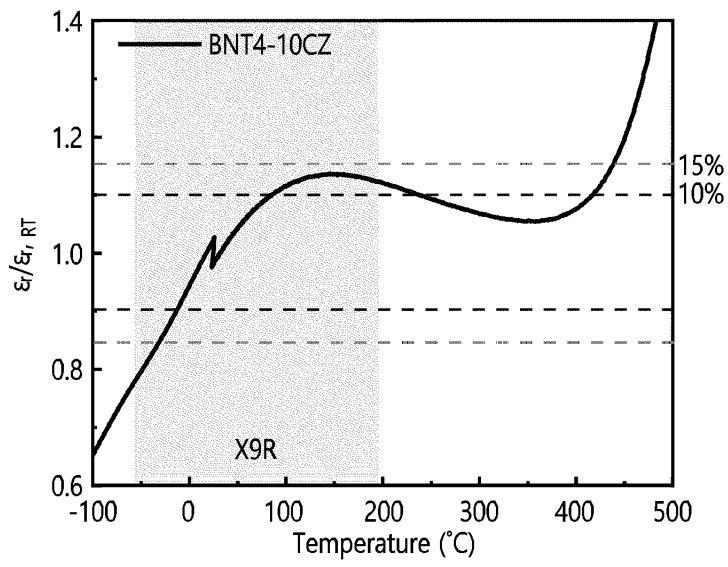
도면5



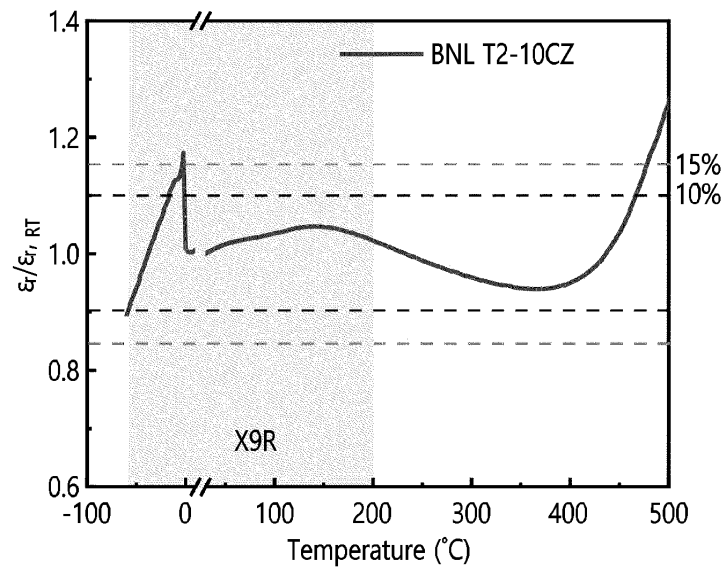
도면6



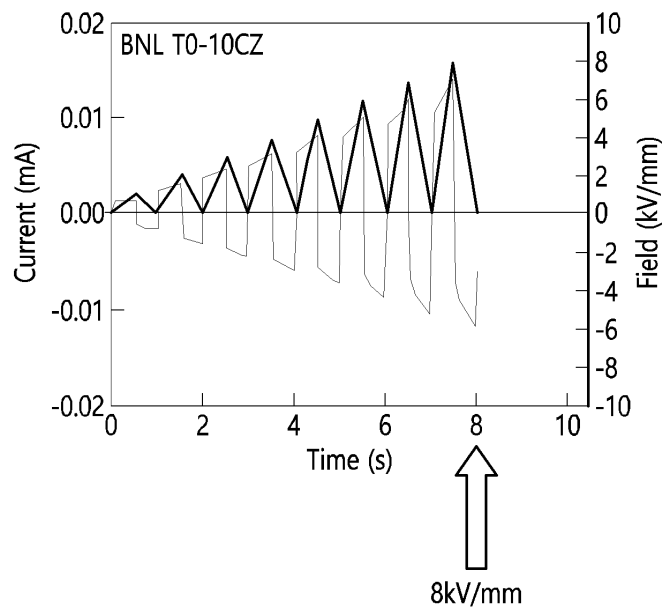
도면7



도면8



도면9



도면10

