

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(43) 국제공개일
2010년 12월 16일 (16.12.2010)

PCT

(10) 국제공개번호
WO 2010/143915 A2

- (51) 국제특허분류: C04B 35/468 (2006.01) C01G 23/00 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2010/003778
- (22) 국제출원일: 2010년 6월 11일 (11.06.2010)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2009-0051863 2009년 6월 11일 (11.06.2009) KR
- (71) 출원인 (US 을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): 씨큐브 주식회사 (CQV CO., LTD.) [KR/KR]; 충청북도 진천군 진천읍 송두리 450 번지, 365-802 Chungcheong Buk-do (KR).
- (72) 발명자: 겸
- (75) 발명자/출원인 (US 에 한하여): 장길완 (CHANG, Kil-Wan) [KR/KR]; 충청북도 청주시 상당구 용암동 2444 부영아파트 206-1106, 360-100 Chungcheongbuk-do (KR). 윤만순 (YOON, Man-Soon) [KR/KR]; 충청북도 청주시 상당구 용암동 161-30 한신빌라 E-302, 360-100 Chungcheongbuk-do (KR). 임광수 (LIM, Kwang-Su) [KR/KR]; 충청북도 청주시 상당구 용암동 부영아파트 202-204, 360-100 Chungcheongbuk-do (KR). 최병기 (CHOI, Byung-Ki) [KR/KR]; 충청북도 청원군 오창읍 각리 한라비발디아파트 812-904,

363-883 Chungcheongbuk-do (KR). 이진형 (LEE, Jin-Hyoung) [KR/KR]; 충청북도 청주시 상당구 사천동 대창 1 차아파트 103-201, 360-220 Chungcheongbuk-do (KR). 손용호 (SON, Yong-Ho) [KR/KR]; 충청북도 청주시 흥덕구 모충동 246-27, 361-140 Chungcheongbuk-do (KR).

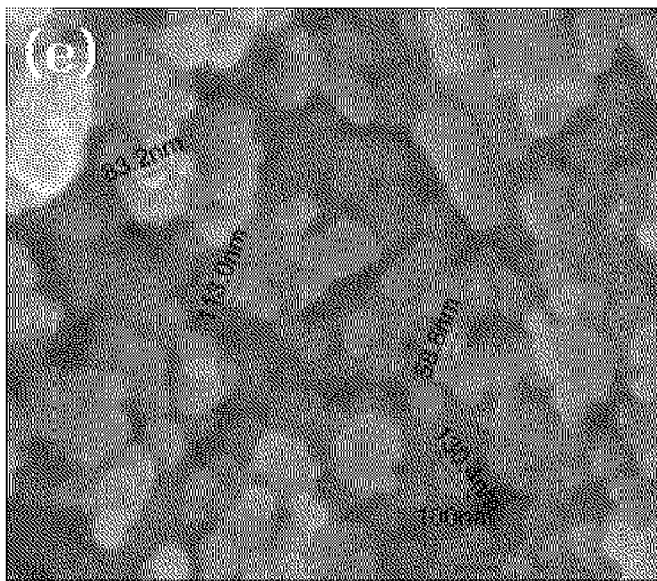
- (74) 대리인: 특허법인 대아 (DAE-A INTERNATIONAL IP & LAW FIRM); 서울특별시 강남구 역삼동 830-71 한양빌딩 3층, 135-936 Seoul (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, 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,

[다음 쪽 계속]

(54) Title: NANOSCALE BARIUM TITANATE PARTICLES AND A PRODUCTION METHOD THEREFOR

(54) 발명의 명칭 : 나노크기를 갖는 티탄산바륨 입자 및 그의 제조 방법

[Fig. 13]



(57) Abstract: The present invention relates to nanoscale barium titanate particles and to a production method therefor, and relates to an invention employing mixed beads such that uniform milling and a dispersing effect can be simultaneously achieved, and employing a method in which a BaCO3 starting material is milled on the nano scale and is then mixed with nanoscale TiO2 thereby allowing dispersion to be effected by means of a high-energy mill at a low speed of 1,600 rpm and 0.65 mm and 1 mm mixed beads in the first instance, and milling and dispersion to be carried out simultaneously by charging into linearly connected 0.1 mm and 0.3 mm nano-milling and dispersing high-energy mills. Also, the present invention relates to an invention in which, when the TiO2 starting material is used, a mixture of rutile (58.2%) and anatase (41.8%) is used such that a smooth diffusion pathway can be obtained, and such that the high degree of crystallisation of the rutile phase can be employed at the same time, such that higher reactivity and tetragonality (c/a) can be achieved than when using other starting materials which is to say a single rutile or anatase phase.

(57) 요약서:

[다음 쪽 계속]



WO 2010/143915 A2



MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, 공개:
TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

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

본 발명은 나노크기를 갖는 티탄산바륨 입자 및 그의 제조 방법에 관한 것으로, 혼합비즈를 사용하여 균일분쇄와 분산 효과를 동시에 얻을 수 있도록 하고, BaCO₃ 출발원료를 나노 분쇄한 후 나노크기의 TiO₂와 혼합하는 방법을 사용하되, 1차 0.65mm, 1mm 혼합비즈와 1600rpm의 저속으로 고에너지밀에 의하여 분산을 행하고, 직렬로 연결된 0.1mm, 0.3mm 나노분쇄분산용 고에너지밀에 장입하여 분쇄 및 분산이 동시에 수행될 수 있도록 하는 발명에 관한 것이다. 아울러, 본 발명은 TiO₂ 출발원료를 사용하는 경우 루틸(58.2%) + 아나타제(41.8%)로 혼합된 것을 사용하여, 원활한 확산경로를 얻을 수 있도록 하고, 루틸 상의 높은 결정화도를 동시에 이용할 수 있도록 하여, 다른 출발원료를 즉 루틸이나 아나타제 단일상을 사용하는 것에 비하여 높은 반응성과 정방정비(c/a)를 얻을 수 있도록 하는 발명에 관한 것이다.

명세서

발명의 명칭: 나노크기를 갖는 티탄산바륨 입자 및 그의 제조 방법 기술분야

- [1] 본 발명은 나노 크기를 가지는 BaTiO₃를 비용이 저렴하고, 공정이 용이한 고상반응법을 이용하여 형성하는 기술에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 티탄산바륨(BaTiO₃)은 우수한 유전특성으로 인하여 산업적으로 가장 널리 사용되는 세라믹재료 중에 하나이다. 현재 티탄산바륨(BaTiO₃)은 캐패시터 시장 중에 80~90%를 차지하고 있다. 전자부품의 소형화에 따라 대부분의 세라믹유전체는 적층세라믹콘덴서(Multi-Layer Ceramic Capacitor; 이하 MLCC)로 불리 우는 적층구조로 제작되며, 이러한 구조는 1947년 Howatt 등에 의해 개발된 후막제조기술인 테이프 캐스팅(Tape casting)방법에 의하여 제조되어왔다. 일반적으로 MLCC를 가장 많이 사용하는 전자기기로는 휴대폰이 250개, 노트북이 400여개 그리고 자동차분야가 1000개 이상 사용하고 있는 것으로 알려져 있다. MLCC는 유전체와 내부전극이 병렬로 연결된 구조를 가지고 있다.
- [3] 도 1 내지 도 3은 종래 기술에 따른 적층세라믹콘덴서를 나타낸 단면도 및 개략도들이다.
- [4] 도 1은 적층세라믹콘덴서의 단면을 도시한 것으로, 유전막(10)이 번갈아가면서 양 전극(40)에 각각 연결되도록 교번하여 적층되고, 그 사이의 영역에 절연 유전체층(20)이 형성된다. 그리고, 유전체층(20)의 외각은 케이스(30)와 전극(40)으로 감싸게 된다.
- [5] 도 2는 적층세라믹콘덴서의 외관 및 내부 구조를 사실적으로 묘사한 것으로, 유전막(10)과 유전체층(20), 그리고 케이스(30)와 전극(40)이 유기적으로 결합된 형태를 볼 수 있다.
- [6] 도 3은 현재 사용되고 있는 적층세라믹콘덴서의 다양한 종류를 나타낸 사진으로, 일반 가전제품에 실제 적용되는 0603(1.6mm × 0.8mm), 이동통신용으로 사용되는 0402(1.0mm × 0.5mm) 및 0201(0.4mm × 0.2mm)를 나타낸 것이다.
- [7]
- [8] 상기와 같은 MLCC는 1955년까지 대부분 값비싼 Pd나 Pd-Ag와 같은 내부전극을 사용하여 제작되었다. 그러나 최근 들어 Pd 값의 변동이 심하게 발생하여 부품 제작에 어려움이 있다.
- [9] 도 4는 Pd 전극과 다른 귀금속들의 가격 추이를 나타낸 그래프이다.
- [10] 도 4를 참조하면, 1990년 Pd값이 큰 폭으로 상승하였다. 따라서, Ni이나 Cu와 같은 값싼 전극(Base-Metal Electrode; 이하 BME)을 사용하려는 연구가 가속되었다.

[11]

[12] Ni을 내부전극으로 사용할 경우 귀금속을 사용하는 것에 비하여 MLCC의 가격을 50 ~ 80%까지 낮출 수 있다. 그러나 BME를 사용할 경우 내부전극이 공기분위기에서는 완전히 산화되어 전극 역할을 수행할 수 없으므로, MLCC를 환원분위기에서 소결하여야 하는 문제점이 있으며, 이 경우 유전체가 환원되어 MLCC의 규격을 만족시킬 수 없는 이중적인 문제점을 가지고 있으며, 이러한 문제점을 해결하기 위하여 내환원성을 확보하기 위한 수많은 첨가제에 관련된 연구가 수행되어왔으며 그 일예를 살펴보면 다음과 같다.

[13]

[14] MLCC의 정전용량은 다음 [수학식 1]에 의하여 표현 된다.

[15] [수학식 1]

[16]

$$C = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{NA}{d}$$

[17]

[18] 여기서, ϵ_0 는 진공 중에서의 유전율, ϵ_r 은 유전재료의 비유전율, N은 층수, A는 전극의 면적, d는 유전체 두께를 나타낸다. 단위부피당의 정전용량 값을 증가시키기 위해서는 유전체의 유전율을 높이는 방법과 유전체 각 층의 두께를 감소시키는 방법을 집중적으로 연구하고 있다. 여러 가지 유망한 재료들 중에 대부분의 재료에 비하여 높은 유전율을 갖는 티탄산바륨($BaTiO_3$)은 수천의 유전상수 값을 갖으며, 부피당 유전율 효율이 최대화 되어있는 재료이다. 따라서 현재 대부분의 MLCC들은 $BaTiO_3$ 원료를 기반으로 하여 생산되고 있으며, 전기적·열적·기계적 특성을 제어하기 위한 작은 양의 첨가제를 첨가하여 생산되고 있다. 하기 [표 1]에 EIA규격을 만족하는 여러 가지 MLCC제품의 특성을 나타내고 있으며, 각각의 제품에 포함된 $BaTiO_3$ 의 양과 유전율 및 온도특성들을 표기하였다.

[19]

[20] [표 1] EIA규격을 만족하는 여러 가지 MLCC제품의 특성

[21]

명칭	클래스	온도범위(°C)	유전상수	온도계수(%)	BaTiO ₃ 함량(중량%)
NPO	1	-55 ~ 125	~ 100	±30(ppm)	10 ~ 50
X5R	2	-55 ~ 85	~ 4,000	±15	90 ~ 98
X7R	2	-55 ~ 125	~ 4,000	±15	90 ~ 98
Z5U	2	-10 ~ 85	~ 14,000	+22, 156	80 ~ 90
Y5V	2	-30 ~ 85	~ 18,000	+22, -82	80 ~ 90

[22]

[23] 현재 최대의 부피당유전효율을 갖는 MLCC제품은 유전체층의 두께가 1 μ m이며

수백 층으로 구성되어 있으며, Ta계열의 콘덴서나 전해콘덴서를 대체하기 위하여 향후 더욱 층 두께가 감소할 것으로 예상된다. EIA규격에 따라 가장 널리 사용되는 MLCC 크기는 일반 가전제품의 경우 0603(1.6mm × 0.8mm)이며, 이동통신용으로는 0402(1.0mm × 0.5mm) 과 0201(0.4mm × 0.2mm) 크기의 것이 실제 사용되고 있다.

[24] 일반적으로 MLCC의 신뢰성을 확보하기 위해서는 하나의 유전체층에 최소 5개의 그레인(grain)이 두께에 대한 수직방향으로 정렬되어야 하는 것으로 알려져 있다. 따라서, BaTiO₃의 원료는 엄격한 규격을 갖는 유전체층의 두께보다 더욱 미세한 크기를 가져야만 산업적으로 이용될 수 있다.

[25] 그러나, 고유전율의 기원이 되는 정방정비(tetragonality = c/a)는 BaTiO₃(BT) 입자크기가 감소할수록 소멸되어지며, 임계크기에서는 완전히 사라지게 된다고 알려져 있다. 아울러, MLCC 제조공정이 원료공정, 슬립(slip)의 거동제어, 테이프 캐스팅(Tape Casting), 환원분위기하에서의 소결거동 등을 포함하는 여러 가지의 서로 다른 기술들을 통해서도 고유전율을 구현해야 하는 복잡성을 가지고 있으나, 기본적으로는 고품질의 나노크기를 갖으며, 정방정비가 높고, 구형의 균일한 입도분포를 갖는 BaTiO₃ 입자를 얻는 것이 가장 필수적인 선결조건이다.

[26]

[27] 현재까지 나노급 원료로 사용되고 있는 BaTiO₃는 손쉬운 분산을 위하여 구형의 형태가 요구되며, 고밀도를 갖는 저온소결특성, 고유전율, 낮은 손실계수, 랫(lot)변화에 따른 제품의 안정성들이 요구된다. 이를 위한 제조하는 방법으로 알려진 대표적인 기술을 소개하면 다음과 같다.

[28] 1) 고상반응법

[29] 2) 공침법(Citrates, Oxalates)

[30] 3) 수열합성

[31] 4) 솔보써멀(solvothermal)

[32] 5) 알콕사이드 가수분해(alkoxide hydrolysis)

[33] 6) 카테콜레이트 프로세스(catecholate process)

[34] 7) 유기금속 프로세스(metal-organic process)

[35] 등이며, 수열법과 고상반응법이 MLCC산업에 가장 널리 사용되고 있다.

[36] 그 중에서 액상반응으로 알려진 수열법은 구형에 가까우며, 입도분포가 좁아 입도차이가 크지 않은 미세입자의 형태를 지니고 있다. 이러한 특징을 갖는 수열합성법은 고온고압에서 오토클레이브(autoclave)내에 불용성 염의 액상 서스펜션(suspension, 첨가제)을 넣고 가열하는 기술이다. 따라서 결정화도가 높다. 아울러, 수열합성반응의 장점은 반응을 위한 에너지가 적게 들며, 오염도가 낮고, 장비가 간단하며, 석출반응 속도가 높다는 것이 있다.

[37] 통상 수열합성법에 의하여 제조된 입자크기는 200nm로 박막층(thin layer) 제조에 적합하다.

[38] 그러나, 수열합성법은 상기와 같은 장점에도 불구하고 단점도 갖고 있는데,

높은 수압으로 인하여 양자(proton)와 수산화이온(hydroxyl ion)이 수열반응 중에 BaTiO₃ 결정격자 내에 끼어들어 단위격자의 크기를 증가시키며, 따라서 입자의 밀도를 낮추게 되는 단점이 있다. 더욱이 MLCC 소결 공정 중 마지막 단계에서 격자 내에 침투한 이들 결합은 방출로 인한 부풀어 오르는 현상을 유발시키고 있다.

[39] 반면에, 상기와 같은 현상은 고상반응법에 의하여 제조된 원료의 경우 발생하지 않을 수 있다. 고상반응법은 가장 전통적인 BaTiO₃ 합성방법으로 통상적으로 TiO₂분말과 BaCO₃분말을 출발원료로 하여 혼합한 후 1100 ~ 1400°C에서 하소, 분쇄과정을 거쳐 제조되고 있다.

[40] 그러나, 종래의 고상반응법에 의하여 제조된 원료는 응집체와 화학적 불균일성의 문제와 고온에서 열처리됨에 따라 조대입자가 존재하는 문제점을 가지고 있다. 따라서, 고상반응법은 나노크기를 가지는 BaTiO₃ 분말 제조에 적합하지 못한 문제가 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[41] 본 발명은 고상반응법을 이용하되, 고에너지밀을 사용하고, 혼합비즈를 사용하여 균일분쇄와 분산효과를 동시에 얻을 수 있도록 하고, 분쇄 시간 및 온도를 조절함으로써, 상합성도가 우수하고, 100nm급의 균일한 평균입도를 가지며, 높은 정방정성을 갖는 BaTiO₃를 제조하는 방법을 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

과제 해결 수단

[42] 본 발명에 따른 BaTiO₃ 분말 제조 방법은 BaCO₃를 고에너지밀에 장입시킨 후, 입경이 서로 다른 두 종류의 혼합비즈를 사용하여 분쇄시키는 단계 및 TiO₂를 분쇄된 상기 BaCO₃에 혼합한 후 850 ~ 950°C의 온도에서 1시간 30분 ~ 2시간 동안 1차 하소한 후 950 ~ 1100°C의 온도에서 30분 ~ 1시간 동안 2차하소하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[43] 여기서, 상기 혼합비즈는 0.02 ~ 0.1mm의 입경을 갖는 비즈 및 0.3mm의 입경을 갖는 비즈를 사용하며, 상기 각 비즈들의 부피비로 1:1이 되도록 혼합되는 것을 특징으로 하고, 상기 고에너지밀은 3000 ~ 4200rpm의 회전속도를 갖는 것을 특징으로 하고, 상기 BaCO₃를 분쇄시키는 단계는 90 ~ 120분 동안 수행하는 것을 특징으로 하고, 상기 TiO₂를 분쇄된 상기 BaCO₃에 혼합하는 단계는 상기 TiO₂ 및 분쇄된 상기 BaCO₃를 0.65mm 및 1mm의 혼합비즈를 포함하고 1500 ~ 1600rpm으로 회전하는 제 1 고에너지밀에 장입시킨 후 분산을 수행하는 단계 및 상기 분산이 수행된 분말을 상기 제 1 고에너지밀과 직렬 연결되면서, 0.02 ~ 0.1mm의 입경 및 0.3mm의 입경을 갖는 혼합비즈를 포함하고 3000 ~ 4200rpm으로 회전하는 제 2 고에너지밀에 장입시킨 후 분쇄분산을 수행하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하고, 상기 제 1 고에너지밀 및 상기 제 2

고에너지밀에 포함되는 혼합비즈는 각각 부피비로 1:1의 비율로 혼합되는 것을 특징으로 하고, 상기 제 2 고에너지밀에 포함되는 상기 혼합비즈는 3종류 이상의 입경을 갖는 비즈들을 포함하는 것을 특징으로 하고, 상기 TiO_2 는 루틸 55 ~ 60 중량% 및 아나타제 40 ~ 45 중량%로 미리 혼합된 물질을 사용하는 것을 특징으로 하고, 상기 TiO_2 를 분쇄된 상기 $BaCO_3$ 에 혼합하는 몰비는 $BaCO_3:TiO_2=1.003 \sim 1.007 : 1$ 이 되도록 혼합하는 것을 특징으로 한다.

[44]

[45] 아울러, 본 발명에 따른 $BaTiO_3$ 분말은 상술한 고상반응법으로 제조되어 100nm 이하의 균질한 입경을 가지도록 분쇄 및 분산되는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[46] 본 발명은 혼합비즈를 사용하여 균일분쇄와 분산효과를 동시에 얻을 수 있도록 하고, 직렬로 연결되는 나노분쇄분산용 고에너지밀에 장입하여 분쇄 및 분산이 동시에 수행될 수 있도록 하는 효과를 제공한다.

[47] 아울러, 본 발명은 TiO_2 출발원료를 사용하는 경우 루틸(58.2%) + 아나타제(41.8%)로 혼합된 것을 사용함으로써, 원활한 확산경로를 얻을 수 있도록 하고, 루틸 상의 높은 결정화도를 동시에 이용할 수 있도록 하여, 다른 출발원료를 즉 루틸이나 아나타제 단일상을 사용하는 것에 비하여 높은 반응성과 정방정비(c/a)를 얻을 수 있는 효과를 제공한다.

도면의 간단한 설명

[48] 도 1 내지 도 3은 종래 기술에 따른 적층세라믹콘덴서를 나타낸 단면도 및 개략도들.

[49] 도 4는 Pd 전극과 다른 귀금속들의 가격 추이를 나타낸 그래프.

[50] 도 5는 본 발명에 따른 $BaTiO_3$ 제조를 위한 고에너지밀을 도시한 개략도.

[51] 도 6은 본 발명에 따른 $BaTiO_3$ 제조를 위한 고에너지밀의 분쇄기 실린더 내부를 도시한 단면도.

[52] 도 7은 본 발명에 따른 $BaTiO_3$ 제조를 위한 $BaCO_3$ 출발원료를 나타낸 SEM사진.

[53] 도 8은 본 발명에 따른 $BaTiO_3$ 제조를 위한 TiO_2 아나타제를 나타낸 SEM사진.

[54] 도 9 내지 도 14는 본 발명에 따른 고에너지밀을 사용하는 경우 0.65mm 비즈 사용시 분쇄 시간에 따른 $BaTiO_3$ 의 입자형상 및 입경변화를 나타낸 사진들.

[55] 도 15 내지 도 20은 본 발명에 따른 고에너지밀을 사용하는 경우 0.2mm 비즈 사용시 분쇄 시간에 따른 $BaTiO_3$ 의 입자형상 및 입경변화를 나타낸 사진들.

[56] 도 21 내지 도 23은 본 발명에 따른 고에너지밀을 사용하는 경우 0.2mm 비즈를 사용하고, 로터의 속도를 3000rpm으로 할 때 분쇄 시간에 따른 $BaTiO_3$ 의 입자형상 변화를 나타낸 사진들.

[57] 도 24 내지 도 26은 본 발명에 따른 고에너지밀을 사용하는 경우 0.2mm 비즈를 사용하고, 로터의 속도를 4200rpm으로 할 때 분쇄 시간에 따른 $BaTiO_3$ 의

입자형상 변화를 나타낸 사진들.

- [58] 도 27 및 도 28은 본 발명에 따른 고에너지밀을 사용하는 경우 사용 비즈의 종류 및 패스(pass) 수에 따른 BaTiO_3 의 입자형상 변화를 나타낸 사진들.
- [59] 도 29는 본 발명에 따른 TiO_2 종류 및 혼합후 BaTiO_3 의 입자형상 변화를 나타낸 사진들.
- [60] 도 30은 본 발명에 따른 TiO_2 종류 및 혼합 조건에 따른 BaTiO_3 의 입자형상 변화를 나타낸 사진들.
- [61] 도 31은 본 발명에 따른 TiO_2 종류 및 상합성도와 정방정상의 비율을 해석하기 위한 XRD 분석결과를 나타낸 그래프.

발명의 실시를 위한 형태

- [62] 본 발명은 나노 크기를 가지는 BaTiO_3 를 비용이 저렴하고, 공정이 용이한 고상반응법을 이용하여 형성하되, 육방정방정(cubic-tetragonal) 상전이에 대한 임계 입자크기를 얻을 수 있도록 하고, 200nm급 이하의 나노 크기를 가지는 BaCO_3 또는 TiO_3 와 같은 원료의 특성을 체계적으로 조사하여, 고용량에 적합한 BaTiO_3 원료를 경제적인 방법을 통하여 제조할 수 있도록 한다.
- [63]
- [64] 이하에서는 상술한 본 발명의 기술에 근거하여 나노크기를 갖는 티탄산바륨 입자 및 그의 제조 방법에 대해 상세히 설명하는 것으로 한다.
- [65]
- [66] 도 5는 본 발명에 따른 BaTiO_3 제조를 위한 고에너지밀을 도시한 개략도이다.
- [67] 도 5에는 고에너지의 분쇄에 의하여 발생하는 기계-화학적 활성화과정을 이용하는 고에너지밀이 도시된다. 고에너지밀은 원료를 혼합하는 믹싱탱크(100)가 있고, 믹싱탱크(100)의 일측에는 분쇄기 실린더(120)와 연결되는 순환 관을 포함한다. 그리고, 분쇄기 실린더(120)는 제어장치(110)에 의해 정확하게 통제될 수 있도록 한다.
- [68] 이와 같이, 본 발명에 따른 고에너지밀을 이용한 고상반응법은 미세 출발물질의 활성화 및 고상반응을 촉진시켜 반응온도를 낮추고 따라서 최종 합성원료의 입자크기를 감소시킨다.
- [69]
- [70] 도 6은 본 발명에 따른 BaTiO_3 제조를 위한 고에너지밀의 분쇄기 실린더 내부를 도시한 단면도이다.
- [71] 본 발명에 따른 고에너지밀은 분쇄기 실린더(120)의 연속공정에 의해 나노크기를 갖는 분말을 형성한다. 이를위하여 도 6의 분쇄기 실린더(120)는 수천 rpm의 고속회전이 가능하고 디스크 형태로 형성되는 로터(rotor, 200)와 그 외부를 보호하는 형태로 구비되는 냉각 시스템(230)을 포함하고 있다.
- [72] 주입구(210)에 출발원료 및 최종합성원료를 넣고 0.02 ~ 1.0mm 직경의 비즈(220)를 혼합한 후 로터(200)를 회전시켜 나노크기 입자로 분쇄 및

- 분산시키고, 세퍼레이터(240, 250)을 통하여 연속적으로 배출되도록 한다.
- [73] 여기서, 일반적인 불밀법이나 아트리션 밀은 불연속적인 공정이며 원하는 입자크기로 분쇄하기 위하여 공정시간이 증가한다. 반면에, 본 발명에서는 고에너지밀을 이용함으로써, 효율적으로 나노입자크기를 가지는 분말을 형성할 수 있다.
- [74]
- [75] 도 7은 본 발명에 따른 $BaTiO_3$ 제조를 위한 $BaCO_3$ 출발원료를 나타낸 SEM사진이고, 도 8은 본 발명에 따른 $BaTiO_3$ 제조를 위한 TiO_2 아타나제를 나타낸 SEM사진이다.
- [76] 도 7을 참조하면, 본 발명에서 사용하는 출발원료로 사용되는 $BaCO_3$ 원료의 형상과 크기를 나타내었다. $BaCO_3$ 는 하기도 8에서와 같이 구형의 입자형상을 갖는 TiO_2 과 달리 막대(needle) 형태를 가지고 있다. 따라서, 고에너지밀을 이용하여 혼합전 분쇄하여 입자크기를 감소시키는 것이 바람직하다.
- [77] 본 발명에서는 입자크기를 감소시킴으로써, TiO_2 와의 접촉면적을 증가시키고자 하였다. 그리고, 그 결과에 따라 확산경로를 균질하게 하여 균질입성장이 발생 하도록 할 수 있다.
- [78] 이때, $BaCO_3$ 의 적정분쇄조건을 구하기 위하여 고에너지밀에 사용되는 비즈 사이즈(Beads size) 및 로터의 회전 속도를 하기와 같이 변화시키면서, 시간별로 분말의 입자변화와 입경을 관찰하였다.
- [79]
- [80] 도 9 내지 도 14는 본 발명에 따른 고에너지밀을 사용하는 경우 0.65mm 비즈 사용시 분쇄 시간에 따른 $BaCO_3$ 의 입자형상 및 입경변화를 나타낸 사진들이다.
- [81] 도 9는 분쇄전의 모습이고, 도 10은 40분, 도 11은 60분, 도 12는 80분, 도 13은 100분, 도 14는 120분 분쇄한 것이다. 80 ~ 120nm의 크기를 갖는 구형 입자로 분쇄되려면 최소 120분은 경과해야 함을 알 수 있다.
- [82] 그러나 여기서, 분쇄시간은 원료의 양 또는 고에너지밀의 용량에 따라서 변경될 수 있으므로, 본 발명이 상기 시간 범위에 의해 제한되는 것은 아니다.
- [83]
- [84] 도 15 내지 도 20은 본 발명에 따른 고에너지밀을 사용하는 경우 0.2mm 비즈 사용시 분쇄 시간에 따른 $BaCO_3$ 의 입자형상 및 입경변화를 나타낸 사진들이다.
- [85] 도 15는 분쇄전의 모습이고, 도 16은 40분, 도 17은 60분, 도 18은 80분, 도 19는 100분, 도 20은 120분 분쇄한 것이다. 50 ~ 100nm의 크기를 갖는 구형 입자로 분쇄되는 120분을 비교하였을 때, 상기도 9 내지 도 14의 경우 보다 동일 시간 대비 더 미세해지는 분쇄 효과를 얻을 수 있음을 알 수 있다.
- [86] 한편, 고에너지밀의 회전수에 따라서도 분쇄효율이 달라질 수 있으며, 이하에서는 동일 비즈(0.2mm)에 대한 분쇄효율을 측정하기 위하여 로터의 속도를 3000, 4200rpm으로 변화시켜 분쇄 시간에 따른 입자크기의 감소를 측정하였다.

[87]

[88] 도 21 내지 도 23은 본 발명에 따른 고에너지밀을 사용하는 경우 0.2mm 비즈를 사용하고, 로터의 속도를 3000rpm으로 할 때 분쇄 시간에 따른 BaCO₃의 입자형상 변화를 나타낸 사진들이다.

[89] 도 21은 3000rpm의 속도로 30분간 분쇄한 것이고, 도 22는 60분, 도 23은 90분간 분쇄한 것이다.

[90] 도 24 내지 도 26은 본 발명에 따른 고에너지밀을 사용하는 경우 0.2mm 비즈를 사용하고, 로터의 속도를 4200rpm으로 할 때 분쇄 시간에 따른 BaCO₃의 입자형상 변화를 나타낸 사진들로, 시간 조건은 상기 도 21 내지 도 23의 경우와 동일하게 하였다.

[91] 도 23과 도 26을 비교하면, 3000rpm의 경우 동일 시간대에서 100nm 정도의 구형입자가 형성되는 반면, 4200rpm의 경우 50nm 정도의 구형입자로 분쇄효율이 증가하는 것을 알 수 있다. 즉, 동일 비즈 사용시 로터의 회전 속도가 증가할수록 원료에 가해지는 에너지가 증가하여 분쇄효율이 증가하였다.

[92]

[93] 한편, BaCO₃와 TiO₂를 초순수를 이용하여 습식으로 혼합할 경우 BaCO₃가 물에 녹아 BaTiO₃로 합성된다. 이때, Ba/Ti 몰비가 1:1에서 벗어나는 경우가 발생한다. 따라서 BaTiO₃합성시 BaCO₃의 양을 추가로 넣어 합성하여 합성후 Ba/Ti몰비가 가능한 1:1이 되도록 하여야한다.

[94] 본 발명에서 BaTiO₃합성을 위하여 최적의 Ba/Ti몰비를 찾기 위하여 혼합조건을 3000rpm, 12패스(pass)로 고정하여 합성한 후 Ba/Ti몰비를 ICP습식분석방법을 이용하여 조사하였다. 그 결과를 하기 [표 2]에 나타내었다. 결과로부터 알 수 있듯이 BaCO₃:TiO₂ = 1.003 ~ 1.007 : 1로 하여 혼합분쇄 할 경우 합성된 Ba/Ti의 몰비가 가장 1:1에 근접한 것을 알 수 있었다. 따라서, 본 발명에서는 BaCO₃를 0.003mol 잉여로 첨가하여 BaTiO₃합성을 하는 것이 바람직하다.

[95]

[96] [표 2]

[97]

BaCO ₃ :TiO ₂ (혼합비)	ICP분석석석결과과과:Ba/Ti
1:1	0.988142
1.003:1	1.001
1.007:1	1.006036
1.01:1	1.009082
1.02:1	1.01833
1.03:1	1.019368

[98]

[99] 상기의 실험결과에서 0.2mm의 비즈를 사용한 BaCO₃의 입자크기는 도 20에서 알 수 있는 바와 같이 구형의 평균입경이 100nm의 크기까지 분쇄되는 것을 알 수 있다. 그러나, 입자크기의 균질성적인 면에서 50nm이하의 미세한분말도 존재하는 것을 알 수 있다. 이러한 미세한 분말은 반응성이 커서 TiO₂와 합성후 반응시킬 때 입자성장이 지나치게 활발하게 발생되도록 하여 하소 후 BaTiO₃ 입자의 균일한 성장을 저해할 수 있다.

[100] 따라서, 본 발명에서는 균일한 입자성장을 이루기 위하여서 BaCO₃의 균일한 분쇄를 유도하여야 하며, 이를 위하여 본 발명에서는 혼합비즈를 사용하여 분쇄를 행하는 것이 바람직하다. 이에 대한 입계적 의의를 증명하기 위해서 하기도면에서 단일크기의 0.2mm비즈를 사용한 것과 혼합비즈를 사용하는 경우를 비교하는 것으로 한다.

[101]

[102] 도 27 및 도 28은 본 발명에 따른 고에너지밀을 사용하는 경우 사용 비즈의 종류 및 패스(pass) 수에 따른 BaCO₃의 입자형상 변화를 나타낸 사진들이다.

[103] 도 27은 0.2mm의 단일 비즈를 사용하여 3000rpm에서 20pass를 통과시킨 후 입자형상을 나타내며, 도 28은 0.3mm와 0.1mm비즈를 부피비로 1:1이 되도록 혼합하여 15apss를 통과시킨 후 입자형상을 나타내었다.

[104] 그 결과 혼합비즈를 사용할 경우 BaCO₃의 입자는 균일한 크기의 구형으로 분쇄가 이루어진 반면에, 단일 비즈를 사용한 경우 입자크기의 균일도가 저하되는 것을 알 수 있다.

[105] 따라서, 혼합비즈를 사용한 경우 큰 직경의 비즈는 분쇄를 주도하고 작은 사이즈의 비즈는 분산을 주도하여 균일분산효과와 균일분쇄효과가 증가한 것을 알 수 있다. 여기서, 큰 크기의 입경을 갖는 비즈를 기준으로 할 때, 이 보다 작은 크기의 비즈 입경은 큰 크기의 입경의 0.06배 내지 0.35배가 되도록 하는 것이 바람직하다. 따라서, 큰 입자 크기를 갖는 비즈 0.3mm를 기준으로 할 때, 0.02 ~ 0.1mm의 입경을 갖는 비즈를 혼합하는 것이 바람직하다.

[106]

[107] 한편, 균질입자성장이 발생하면 하소온도를 낮출 수 있는데, 이는 TiO_2 와도 관련된다. 예를 들어, 상기 도 8과 같은 TiO_2 의 미립자는 BaCO_3 의 분해를 돕는 촉매로서 작용하는데, 아타나제(anatase)상의 TiO_2 (밀도 : 3.90 g/cm^3)가 루틸(rutile)구조의 TiO_2 (밀도 : 4.23 g/cm^3)에 비하여 밀도가 낮으므로, 하소온도를 보다 더 효율적으로 낮출 수 있다. 따라서, 이하에서는 TiO_2 의 종류에 따른 BaTiO_3 의 입자형상 변화를 조사하는 것으로 한다.

[108]

[109] 도 29는 본 발명에 따른 TiO_2 종류 및 혼합후 BaTiO_3 의 입자형상 변화를 나타낸 사진들이다.

[110] 먼저, TiO_2 분말을 다음과 같은 3가지종류가 BaTiO_3 를 합성에 사용될 수 있다. 이때 사용한 BaCO_3 분말은 혼합비즈를 사용하여 분쇄한 상기 도 7과 같은 것을 사용하였으며, 몰비는 상기 [표 2]에서와 같이 $\text{BaCO}_3 : \text{TiO}_2 = 1.003 : 1$ 이 되도록 혼합하였다.

[111] 1) 루틸(Rutile, 순도:99.97)

[112] 2) 아타나제(Anatase, 순도:99.74)

[113] 3) 루틸(58.2%) + 아타나제(41.8%)

[114] 도 29는 각각의 TiO_2 에 대한 출발원료의 원료형상을 전자현미경으로 관찰한 결과를 나타낸다. 이들 출발원료를 사용하여 평량한 후 1mm, 0.65mm비즈를 사용한 고에너지밀을 이용하여 1600rpm에서 1차분산한 후, 0.3mm, 0.1mm비즈가 혼합된 고에너지밀을 시리즈로 연결하여 분쇄 및 분산을 수행하였으며, 그 결과는 하기 도 29에 나타내었다.

[115] TiO_2 의 출발원료가 100nm이하의 것으로 분쇄된 BaCO_3 와 유사한 크기를 가지므로 균일한 분포로 혼합될 수 있다. 이들 각각의 혼합원료에 대하여 하소온도가 입성장과 정방정비(c/a)에 미치는 영향을 조사하기 위하여 다음과 같은 조건으로 하소를 행하였다.

[116] 여기서, 출발원료를 나노원료로 분쇄하여 사용하는 경우 일반 교반방식으로 분산이 어려워, 나노원료 분쇄를 위한 고에너지밀에 직접 장입하여야 한다. 이때, 응집현상으로 인하여 세퍼레이터가 막혀 공정이 불가능한 상황이 발생할 수 있다. 따라서, 1차 분산을 나노분쇄보다 큰 비즈를 사용하여 1600rpm으로 저속에서 분산한 후 나노분쇄를 수행하는 것이 중요하다.

[117]

[118] 도 30은 본 발명에 따른 TiO_2 종류 및 혼합 조건에 따른 BaTiO_3 의 입자형상 변화를 나타낸 사진들로, 각각의 합성온도에서 합성된 BaTiO_3 의 입자형태를 전자현미경으로 관찰한 결과를 나타낸 것이다.

[119] 혼합 조건은 하기 3가지 경우로 나누어 수행하였다.

[120] 1) 950°C 2시간

[121] 2) 950°C 2시간 + 1000°C 30분

[122] 3) 950°C 2시간 + 1000°C 1시간

[123] 도시된 사진들을 비교하면, 합성온도가 높을수록, 유지시간이 증가할수록(즉, 1)에서 3)으로 합성온도가 변화할 때) 입자크기가 증가하며, 입자간 성장도 증가되는 것을 볼 수 있다.

[124] 통상적으로 합성온도가 낮을 수 록 입자성장은 저하되나 정방정비(c/a)가 감소하여 유전율의 감소를 가져온다. 따라서, 본 발명에서는 낮은 온도에서도 높은 정방정비를 나타낼 수 있도록 하는 것이 중요하다. 또한, 입자의 성장은 시간에 따라 증가하므로, 본 발명에서는 높은 온도에서 짧은 시간 동안 유지할 수 있도록 한다.

[125]

[126] 도 31은 본 발명에 따른 TiO₂ 종류 및 상합성도와 정방정비의 비율을 해석하기 위한 XRD 분석결과를 나타낸 그래프이다.

[127] 도 31을 참조하면, 각각의 합성분말의 상합성도와 정방정비를 XRD로 관찰한 것으로, 정방정비(c/a)는 (002), (200)면의 피크(peak)가 뚜렷하게 분리될수록 높으므로, 합성온도가 높을수록, 유지시간이 증가할수록 입자크기가 증가하며, 입자간 성장이 증가하여 넥(neck) 두께가 증가하는 것을 알 수 있다. 넥(Neck)의 두께가 두꺼워질수록 입자크기가 증가하며, MLCC합성을 위하여 분쇄할 경우 미분이 발생하게 되어 실용화가 어려울 수 있다.

[128] 그러나, 반면 루틸 또는 아나타제 보다 이들의 결합된 형태에서 정방정비가 증가하여 고유전율의 BaTiO₃가 합성되어짐을 알 수 있다. 따라서, 상합성은 XRD 스캔범위 2θ=20 ~ 80°에서 측정된 피크(peak)로부터 2차상의 형성 없이 BaTiO₃ 완전 고용상이 얻어진 것을 알 수 있다. 또한, 정방정비의 비율을 구하기 위하여 2θ=45 ~ 46.5°에서 스캔한 피크(peak)를 하단에 각각의 상합성 조건에 따라 하단에 나타내었다.

[129] 다음으로는, 피크 세퍼레이션(Peak separation) 방법에 의하여 구한 각각의 조건에서 정방정비(c/a) 값을 정리하여 하기 [표 3]에 나타내었다.

[130]

[131] [표 3]

[132]

합성조건	루틸 TiO ₂	아나타제 TiO ₂	루틸 + 아나타제 TiO ₂
	c/a	c/a	c/a
950°C 2시간	1.0052	1	1.0064
950°C 2시간+1000°C 30분	1.0065	1	1.0074
950°C 2시간+1000°C 1시간	1.0067	1.0054	1.0074

[133]

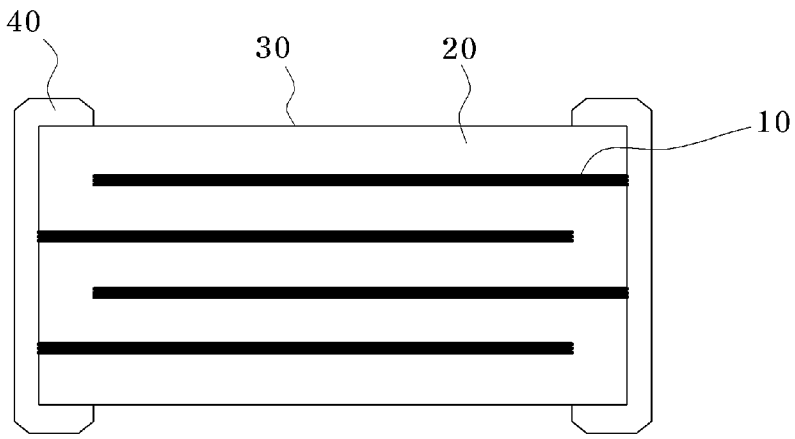
- [134] 먼저, 아나타제 상의 TiO_2 를 사용한 경우 950°C 에서 2시간 유지 후 1000°C 1시간 유지한 경우 {002}peak이 분리되어 $c/a=1.0054$ 인 정방정상이 형성되는 것을 알 수 있다. 그러나, 그 이하의 조건에서는 {002}peak이 분리되지 않으며, 따라서 유전율이 낮은 입방정상으로 존재하는 것을 알 수 있다.
- [135] 그러나, 루틸(Rutile) 상의 TiO_2 를 사용할 경우 950°C 에서 2시간 유지한 경우에도 {002}peak은 분리되어 $c/a=1.0052$ 의 정방정비를 나타내었다. 따라서, 저온 합성온도에서 정방정비를 높이기 위해서는 아나타제 상의 TiO_2 보다 루틸 상의 TiO_2 가 유리한 것을 알 수 있다.
- [136] 그러나, 루틸 상의 TiO_2 를 사용한 경우 950°C 2시간 + 1000°C 1시간 합성한 경우 정방정비가 1.0067값으로 높은 값을 나타내지만, 도 31에서 보듯이 넥(neck)성장이 크게 일어나는 문제점을 나타내고 있다. 이러한 문제점을 해소하기 위하여 TiO_2 를 루틸(58.2%) + 아나타제(41.8%)로 혼합된 것을 사용하여 아나타제 상의 원활한 확산경로를 이용하고, 루틸 상의 높은 결정화도를 동시에 이용할 수 있는 가를 실험하였다.
- [137] 도 30에서 보듯이 950°C 2시간만 유지한 경우에도 정방정비는 1.0064로 루틸 상의 TiO_2 만을 이용하여 950°C 2시간 + 1000°C 30분 합성한 경우 정방정비와 거의 같은 만큼의 높은 정방정비를 얻을 수 있었다.
- [138] 그 다음으로, 도 31에서 알 수 있는 바와 같이 넥(neck)형성이 거의 없는 100nm급의 균일한 합성 BaTiO_3 분말을 얻을 수 있었다.
- [139] 또한 950°C 2시간 + 1000°C 30분 합성한 경우 정방정비는 1.0074의 가장 높은 값을 갖으며, 950°C 2시간 + 1000°C 1시간 합성한 경우 입성장과 더불어 정방정비는 1.0074로 950°C 2시간 + 1000°C 30분 합성한 경우와 유사한 값을 나타낸다. 그러나 950°C 2시간 + 1000°C 1시간 합성한 경우 비록 높은 정방정비를 갖으나 넥(neck)성장이 다른 것에 비하여 크게 증가한 것을 알 수 있다.
- [140] 따라서, TiO_2 원료를 루틸(58.2%) + 아나타제(41.8%)를 사용하는 것이 다른 출발원료를 사용하는 것에 비하여 높은 반응성으로 인하여 낮은 합성온도에서 높은 정방정비(c/a)를 얻을 수 있으며, 구형의 100nm급의 균질한 BaTiO_3 를 합성할 수 있다.
- [141]
- [142] 상술한 바와 같이, 본 발명은 세라믹 분말 제조를 위하여 고상반응법을 이용하되, 혼합비즈를 사용하여 BaCO_3 출발원료의 균일한 분쇄 및 분산효과를 동시에 얻을 수 있도록 하고, 직렬로 연결되는 나노분쇄분산용 고에너지밀에 장입하여 분쇄 및 분산이 동시에 수행될 수 있도록 한다. 이때, TiO_2 출발원료를 사용하는 경우 루틸(58.2%) + 아나타제(41.8%)로 혼합된 것을 사용함으로써, 원활한 확산경로를 얻을 수 있도록 하고, 루틸 상의 높은 결정화도를 동시에 이용할 수 있도록 하여, 루틸이나 아나타제 단일상을 사용하는 것에 비하여 높은 반응성과 정방정비(c/a)를 얻을 수 있도록 한다.

청구범위

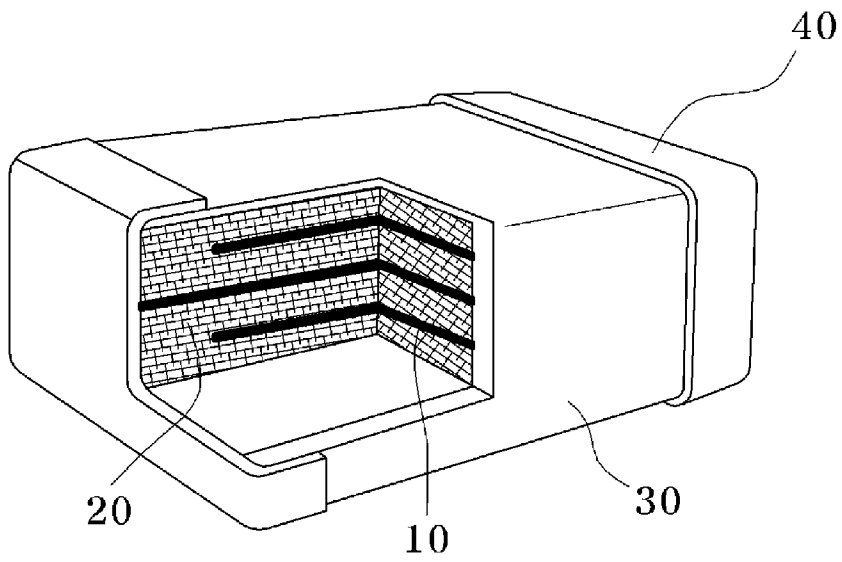
- [청구항 1] BaCO_3 를 고에너지밀에 장입시킨 후, 입경이 서로 다른 두 종류의 혼합비즈를 사용하여 분쇄시키는 단계; 및 TiO_2 를 분쇄된 상기 BaCO_3 에 혼합한 후 $850 \sim 950^\circ\text{C}$ 의 온도에서 1시간 30분 ~ 2시간 동안 1차 하소한 후 $950 \sim 1100^\circ\text{C}$ 의 온도에서 30분 ~ 1시간 동안 2차하소하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 BaTiO_3 분말 제조 방법.
- [청구항 2] 제 1 항에 있어서, 상기 혼합비즈는 $0.02 \sim 0.1\text{mm}$ 의 입경을 갖는 비즈 및 0.3mm 의 입경을 갖는 비즈를 사용하며, 상기 각 비즈들의 부피비로 1:1이 되도록 혼합되는 것을 특징으로 하는 BaTiO_3 분말 제조 방법.
- [청구항 3] 제 2 항에 있어서, 상기 고에너지밀은 $3000 \sim 4200\text{rpm}$ 의 회전속도를 갖는 것을 특징으로 하는 BaTiO_3 분말 제조 방법.
- [청구항 4] 제 1 항에 있어서, 상기 BaCO_3 를 분쇄시키는 단계는 90 ~ 120분 동안 수행하는 것을 특징으로 하는 BaTiO_3 분말 제조 방법.
- [청구항 5] 제 1 항에 있어서, 상기 TiO_2 를 분쇄된 상기 BaCO_3 에 혼합하는 단계는 상기 TiO_2 및 분쇄된 상기 BaCO_3 를 0.65mm 및 1mm 의 혼합비즈를 포함하고 $1500 \sim 1600\text{rpm}$ 으로 회전하는 제 1 고에너지밀에 장입시킨 후 분산을 수행하는 단계; 및 상기 분산이 수행된 분말을 상기 제 1 고에너지밀과 직렬 연결되면서, $0.02 \sim 0.1\text{mm}$ 의 입경 및 0.3mm 의 입경을 갖는 혼합비즈를 포함하고 $3000 \sim 4200\text{rpm}$ 으로 회전하는 제 2 고에너지밀에 장입시킨 후 분쇄분산을 수행하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 BaTiO_3 분말 제조 방법.
- [청구항 6] 제 5 항에 있어서, 상기 제 1 고에너지밀 및 상기 제 2 고에너지밀에 포함되는 혼합비즈는 각각 부피비로 1:1의 비율로 혼합되는 것을 특징으로 하는 BaTiO_3 분말 제조 방법.
- [청구항 7] 제 5 항에 있어서, 상기 제 2 고에너지밀에 포함되는 상기 혼합비즈는 3종류 이상의 입경을 갖는 비즈들을 포함하는 것을 특징으로 하는 BaTiO_3 분말 제조 방법.
- [청구항 8] 제 1 항에 있어서, 상기 TiO_2 는 루틸 55 ~ 60 중량% 및 아나타제 40 ~ 45 중량%가 혼합된 물질을 사용하는 것을 특징으로 하는 BaTiO_3 분말 제조

- 방법.
- [청구항 9] 제 8 항에 있어서,
상기 루틸과 아나타제는 상기 TiO_2 제조 과정에서 인위적으로 혼합되어 지거나, 상기 TiO_2 제조 과정에서 이미 혼합되어 있는 것을 특징으로 하는 BaTiO_3 분말 제조 방법.
- [청구항 10] 제 1 항에 있어서,
상기 TiO_2 를 분쇄된 상기 BaCO_3 에 혼합하는 몰비는 $\text{BaCO}_3:\text{TiO}_2 = 1.003 \sim 1.007 : 1$ 이 되도록 혼합하는 것을 특징으로 하는 BaTiO_3 분말 제조 방법.
- [청구항 11] 제 1 항의 방법인 고상반응법으로 제조되어 100nm 이하의 균질한 입경을 가지도록 분쇄 및 분산되는 것을 특징으로 하는 BaTiO_3 분말.

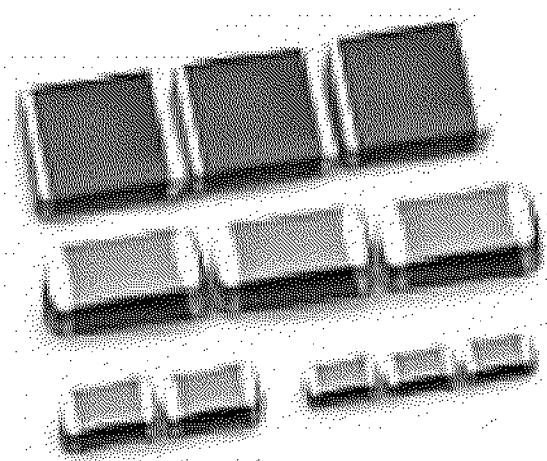
[Fig. 1]



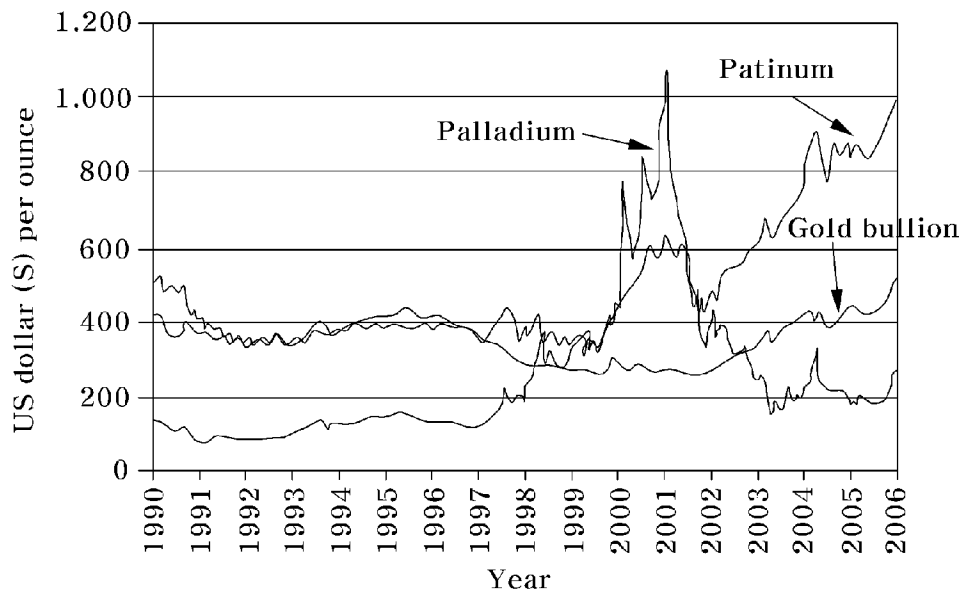
[Fig. 2]



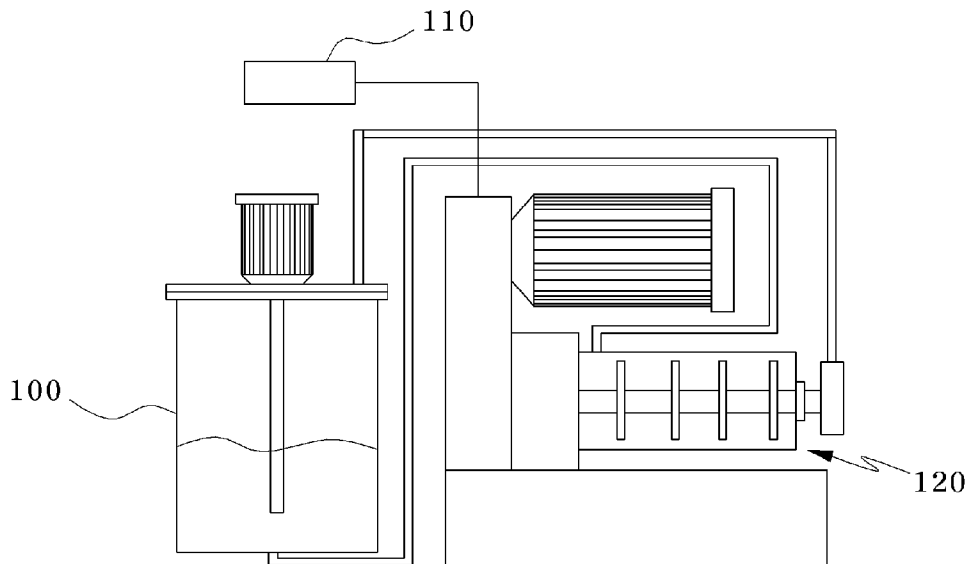
[Fig. 3]



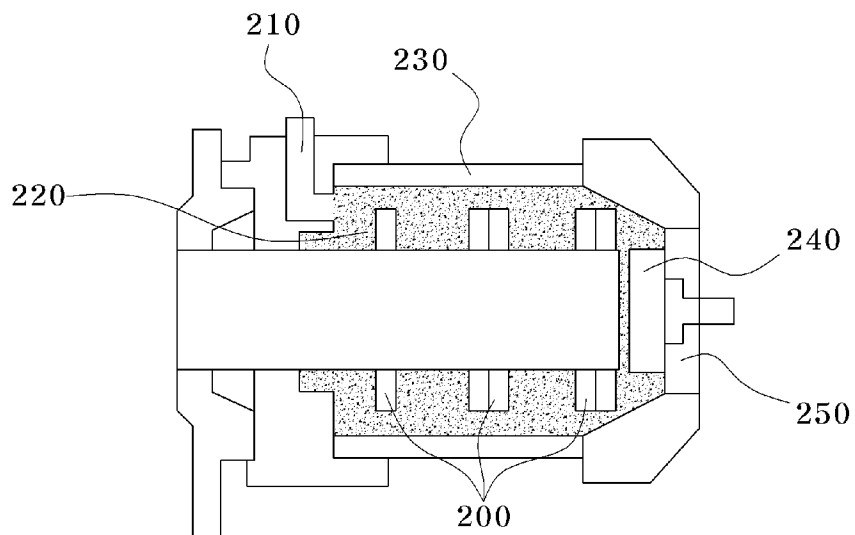
[Fig. 4]



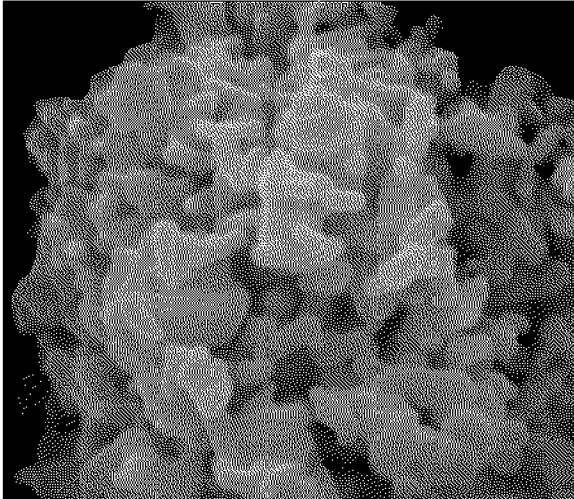
[Fig. 5]



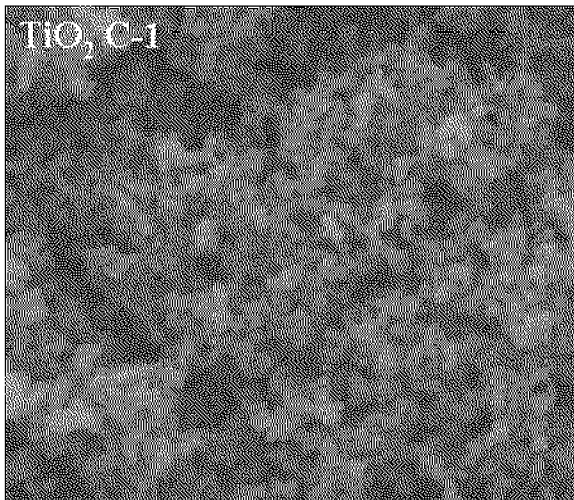
[Fig. 6]



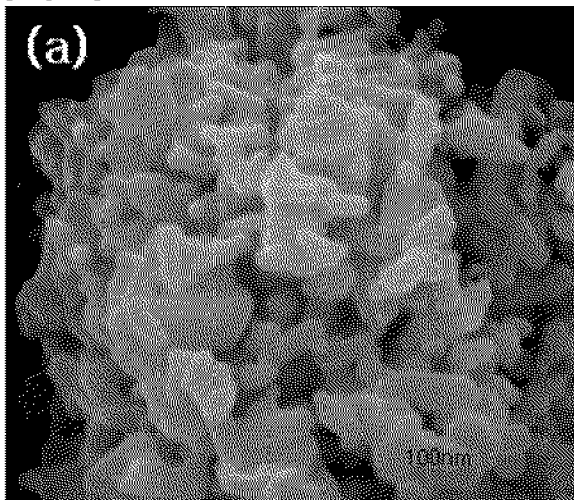
[Fig. 7]



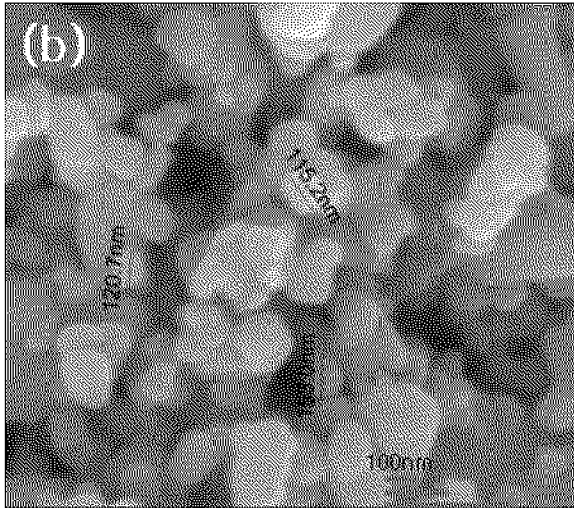
[Fig. 8]



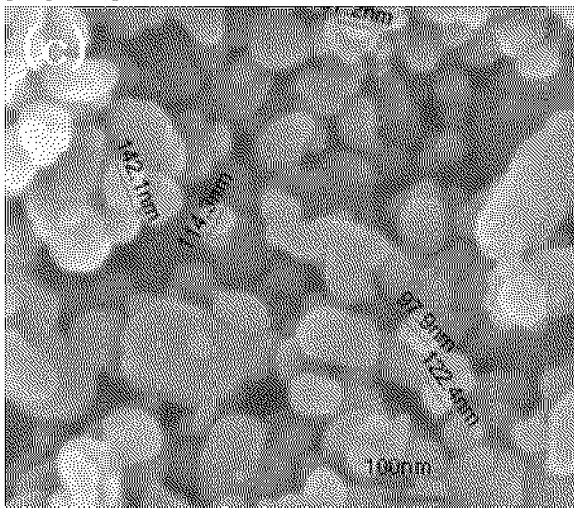
[Fig. 9]



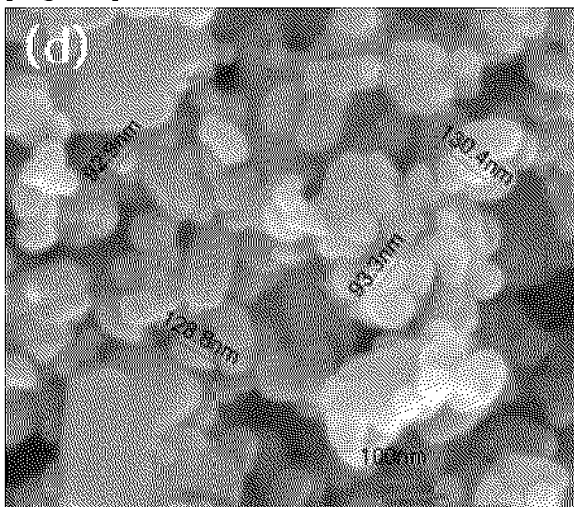
[Fig. 10]



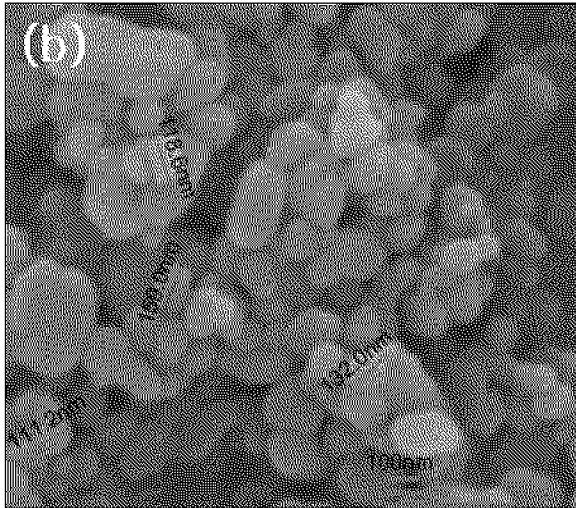
[Fig. 11]



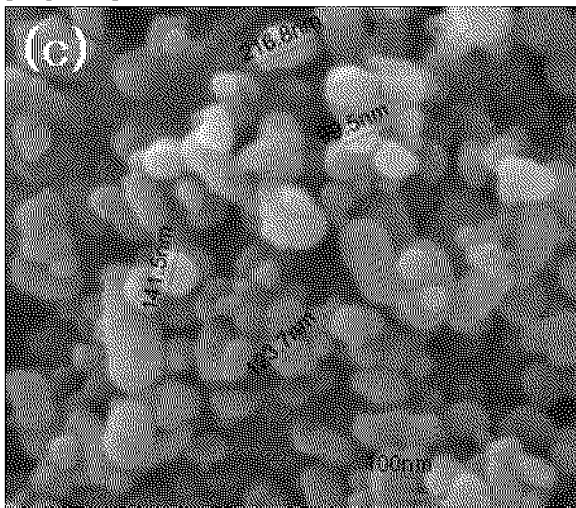
[Fig. 12]



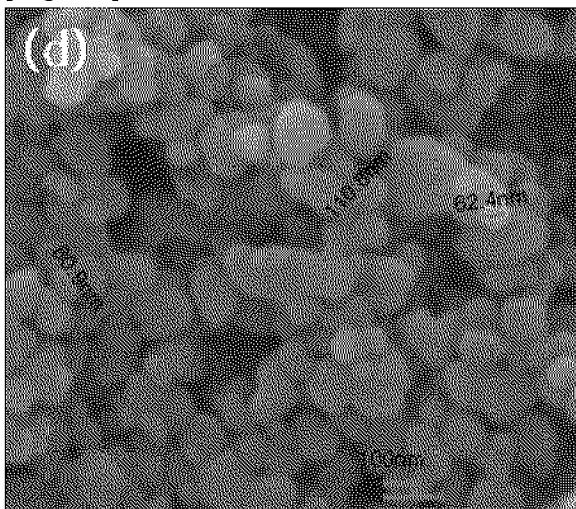
[Fig. 16]



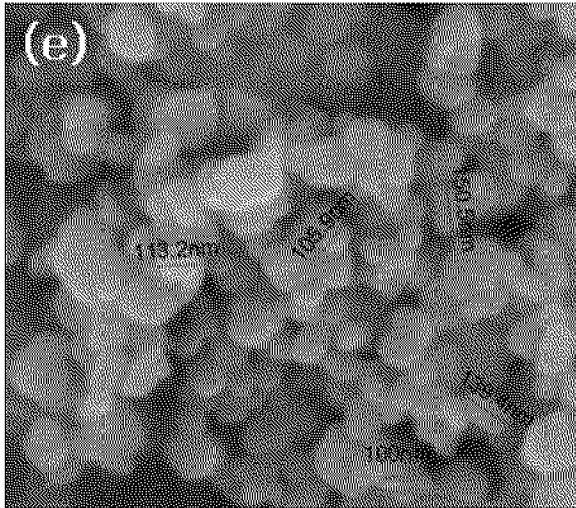
[Fig. 17]



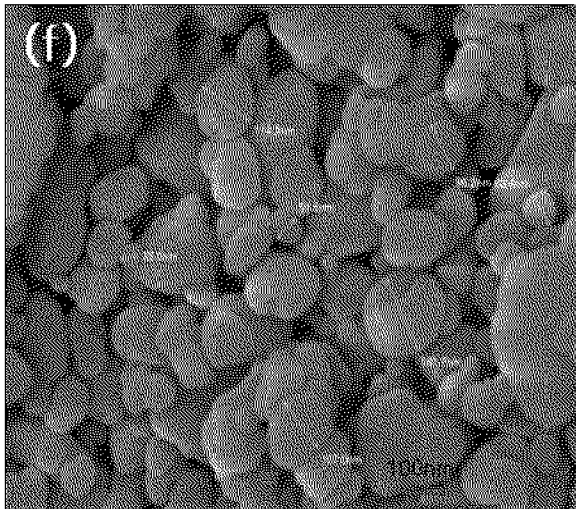
[Fig. 18]



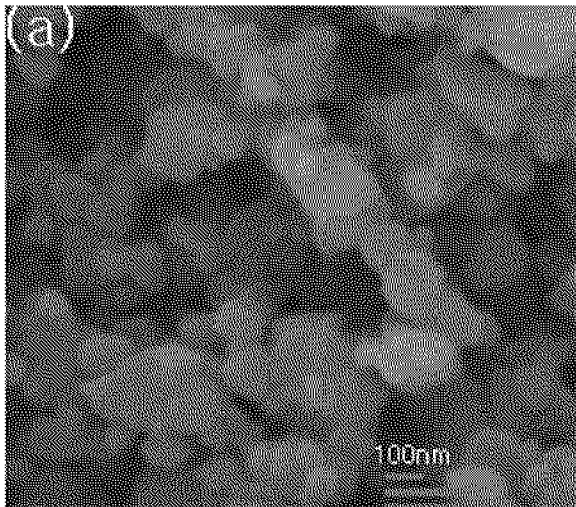
[Fig. 19]



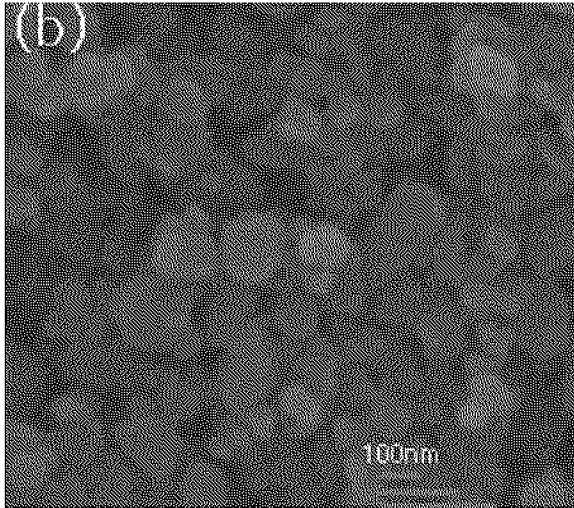
[Fig. 20]



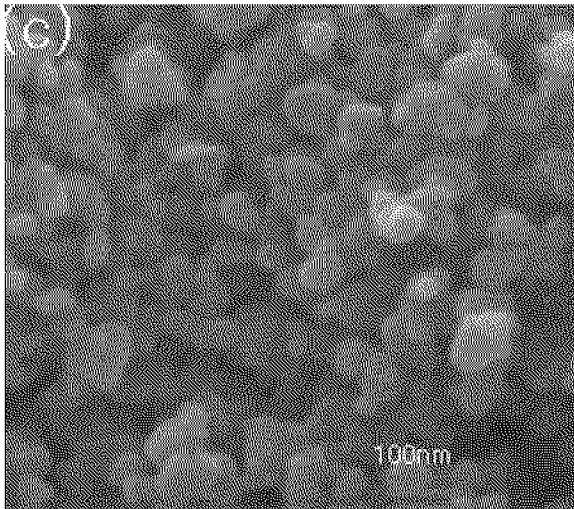
[Fig. 21]



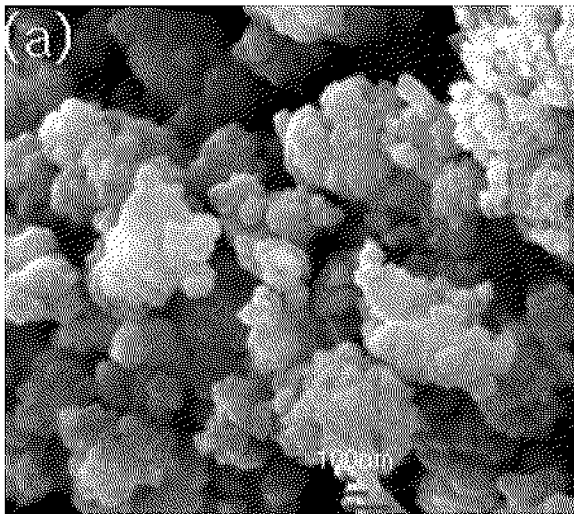
[Fig. 22]



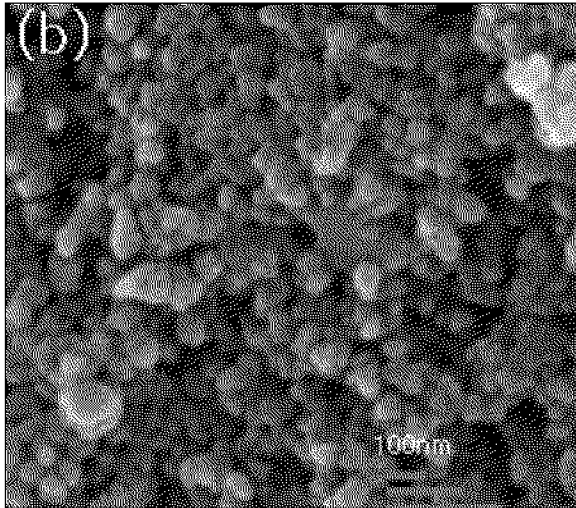
[Fig. 23]



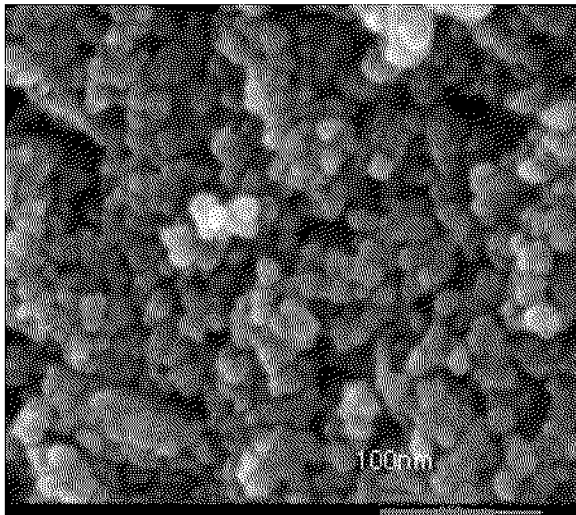
[Fig. 24]



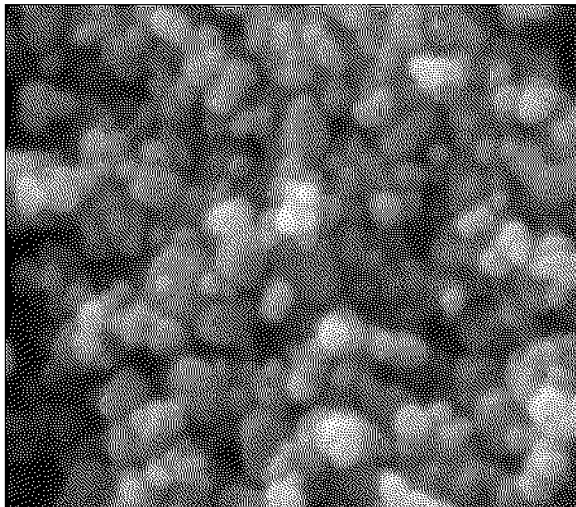
[Fig. 25]



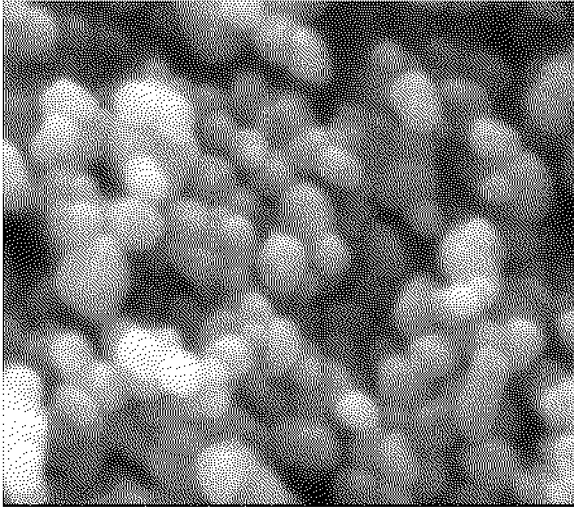
[Fig. 26]



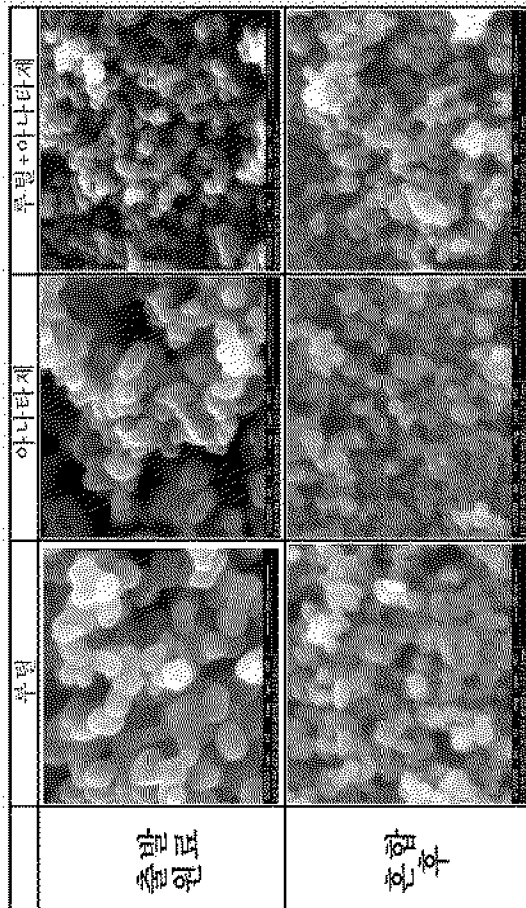
[Fig. 27]



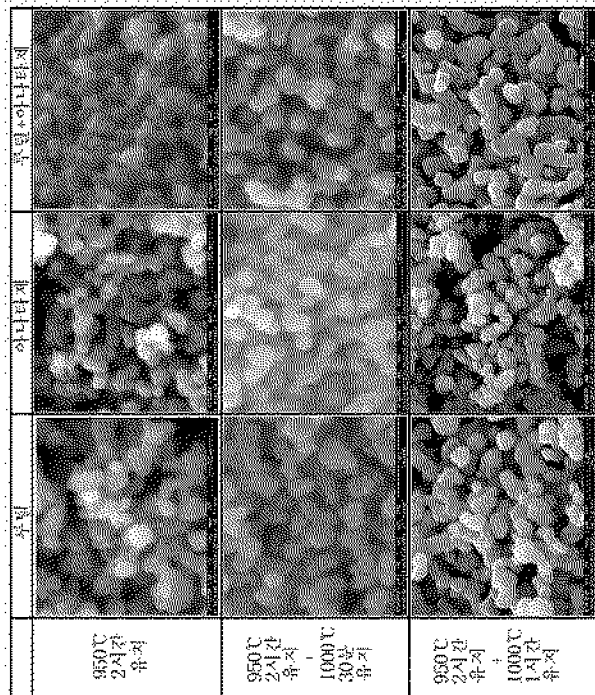
[Fig. 28]



[Fig. 29]



[Fig. 30]



[Fig. 31]

