

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2014-144904

(P2014-144904A)

(43) 公開日 平成26年8月14日(2014.8.14)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 4 B 35/00 (2006.01)	C O 4 B 35/00 J	4 G O 3 O
H O 1 B 3/12 (2006.01)	H O 1 B 3/12 3 1 3	5 E O O 1
H O 1 G 4/30 (2006.01)	H O 1 B 3/12 3 2 6	5 E O 8 2
H O 1 G 4/12 (2006.01)	H O 1 B 3/12 3 3 5	5 G 3 O 3
	H O 1 G 4/30 3 O 1 E	
審査請求 有 請求項の数 11 O L (全 11 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2013-81293 (P2013-81293)
(22) 出願日 平成25年4月9日 (2013.4.9)
(31) 優先権主張番号 10-2013-0009749
(32) 優先日 平成25年1月29日 (2013.1.29)
(33) 優先権主張国 韓国 (KR)

(71) 出願人 304039548
コリア・インスティテュート・オブ・サイ
エンス・アンド・テクノロジー
大韓民国, ソウル 136-791, ソン
ブクーク, ファランノ 14-ギル 5
(74) 代理人 110000338
特許業務法人HARAKENZO WOR
LD PATENT & TRADEMA
RK
(72) 発明者 チーウォン, チェ
大韓民国, 135-796, ソウル, カン
ナム-グ, ヨクサム-ドン, ヨクサム プ
ルジオ アパートメント, #109-30
4

最終頁に続く

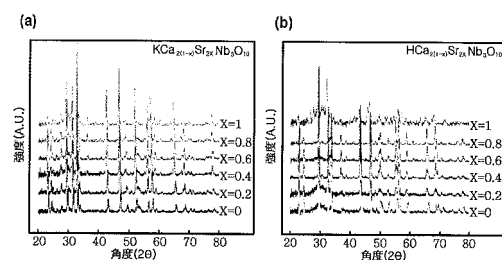
(54) 【発明の名称】 ナイオベート誘電体組成物及びこれを使用するナノシート薄膜

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 Srで置換されたフェロブスカイト酸化物である
ナイオベート誘電体組成物及びこれを使用するナノシ
ート薄膜を提供する。

【解決手段】 下記化学式1、化学式2又は化学式3で表
されるナイオベート誘電体組成物及びこれを使用するナ
ノシート薄膜を提供する。 $\text{KCa}_{2(1-x)}\text{Sr}_{2x}\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ (化学式1) $\text{HCa}_{2(1-x)}\text{Sr}_{2x}\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ (化学式2) $\text{Ca}_{2(1-x)}\text{Sr}_{2x}\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ (化学式3) (前記式中、xは、 $0 < x \leq 1$ である) 高い誘電定数を維持するとともに、非常に低い誘電損失を示し、かつ線形的な誘電特性を発現するため、積層セラミックキャパシタ、マイクロ波誘電体、トランジスタ用ゲート、次世代TFTの誘電膜等に使用され得る。また、ナノシートは、ナノレベルにおいても優れた誘電特性を有するため、ナノレベルの積層セラミックコンデンサにおける機能性誘電薄膜として応用され得る。

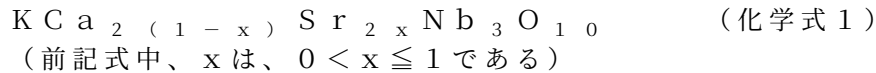
【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

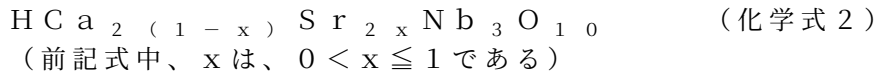
【請求項 1】

下記化学式 1 で表されるナイオベート誘電体組成物。



【請求項 2】

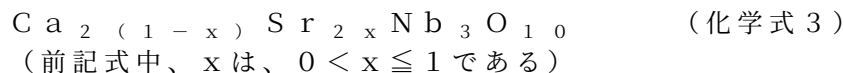
請求項 1 に記載の誘電体組成物の K^+ イオンが H^+ イオンでカチオン置換された、下記化学式 2 で表されるナイオベート誘電体組成物。



10

【請求項 3】

請求項 2 に記載の誘電体組成物の H^+ イオンが脱落した、下記化学式 3 で表されるナノシート型ナイオベート誘電体組成物。



【請求項 4】

前記 x は、 $0 < x \leq 0.8$ である、請求項 1～3 のいずれか一項に記載のナイオベート誘電体組成物。

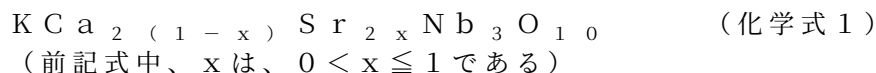
【請求項 5】

前記誘電体組成物は、線型的誘電特性を有するものである、請求項 2 又は 3 に記載のナイオベート誘電体組成物。

20

【請求項 6】

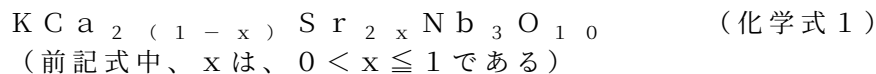
カリウム化合物、カルシウム化合物、ニオブウム酸化物及びストロンチウム化合物を混合及びか焼して、下記化学式 1 で表される誘電体組成物を製造するステップ；を含むナイオベート誘電体組成物の製造方法。



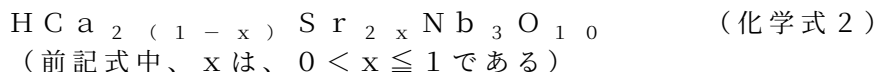
【請求項 7】

カリウム化合物、カルシウム化合物、ニオブウム酸化物及びストロンチウム化合物を混合及びか焼して、下記化学式 1 で表される誘電体組成物を製造するステップ；及び

30



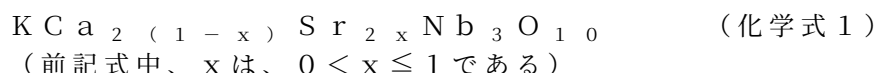
前記化学式 1 で表される誘電体組成物を酸性溶液に攪拌して K^+ イオンを H^+ イオンでカチオン置換させて、下記化学式 2 で表される誘電体組成物を製造するステップ；を含むナイオベート誘電体組成物の製造方法。



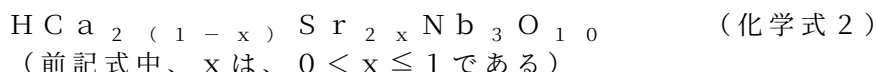
【請求項 8】

カリウム化合物、カルシウム化合物、ニオブウム酸化物及びストロンチウム化合物を混合及びか焼して、下記化学式 1 で表される誘電体組成物を製造するステップ；

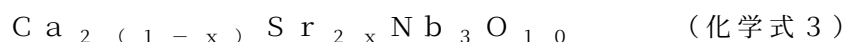
40



前記化学式 1 で表される誘電体組成物を酸性溶液に攪拌して K^+ イオンを H^+ イオンでカチオン置換させて、下記化学式 2 で表される誘電体組成物を製造するステップ；及び



前記化学式 2 で表される誘電体組成物を水酸化物溶液で攪拌して、下記化学式 3 で表されるナノシート型誘電体組成物を製造するステップ；を含むナイオベート誘電体組成物の製造方法。



50

(前記式中、 x は、 $0 < x \leq 1$ である)

【請求項 9】

前記 x は、 $0 < x \leq 0.8$ である、請求項 6～8 のいずれか一項に記載のナイオベート誘電体組成物の製造方法。

【請求項 10】

前記誘電体組成物は、線型的誘電特性を有するものである、請求項 7 又は 8 に記載のナイオベート誘電体組成物の製造方法。

【請求項 11】

請求項 8 に記載の製造方法により製造された化学式 3 で表されるナノシート型誘電体組成物を利用したナノシート薄膜。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ナイオベート誘電体組成物及びこれを使用するナノシート薄膜に関し、より具体的に、 Sr で置換されたフェロブスカイト酸化物が高誘電率及び低誘電損失特性を有するナイオベート誘電体組成物及びこれを使用するナノシート薄膜に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、電子機器が集積化、超小型化されるに伴い、無線電話機や移動通信端末機のデュプレクサ (Duplexer) 及び帯域濾波器 (Band Pass Filter)、共振器の必須的な部品材料、並びに積層セラミックコンデンサ (MLCC, multilayer ceramic capacitor) として用いられる高誘電率誘電体材料が要求されている。とりわけ、MLCC の場合、小型でありながらも大容量を発現することができる強みを前面に出して、固定コンデンサ市場の 75% 以上を占めている。しかし、セラミックコンデンサの静電容量範囲は比較的低容量領域に限定されているため、誘電体の高誘電率化とともに、広い範囲の周波数領域で使用可能な材料が要求されている。また、スマートフォンや自動車の場合、ブルートゥース、DMB 機能等の高付加価値機能が搭載されており、高性能の半導体素子が多く使用されて電力の消耗が増加し、それによってより多くの小型の大容量 MLCC の使用を必要とする。次世代デバイスに適合した大容量 MLCC を具現するためには、誘電体の容量を決定する内部電極の面積を広げ、電極と誘電体の厚さを減らさなければならない。現在、MLCC の誘電体材料としては、高い誘電定数を有する $BaTiO_3$ (BTO, ϵ_r 200) などのチタニウム酸化物が主に使用されている。しかし、BTO のようなチタニウム酸化物誘電体物質の場合、薄膜作製後、熱処理工程の際に、基板界面の劣化や組成のずれという問題だけでなく、周波数によって非線形的な誘電特性 (non-linear electric property, $\Delta C/C_0$) を引き起こし、かつ高い誘電損失を示し、誘電体層が $1 \sim 3 \mu m$ 程度にまで薄層化されると、絶縁性や高温負荷時の耐久性が悪化して信頼性の低下を招くこととなるため、これらの材料の場合には、高容量化を目標とするナノ厚レベルの MLCC への適用が難しい。

【0003】

また、小さなサイズで高い容量を具現するためには、層の厚みの減少と出発原料の微粒化が必須的である。しかしながら、既存の誘電体材料を合成する固相合成法と MLCC を作製する厚膜法を通じては、これ以上 MLCC のサイズを減少させるのに限界がある。したがって、次世代デバイスへの適用が可能な高容量の MLCC の具現のためには、ナノ厚レベルの薄膜においても線形的かつ優れた特性を有する誘電体物質の研究開発だけでなく、ナノサイズの薄膜を作製することができる新たな製造法の開発の必要性が台頭している。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】大韓民国特許公開第 10 - 2010 - 0014232 号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

前記のような問題点を解決するために、本発明は、Sr が Ca 位置に置換されて化学式 $KCa_2(1-x)Sr_{2x}Nb_3O_{10}$ (x は、 $0 < x \leq 1$) で表される誘電体組成物と、前記組成物において K^+ イオンが H^+ イオンでカチオン置換された化学式 $HCa_2(1-x)Sr_{2x}Nb_3O_{10}$ (x は、 $0 < x \leq 1$) で表される、高誘電率の誘電定数を有しながらも、誘電損失は低くかつ線形的な誘電特性を有する誘電体組成物及びこれを使用するナノシート薄膜を提供することをその目的とする。

10

【課題を解決するための手段】

【0006】

前記のような目的を解決するために、本発明は、下記化学式 1 で表されるナイオベート誘電体組成物を提供する。

【0007】



(前記式中、x は、 $0 < x \leq 1$ である)

また、本発明は、前記化学式 1 で表される誘電体組成物の K^+ イオンが H^+ イオンでカチオン置換された、下記化学式 2 で表されるナイオベート誘電体組成物を提供する。

【0008】

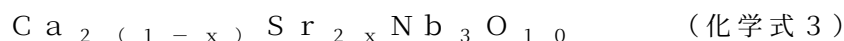


(前記式中、x は、 $0 < x \leq 1$ である)

また、本発明は、前記化学式 2 で表される誘電体組成物の H^+ イオンが脱落した、下記化学式 3 で表されるナノシート型ナイオベート誘電体組成物を提供する。

20

【0009】



(前記式中、x は、 $0 < x \leq 1$ である)

本発明の一実施例において、前記 x は、 $0 < x \leq 0.8$ であってよい。

【0010】

本発明の一実施例において、前記誘電体組成物は、線形的誘電特性を有するものであってよい。

30

【0011】

また、本発明は、カリウム化合物、カルシウム化合物、ニオブウム酸化物及びストロンチウム化合物を混合及び焼して、下記化学式 1 で表される誘電体組成物を製造するステップ；を含むナイオベート誘電体組成物の製造方法を提供する。

【0012】



(前記式中、x は、 $0 < x \leq 1$ である)

また、本発明は、カリウム化合物、カルシウム化合物、ニオブウム酸化物及びストロンチウム化合物を混合及び焼して、下記化学式 1 で表される誘電体組成物を製造するステップ；及び

40



(前記式中、x は、 $0 < x \leq 1$ である)

前記化学式 1 で表される誘電体組成物を酸性溶液に攪拌して K^+ イオンを H^+ イオンでカチオン置換させて、下記化学式 2 で表される誘電体組成物を製造するステップ；を含んでよい。

【0013】



(前記式中、x は、 $0 < x \leq 1$ である)

また、本発明は、カリウム化合物、カルシウム化合物、ニオブウム酸化物及びストロン

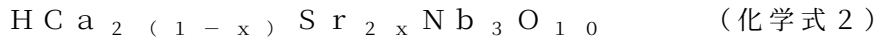
50

チウム化合物を混合及びか焼して、下記化学式 1 で表される誘電体組成物を製造するステップ；



(前記式中、 x は、 $0 < x \leq 1$ である)

前記化学式 1 で表される誘電体組成物を酸性溶液に攪拌して K^+ イオンを H^+ イオンでカチオン置換させて、下記化学式 2 で表される誘電体組成物を製造するステップ；及び



(前記式中、 x は、 $0 < x \leq 1$ である)

前記化学式 2 で表される誘電体組成物を水酸化物溶液に攪拌して、下記化学式 3 で表されるナノシート型誘電体組成物を製造するステップ；を含んでよい。

10

【0014】



(前記式中、 x は、 $0 < x \leq 1$ である)

また、本発明は、前記製造方法によって製造された化学式 3 で表されるナノシート型誘電体組成物を利用したナノシート薄膜を提供する。

【発明の効果】

【0015】

本発明のナイオベート誘電体組成物によれば、高い誘電定数を維持するとともに、非常に低い誘電損失を示し、かつ線形的な誘電特性を発現するため、積層セラミックキャパシタ、マイクロ波誘電体、トランジスタ用ゲート、次世代 TFT の誘電膜等に使用され得る。また、本発明に係るナノシートは、ナノレベルにおいても優れた誘電特性を有するため、ナノレベルの MLCC における機能性誘電薄膜として応用され得る。

20

【図面の簡単な説明】

【0016】

【図 1】本発明の一実施例に係る (a) $\text{KCa}_{2(1-x)}\text{Sr}_{2x}\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ 、及び (b) $\text{HCa}_{2(1-x)}\text{Sr}_{2x}\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ (x は、 $0 < x \leq 1$) 誘電体組成物の X 線回折スペクトルを示したグラフである。

【図 2】本発明の一実施例に係る (a, b) $\text{KCa}_{2(1-x)}\text{Sr}_{2x}\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ 、及び (c, d) $[\text{H}]\text{Ca}_{2(1-x)}\text{Sr}_{2x}\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ 誘電体組成物の誘電定数及び誘電損失を示したグラフである。

30

【図 3】本発明の一実施例に係る (a) $\text{KCa}_{2(1-x)}\text{Sr}_{2x}\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ 、及び (b) $\text{HCa}_{2(1-x)}\text{Sr}_{2x}\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ 誘電体組成物の走査電子顕微鏡写真である。

【図 4】本発明の一実施例に係る $\text{Ca}_{2(1-x)}\text{Sr}_{2x}\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ 誘電体組成物の透過電子顕微鏡写真である。

【発明を実施するための形態】

【0017】

以下においては、本発明が属する技術分野における通常の知識を有する者が本発明を容易に実施することができるようにするために、本発明の好ましい実施例について詳細に説明することとする。

40

【0018】

本発明は、下記化学式 1 で表されるナイオベート誘電体組成物を提供する。

【0019】



(前記式中、 x は、 $0 < x \leq 1$ である)

前記化学式 1 で表されるナイオベート誘電体組成物は、カリウム化合物、カルシウム化合物、ニオブウム酸化物及びストロンチウム化合物を混合及びか焼して製造してよい。前記カリウム化合物、カルシウム化合物、ニオブウム酸化物及びストロンチウム化合物は、純度 99% 以上であることが好ましく、前記カリウム化合物、カルシウム化合物及びストロンチウム化合物は、特に限定されるものではないが、それぞれ炭酸カリウム、炭酸カル

50

シウム及び炭酸ストロンチウムであってよい。

【0020】

具体的に、炭酸カリウム (K_2CO_3)、炭酸カルシウム ($CaCO_3$)、ニオブウム酸化物 (Nb_2O_5) 及び炭酸ストロンチウム ($SrCO_3$) を、前記化学式 1 を満足する組成比によって秤量した後、アルコール、好ましくはエタノールを溶媒としてボールミル工程を使用して湿式混合した後、約 $100^\circ C$ のオーブンで乾燥した後、 $1000 \sim 1400^\circ C$ で $7 \sim 13$ 時間焼して取得してよい。

【0021】

合成された前記化学式 1 の $KCa_{2(1-x)}Sr_{2x}Nb_3O_{10}$ ので表されるナイオベート誘電体組成物は、 $KCa_2Nb_3O_{10}$ の Ca 位置に、Ca よりも双極子分極 (static dipole polarizability) に優れた Sr が一定の組成比で置換された形態である。前記化学式 1 で表されるナイオベート誘電体組成物は、特定組成比の Sr の含有により高い誘電特性、高誘電率を有する。とりわけ、Ca よりも双極子分極 (static dipole polarizability) に優れた Sr で置換されたことを根拠として、本発明に係る化学式 1 で表される誘電体組成物の誘電特性は、Sr の組成比が大きいほど増加する傾向を示し得る。

10

【0022】

本発明の化学式 1 で表される誘電体組成物において、Sr の組成比は、 x が $0 < x \leq 1$ であってよく、好ましくは $0 < x \leq 0.8$ 、さらに好ましくは $0.4 \leq x \leq 0.8$ 、最も好ましくは $x = 0.8$ であってよい。

20

【0023】

また、本発明は、前記化学式 1 で表される誘電体組成物の K^+ イオンが H^+ イオンでカチオン置換された、下記化学式 2 で表されるナイオベート誘電体組成物を提供する。

【0024】



(前記式中、 x は、 $0 < x \leq 1$ である)

前記化学式 2 で表されるナイオベート誘電体組成物は、前記化学式 1 で表される誘電体組成物を酸性溶液に攪拌して、 K^+ イオンを H^+ イオンでカチオン置換させて製造してよい。前記化学式 1 で表される誘電体組成物を酸性溶液と攪拌すると、 K^+ イオンが H^+ イオンで置換されて、前記化学式 2 で表される誘電体組成物を取得することができる。

30

【0025】

前記酸性溶液は、特に限定されるものではなく、たとえば、 HNO_3 、 HCl 、 H_2SO_4 等を使用してよい。

【0026】

合成された前記化学式 2 で表される $KCa_{2(1-x)}Sr_{2x}Nb_3O_{10}$ のナイオベート誘電体組成物は、高誘電率、低誘電損失だけでなく、広い周波数領域における線形的誘電特性を有する。すなわち、本発明に係る化学式 2 で表される $KCa_{2(1-x)}Sr_{2x}Nb_3O_{10}$ のナイオベート誘電体組成物は、多様な範囲の周波数領域においてもキャパシタンスの変化がほとんどなく、薄い厚さにおいても電子トンネリングを防止することのできる高誘電率を維持するとともに、誘電損失は非常に低い特性を特徴とする。したがって、本発明によって製造された化学式 2 で表される誘電体組成物は、あらゆる周波数の範囲において類似な誘電率を示すため、積層セラミックキャパシタ、マイクロ波誘電体、次世代 DRAM キャパシタ等といった機能性誘電物質として安定的に応用製品を生産することができる。特に、剥離以前のバルク状態においても優れた誘電率を有する特徴があるため、マイクロ波誘電体への適用が可能である。

40

【0027】

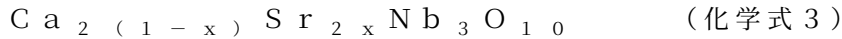
本発明の化学式 2 で表される誘電体組成物において、Sr の組成比は、 x が $0 < x \leq 1$ であってよく、好ましくは $0 < x \leq 0.8$ 、さらに好ましくは $0.4 \leq x \leq 0.8$ 、最も好ましくは $x = 0.8$ であってよい。 x が約 0.8 である場合、誘電特性の線型性において最も優れた性質を示す。

50

【0028】

また、本発明は、前記化学式2で表される誘電体組成物の H^+ イオンが脱落した、下記化学式3で表されるナノシート型ナイオベート誘電体組成物を提供する。

【0029】



(前記式中、 x は、 $0 < x \leq 1$ である)

前記化学式3で表されるナイオベート誘電体組成物は、前記化学式2で表される誘電体組成物を水酸化物溶液で攪拌して製造してよい。

【0030】

前記水酸化物溶液は、特に限定されるものではないが、テトラブチルアンモニウム水酸化物(TBAOH)を使用してよい。好ましくは、 $H^+ : TBA^+ = 1 : 4$ のモル比でテトラブチルアンモニウム水酸化物を添加して、室温で7日間攪拌反応させるものであってよい。

【0031】

前記化学式2の $HCa_{2(1-x)}Sr_{2x}Nb_3O_{10}$ で表される誘電体組成物を水酸化物溶液で攪拌すると、フェロブスカイト層の間に存在する水素イオンが脱落してコロイド化が進行し、その結果生成される化学式3の $Ca_{2(1-x)}Sr_{2x}Nb_3O_{10}$ で表される誘電体組成物をシート形態に一切れずつ剥離されて分散されたナノシートゾル溶液が得られる。

【0032】

すなわち、前記化学式3で表される誘電体組成物は、ナノ厚レベルのシート形態で製造され、かかるナノ厚レベルにおいても高誘電率及び低誘電損失を示す。また、線型的誘電特性を有する。

【0033】

本発明の化学式3で表される誘電体組成物において、 Sr の組成比は、 x が $0 < x \leq 1$ であってよく、好ましくは $0 < x \leq 0.8$ 、さらに好ましくは $0.4 \leq x \leq 0.8$ 、最も好ましくは $x = 0.8$ であってよい。

【0034】

したがって、前記化学式3で表されるナノシート型誘電体組成物含有ゾル溶液を利用して、ナノシート薄膜を作製することができる。ナノシート薄膜の製造は、公知の方法であれば特に限定されず、電気泳動法又はラングミュア-ブロッジェット法を通じてよい。製造されたナノシート薄膜は、UV処理を通じたナノシートの光触媒反応により有機ポリマーを除去してよい。

【0035】

かかる本発明によって製造されたナノシート型誘電体組成物を利用したナノシート薄膜は、ナノレベルの薄膜でありながらも、印加される周波数によってキャパシタンス(capacitance)の変化がほとんどない高誘電率の誘電定数を維持し、誘電損失は非常に低く、かつ線型的誘電特性を有するため、誘電体素子等に適用され得る。

【0036】

以下の実施を通じて、本発明は、さらに詳細に説明される。ただし、実施例は、本発明を例示するためのものであって、これらのみによって本発明の範囲が限定されるものではない。

【実施例】

【0037】

[実施例1] $KCa_{2(1-x)}Sr_{2x}Nb_3O_{10}$ の合成

誘電体セラミック材料を合成するための開始物質として、純度99%以上の K_2CO_3 、 $CaCO_3$ 、 Nb_2O_5 、及び $SrCO_3$ を準備した。次に、一般式 $KCa_{2(1-x)}Sr_{2x}Nb_3O_{10}$ (以下、KCSNO)を満足する組成比(それぞれ、 $x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1$)によって各物質を秤量した後、エタノールを溶媒として、ジルコニアボールとともに混ぜてボールミル工程を使用して、24時間、湿式混合

10

20

30

40

50

した。その後、100℃のオーブンでエタノールをすべて乾燥した後、乾式粉碎し、粉碎された物質を1200℃で10時間焼してKCSNOを得た。

【0038】

〔実施例2〕

2-1. $\text{HCa}_{2(1-x)}\text{Sr}_{2x}\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ の合成

前記実施例1で合成されたKCSNO ($x=0, 0.2, 0.4, 0.6$) 粉末を5Mの HNO_3 溶液に、KCSNO ($x=0.8, 1$) 粉末を7Mの HNO_3 溶液に4日間、磁気攪拌機を利用して攪拌して、 K^+ イオンを H^+ イオンで置換させた。

【0039】

次に、置換が終わった溶液は、遠心分離器を利用して蒸留水で数回洗浄した。洗浄する間、pHメーターを利用して溶液のpH濃度が中性に近づいたかを確認した後、50℃で24時間乾燥して、 $\text{HCa}_{2(1-x)}\text{Sr}_{2x}\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ (以下、HCSNO) を得ることができた。

【0040】

2-2. 酸性溶液の種類による誘電特性

前記実施例2-1と同一の方法に従うが、酸溶液を、下記表1に列挙した種類及び濃度を使用してHCSNOを製造した。その結果測定される誘電定数及び誘電損失を、下記表1に示した。

【0041】

【表1】

〔表1〕 酸の種類による、酸置換された $\text{HSr}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ の誘電特性

酸の種類	Dielectric constant at 10^2 HZ	Dielectric constant at 10^7 HZ	Dielectric loss at 10^2 HZ	Dielectric loss at 10^7 HZ
5M HNO_3	1100	515	0.22	0.108
5M HCl	790	477	0.062	0.102
5M HCl, 60℃	538	69	1.88	0.0259
7M HNO_3	427	291	0.0318	0.0779
7M $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{SO}_4=1:1$	850	504	0.0695	0.115
7M $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{SO}_4=1:2$	710	417	0.0366	0.105
7M $\text{HCl}:\text{H}_2\text{SO}_4=1:1$	843	491	0.0377	0.103

【0042】

前記表1から見られるように、合成した $\text{KSr}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ を多様な条件の酸性溶液で置換した $\text{HSr}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ は、酸の種類によって異なる誘電特性を有することを確認することができた。

【0043】

〔実施例3〕 ナノシートの製造

前記実施例2-1で得られたHCSNO組成物を利用して、 $\text{H}^+:\text{TBA}^+=1:4$ のモル比でテトラブチルアンモニウム水酸化物を添加して、室温で7日間攪拌反応させて、化学式 $\text{Ca}_{2(1-x)}\text{Sr}_{2x}\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ で表されるフェロブスカイトナノシートが分散された不透明のゾル溶液を作製した。

【0044】

続いて、得られたナノシートコロイドゾル溶液を、LBトラフに満たされた超純水に分散させた。前記分散溶液を展開後、水面の安定及び下層液の温度が一定になることを目的に、30分間の安定化時間を置いた後、Au, Pt, ITO, SRO等、準備した基板を

利用して垂直又は水平下降させ、バリアは、両側で表面圧力を維持させる分だけ0.5 mm/secの速度で圧縮して、基板表面へ単層膜を基板上に転移させた。かかる方法を数回繰り返して、所望する層数を有するフェロブスカイトナノシート薄膜を作製し、製造された薄膜は、オープン（Open）で1時間乾燥され、最後に、UV処理を通じた光触媒反応により有機ポリマーが除去された。

【0045】

〔実験例1〕

前記実施例1で得られたKCSNO組成物及び前記実施例2-1で得られたHCSNO組成物を、100 kgf/cm²の圧力で、直径12 mm、高さ0.5~1 mmのペレットに成形して、1300℃の空気雰囲気下で焼結（sintering）した。焼結されたペレット形態のセラミック誘電体の誘電特性を測定するために、両端面に導電性ペーストを塗布してベーキング処理を施した。このように準備された焼結試片を対象に、Agilent Technologies社のImpedance Analyzerで測定した。X線回折スペクトル、誘電定数及び誘電損失の測定、並びに走査電子顕微鏡写真撮影を実施し、その結果を、それぞれ図1~図3に示した。

10

【0046】

図1は、X線回折スペクトルを模式的に示した図面であり、横軸は2θ、縦軸は回折ピークの強度を示す。イオン半径の大きいSrが置換されるほど、X線回折スペクトルは低角で移動することを確認し、Srが固溶されても層状フェロブスカイト構造を有していることを確認した。

20

【0047】

図2に、本発明に係る誘電体組成物の誘電定数と誘電損失を示した。図2に示された結果によると、実施例1（KCa_{2(1-x)}Sr_{2x}Nb₃O₁₀）に関する場合、Srが置換されるほど優れた誘電定数値を示すが、周波数が増加するにつれて、急激に減少する様相を示して非線形特性を有するということが分かった。ここで、K⁺イオンをH⁺イオンで置換して化学式HCa_{2(1-x)}Sr_{2x}Nb₃O₁₀を満足するセラミック誘電体を作製した実施例2-1の場合、xが0から1まで増加するにつれて、誘電定数は23.5から5600へと増加し、誘電損失は0.0006から0.0527へと増加した。HSrNb₃O₁₀の場合、誘電率に優れるものの高誘電損失の値を示し、HCa_{0.4}Sr_{1.6}Nb₃O₁₀の場合は、400の優れた誘電率と0.0318の若干低い誘電損失特性を有するものと確認された。したがって、KCNOにSrを添加してH⁺イオン置換による線形的誘電特性への転換のためには、Srの添加量がx=0.8である場合、最も優れた誘電率と低い誘電損失をいずれも満足することができる。

30

【0048】

図3は、実施例1及び実施例2-1の走査電子顕微鏡写真を示したものであり、フェロブスカイト層間のイオン交換が十分に行われたことを確認することができた。

【0049】

〔実験例2〕

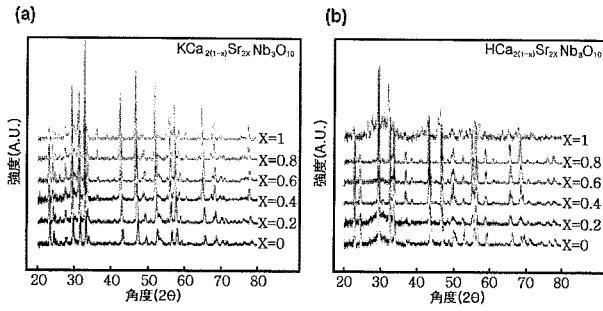
前記実施例3で得られたCa_{2(1-x)}Sr_{2x}Nb₃O₁₀ナノシートにて、透過型電子顕微鏡写真を撮影した。その結果を図4に示した。

40

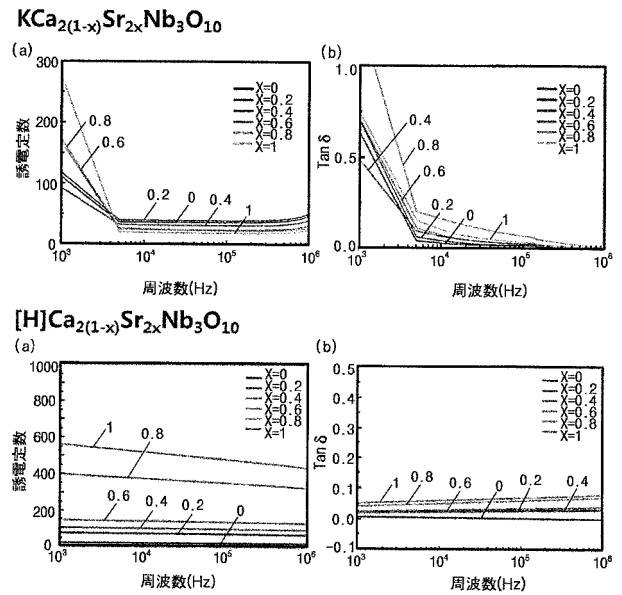
【0050】

図4は、ナノシートが分散されたCa_{2(1-x)}Sr_{2x}Nb₃O₁₀（x=1）ゾル溶液の透過電子顕微鏡写真であり、これを通じ、フェロブスカイト層が一層ずつ剥離されることを確認することができた。

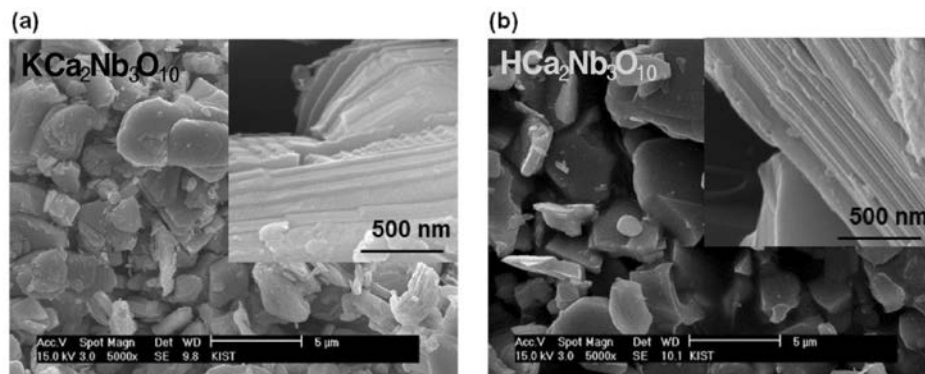
【図 1】



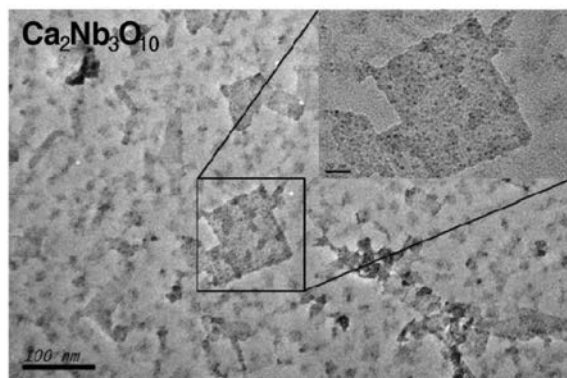
【図 2】



【図 3】



【図 4】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
	H 0 1 G 4/12 3 5 8	
	H 0 1 G 4/12 3 6 4	
	H 0 1 G 4/30 3 1 1 Z	
(72)発明者 ヘナ, イム 大韓民国, 1 5 1-8 9 6, ソウル, クァナクーク, テハクートン, 1 5 5 2-1 6, ヘソン ス タジオ, # 4 0 1		
(72)発明者 ソーヨン, ユ 大韓民国, 1 2 1-8 5 7, ソウル, マポーグ, アヒョン 1-トン, 6 9 7-2		
(72)発明者 ソン グン, キム 大韓民国, 1 3 6-7 5 7, ソウル, ソンブクーク, キルムードン, サムブ アパートメント, # 1 0 2-5 0 9		
(72)発明者 チョン ヨン, カン 大韓民国, 1 3 7-7 9 6, ソウル, ソチョーグ, チャモンードン, チャモン ハンシン アパー トメント, # 7-1 3 0 3		
(72)発明者 ソク チン, ユン 大韓民国, 1 3 2-0 4 0, ソウル, トボンーグ, チャンードン, サムソン アパートメント, # 1 1 1-1 2 0 4		
(72)発明者 チン サン, キム 大韓民国, 1 5 6-7 6 1, ソウル, トンジャクーク, テバンードン, 5 0 1, テリム アパート メント, # 1 1 4-1 0 1		
(72)発明者 スン ヒョプ, ペク 大韓民国, 1 3 6-7 9 1, ソウル, ソンブクーク, ファウォルゴクートン, 3 9-1, ゲスト ハウス, #エー-3 0 1		
F ターム(参考) 4G030 AA04 AA08 AA09 AA20 BA09 CA08 GA08 GA10		
5E001 AB03 AE01 AJ02		
5E082 FF05 FG02 FG26 FG54		
5G303 AA01 AB06 AB07 BA03 BA12 CA01 CB06 CB14 CB20 CB32		
CD04 DA04 DA05		