



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년08월03일

(11) 등록번호 10-1541316

(24) 등록일자 2015년07월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
**C04B 35/468** (2006.01) **H01B 3/12** (2006.01)  
 (21) 출원번호 10-2013-0131268  
 (22) 출원일자 2013년10월31일  
 심사청구일자 2013년10월31일  
 (65) 공개번호 10-2015-0049995  
 (43) 공개일자 2015년05월08일  
 (56) 선행기술조사문헌  
 LARGE DIELECTRIC CONSTANT AND MAXWELL-WAGNER  
 EFFECTS IN BATIO3/CU COMPOSITES (2012)  
 KR1020050062788 A

(73) 특허권자  
**한국전기연구원**  
 경상남도 창원시 성산구 불모산로10번길 12 (성주동)  
 (72) 발명자  
**김인성**  
 경상남도 창원시 성산구 장이대로881번길 6, 208동 702호(대방동, 대방디지털아파트)  
**김민수**  
 부산광역시 북구 화명신도시로 145 (화명동)  
 (뒷면에 계속)  
 (74) 대리인  
**특허법인부경**

전체 청구항 수 : 총 1 항

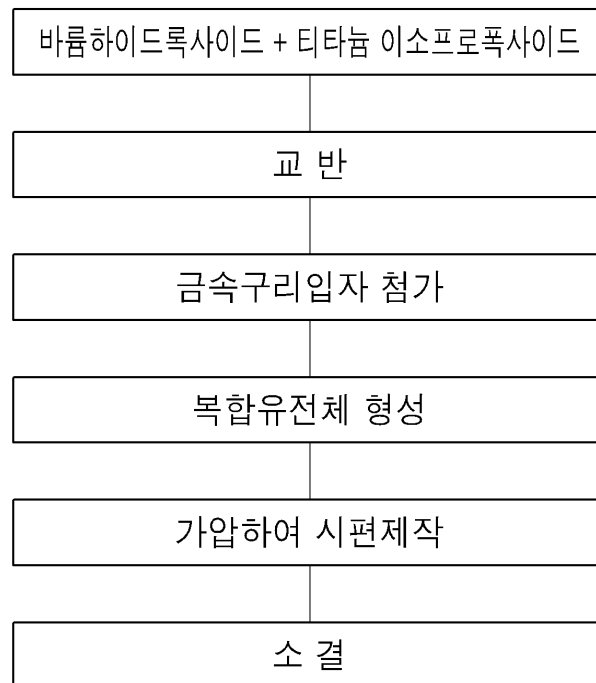
심사관 : 이지민

(54) 발명의 명칭 **졸-겔 방법을 이용한 Cu - BaTiO<sub>3</sub> 복합유전체 조성물 및 그 제조방법**

**(57) 요약**

본 발명은 졸-겔 방법을 이용한 Cu-BaTiO<sub>3</sub> 복합유전체 조성물 및 그 제조방법에 관한 것으로, 용액식출 공정에 있어 바륨 전구체(Barium precursor)와 티타늄 전구체(Titanium precursor)를 출발 원료로 사용하는 제1단계와; 용액식출 공정 중 졸-겔법을 이용하여 80℃ 내지 95℃의 온도에서 6 시간 내지 24 시간의 시간 동안 반응조에서  
 (뒷면에 계속)

**대표도** - 도1



반응시키는 제2단계와; 상기 제2단계 이후에 금속 구리 입자를 도입하여 졸-겔법을 이용하여 분산 반응시키켜 혼합액을 제조하는 제3단계와; 상기 제3단계후에 상기 혼합액을 건조하여 복합유전체를 형성시키는 제4단계;를 포함하여 구성되는 졸-겔 방법을 이용한 Cu-BaTiO<sub>3</sub> 복합유전체 조성물 제조방법을 기술적 요지로 한다. 이에 따라, 졸-겔 세라믹스 공정을 이용하여 티탄산바륨 나노 세라믹스 분말을 만들고, 나노 분말과 금속을 혼합하여 복합유전체 조성물을 형성시킴에 의해 순수 바륨타이타네이트(Barium Titanate) 보다 유전율이 높고, 금속의 코어 아일랜드가 첨가됐음에도 불구하고 전압에 의한 손실이 나타나지 않아, 커패시터 유전체로써 활용이 가능한 이점이 있다.

(72) 발명자

**송재성**

경상남도 창원시 성산구 외리로34번길 27, 209동  
802호(성주동, 프리빌리지)

**정순중**

경상남도 창원시 성산구 원이대로863번길 8,  
가-502(가음동, 한아름아파트)

**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

용액석출 공정에 있어 바륨 전구체(Barium precursor)와 티타늄 전구체(Titanium precursor)를 출발 원료로 사용하는 제1단계와;

용액석출 공정 중 졸-겔법을 이용하여 80℃ 내지 95℃의 온도에서 6 시간 내지 24 시간의 시간 동안 반응조에서 반응시키는 제2단계와;

상기 제2단계 이후에 금속 구리 입자를 도입하여 졸-겔법을 이용하여 분산 반응시키켜 혼합액을 제조하는 제3단계와;

상기 제3단계 후에 상기 혼합액을 건조하여 복합유전체를 형성시키는 제4단계와;

상기 제4단계 후에 상기 복합유전체는 PVA(Polyvinyl Alcohol: 5wt% 수용액)가 1 ~ 5wt% 첨가되어 압력이 가해져 유전체 시편으로 형성되는 제5단계; 및

상기 시편은 수소 혼합 가스 분위기의 환원 전기로에서 1250℃ ~ 1350℃ 온도 범위 내에서 소결시키는 제6단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 졸-겔 방법을 이용한 Cu-BaTiO<sub>3</sub> 복합유전체 조성물 제조방법.

**청구항 2**

삭제

**청구항 3**

삭제

**청구항 4**

삭제

**청구항 5**

삭제

**발명의 설명**

**기술분야**

[0001] 본 발명은 졸-겔 방법을 이용한 Cu-BaTiO<sub>3</sub> 복합유전체 조성물 및 그 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는, 졸-겔 세라믹스 공정을 이용하여 티탄산바륨 나노 세라믹스 분말을 만들고, 나노 분말과 금속을 혼합하여 복합 유전체 조성물을 형성시킴에 의해 기존의 전해 커패시터에 비하여 유전율이 향상되며, 충전전압이 높은 유전체를 형성시키는 졸-겔 방법을 이용한 Cu-BaTiO<sub>3</sub> 복합유전체 조성물 및 그 제조방법을 기술적 요지로 한다.

**배경기술**

[0002] 통상 무극성 유전체 커패시터는 전기를 충전하는 기능을 가지고 있으며, 일반적으로 직류전류를 차단하고 교류 전류를 통과시키려는 목적에 사용된다. 전극과 전해질의 화학반응을 이용하던 이차전지 및 대용량 저전압 수퍼 커패시터와 달리 주로 계면반응을 사용한 전하 축전원리를 이용하여 높은 출력밀도와 충/방전 효율, 무제한에 가까운 사이클 특성을 가지고 있다.

[0003] 그리고 전류변화에 안정적이어서 기존의 이차전지와는 달리 보호회로를 생략할 수 있기 때문에 보다 단순한 회로 구성이 가능하다. 전력을 저장하거나 순간부하의 조절 또는 전력 보상으로 사용하기 위한 전력 저장용 대용량 커패시터는 SMPS(Switching Mode Power Supply), DC-DC 컨버터(convertor), 인버터(invertor), 형광등의 발

라스터(ballaster), 각종 파워 서플라이(power supply) 등에 사용되고 있으며, 디스크형 세라믹 커패시터, 필름 커패시터 등이 이용되고 있다.

- [0004] 특히 커패시터, 인덕터, 압전 소자, 바리스터, 또는 서미스터 등의 세라믹 재료를 사용하는 전자부품은 세라믹 재료로 이루어진 세라믹 소체, 소체 내부에 형성된 내부전극 및 상기 내부전극과 접속되도록 세라믹 소체 표면에 설치된 외부전극을 구비한다.
- [0005] 세라믹 전자부품 중 적층 세라믹 커패시터는 적층된 복수의 유전체층, 일 유전체층을 사이에 두고 대향 배치되는 내부전극, 상기 내부전극에 전기적으로 접속된 외부전극을 포함한다.
- [0006] 적층 세라믹 커패시터는 소형이면서 고용량이 보장되고, 실장이 용이하다는 장점으로 인하여 컴퓨터, PDA, 휴대폰 등의 이동 통신장치의 부품으로서 널리 사용되고 있다.
- [0007] 적층 세라믹 커패시터는 통상적으로 내부 전극용 도전성 페이스트와 유전체페이스트를 시트법이나 인쇄법 등에 의해 적층하고 동시 소성하여 제조된다.
- [0008] 현재까지 적층형 세라믹 콘덴서의 주원료로는 BaTiO<sub>3</sub>계 유전체 세라믹스를 사용한다.
- [0009] 이러한 BaTiO<sub>3</sub>계 유전체 세라믹스의 유전성능을 향상시키기 위해 대한민국특허청 공개특허공보 공개번호 제10-2007-0085205호(공개일자 2007년 08월 27일)에 "유전체 세라믹 및 그 제조방법, 및 적층 세라믹 커패시터"이 소개되어 있다. 상기 종래기술은 BaTiO<sub>3</sub>계 유전체 세라믹스에 Cu를 포함하는 희토류 금속을 첨가하여 높은 유전율 및 양호한 유전율 온도특성을 만족하는 유전체 세라믹을 제조하려는 시도이다.
- [0010] 그리고, 다른 종래기술로는 대한민국특허청 공개특허공보 공개번호 제10-2012-0023509호(공개일자 2012년 03월 13일)에 "내환원성 유전체 조성물 및 이를 포함하는 세라믹 전자 부품"이 소개되어 있는바, 상기 종래기술은 BaTiO<sub>3</sub>계 모재 분말에 Cu 등의 전이금속 산화물 또는 탄산염 및 SiO<sub>2</sub>를 혼합하여 소결시켜 유전특성이 우수한 유전체 조성물을 제조하는 내용이다.
- [0011] 상기 종래기술은 BaTiO<sub>3</sub>계 모재 분말에 Cu 등의 전이금속을 첨가하는 조성물의 변화를 통하여 유전특성을 개선하려고 하였으나, 졸-겔 세라믹스 공정을 이용하여 티탄산바륨 나노 세라믹스 분말을 만들고, 나노 분말과 금속을 혼합하여 복합유전체 조성물을 형성시킴에 유전특성을 개선하려는 노력은 전무한 실정이다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

- [0012] (특허문헌 0001) (문헌1) 대한민국특허청 공개특허공보 공개번호 제10-2007-0085205호(공개일자 2007년 08월 27일)
- (특허문헌 0002) (문헌2) 대한민국특허청 공개특허공보 공개번호 제10-2012-0023509호(공개일자 2012년 03월 13일)

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

- [0013] 따라서 본 발명은 상기한 종래기술들의 문제점을 해결하기 위해 안출된 것으로, 졸-겔 세라믹스 공정을 이용하여 티탄산바륨 나노 세라믹스 분말을 만들고, 나노 분말과 금속을 혼합하여 복합유전체 조성물을 형성시킴에 의해 기존의 전해 커패시터에 비하여 유전율이 향상되며, 충전전압이 높은 유전체를 형성시키는 졸-겔 방법을 이용한 Cu-BaTiO<sub>3</sub> 복합유전체 조성물 및 그 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

**과제의 해결 수단**

- [0014] 상기한 목적을 달성하기 위한 본 발명은, 용액식출 공정에 있어 바륨 전구체(Barium precursor)와 티타늄 전구체(Titanium precursor)를 출발 원료로 사용하는 제1단계와; 용액식출 공정 중 졸-겔법을 이용하여 80℃ 내지 95℃의 온도에서 6 시간 내지 24 시간의 시간 동안 반응조에서 반응시키는 제2단계와; 상기 제2단계 이후에 금

속 구리 입자를 도입하여 졸-겔법을 이용하여 분산 반응시키켜 혼합액을 제조하는 제3단계와; 상기 제3단계후에 상기 혼합액을 건조하여 복합유전체를 형성시키는 제4단계;를 포함하여 구성되는 졸-겔 방법을 이용한 Cu-BaTiO<sub>3</sub> 복합유전체 조성물 제조방법을 기술적 요지로 한다.

[0015] 그리고 본 발명은, 바륨 전구체(Barium precursor, Barium hydroxide)와 티타늄 전구체(Titanium precursor, Titanium alkoxide)를 이용한 졸-겔 용액식출 공정으로 1차 입자인 티탄산 바륨(Barium titanate)을 제조하고, 이에 금속 구리입자를 첨가하여 2차 입자 조성물을 형성시키고, 이를 건조하여 복합유전체를 형성시키는 졸-겔 방법을 이용한 Cu-BaTiO<sub>3</sub> 복합유전체 조성물을 또한 기술적 요지로 한다.

[0016] 상기 복합유전체는 PVA(Polyvinyl Alcohol: 5wt% 수용액)가 1 ~ 5wt% 첨가되어 압력이 가해져 유전체 시편으로 형성되고, 수소 혼합 가스(H<sub>2</sub> 5%-N<sub>2</sub>balance) 분위기의 환원 전기로에서 1250℃ ~ 1350℃ 온도 범위 내에서 소결되는 것이 바람직하다.

[0017] 이에 따라, 졸-겔 세라믹스 공정을 이용하여 티탄산바륨 나노 세라믹스 분말을 만들고, 나노 분말과 금속을 혼합하여 복합유전체 조성물을 형성시킴에 의해 순수 바륨타이타네이트(Barium Titanate) 보다 유전율이 높고, 금속의 코어 아일랜드가 첨가됐음에도 불구하고 전압에 의한 손실이 나타나지 않아, 커패시터 유전체로써 활용이 가능한 이점이 있다.

**발명의 효과**

[0018] 상기의 구성에 의한 본 발명은, 졸-겔 세라믹스 공정을 이용하여 티탄산바륨 나노 세라믹스 분말을 만들고, 나노 분말과 금속을 혼합하여 복합유전체 조성물을 형성시킴에 의해 순수 바륨타이타네이트(Barium Titanate) 보다 유전율이 높고, 금속의 코어 아일랜드가 첨가됐음에도 불구하고 전압에 의한 손실이 나타나지 않아, 커패시터 유전체로써 활용이 가능한 효과가 있다.

**도면의 간단한 설명**

[0019] 도 1은 본 발명에 따른 졸-겔 방법을 이용한 Cu-BaTiO<sub>3</sub> 복합유전체 조성물의 제조공정을 나타낸 도이고,  
 도 2는 본 발명에 따른 졸-겔 방법을 이용한 Cu-BaTiO<sub>3</sub> 복합유전체 조성물에 대한 1250℃~ 1350℃ 온도 범위에서 소결된 복합유전체 조성물의 결정 구조 X선 회절 분석도이고,  
 도 3은 본 발명에 따른 졸-겔 방법을 이용한 Cu-BaTiO<sub>3</sub> 복합유전체 조성물에 대한 1250℃~ 1350℃ 온도 범위에서 소결된 복합유전체 조성물의 유전율을 나타낸도이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0020] 이하 본 발명의 바람직한 실시예를 첨부된 도면을 참조로 상세히 설명한다.

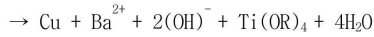
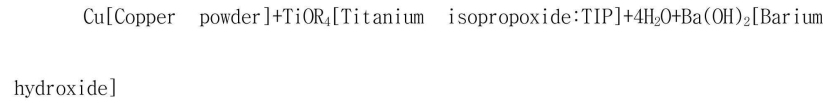
[0021] 도 1은 본 발명에 따른 졸-겔 방법을 이용한 Cu-BaTiO<sub>3</sub> 복합유전체 조성물의 제조공정을 나타낸 도이고, 도 2는 본 발명에 따른 졸-겔 방법을 이용한 Cu-BaTiO<sub>3</sub> 복합유전체 조성물에 대한 1250℃~ 1350℃ 온도 범위에서 소결된 복합유전체 조성물의 결정 구조 X선 회절 분석도이고, 도 3은 본 발명에 따른 졸-겔 방법을 이용한 Cu-BaTiO<sub>3</sub> 복합유전체 조성물에 대한 1250℃~ 1350℃ 온도 범위에서 소결된 복합유전체 조성물의 유전율을 나타낸 도이다.

[0022] 도시된 바와 같이, 본 발명은 안정한 페로브스카이트 ABO<sub>3</sub> 구조를 갖는 티탄산바륨이며, 이를 제조하기 위하여 졸-겔 공정을 이용하여 1차 나노 입자를 제조한 후 구리 페이스트 조성을 결정하여 변화한다.

[0023] 이때 조성비는  $x \text{ wt. \% Cu} + \text{BaTiO}_3$  이며,  $x = 1, 3, 5, 10, 20, 25 \text{ wt. \%}$  범위를 갖는 점을 그 특징으로 한다. 또한 본 발명의 특징으로서, 졸-겔 방법을 이용한 Cu-BaTiO<sub>3</sub> 복합유전체 조성의 제조 방법은 여러 용액 공정 중 바륨 전구체(Barium precursor, Barium hydroxide)와 티타늄 전구체(Titanium precursor, Titanium alkoxide)를 이용한 졸-겔법으로 1차 입자인 티탄산 바륨(Barium titanate)를 제조한 후, 수~나노미터 또는 수~마이크로미터 입자의 순수 금속 구리입자를 도입하는 용액 공정을 대표 공정으로 실시한다.

[0024] 화학 반응 공정은 아래의 화학식 1과 같이 표시할 수 있다.

**화학식 1**



[0025]

[0026]

또한, 본 발명의 다른 특징으로서, 상기 용액 공정에 있어 섭씨 80℃ 내지 95℃의 일정 온도에서 6시간에서 24시간 동안 교반형 유리 반응조에서 반응시키는 것을 1차 공정 특징으로 한다.

[0027]

위의 1차 반응 공정에 의해 제조된 티탄산 바륨(Barium titanate) 입자에 수~나노미터 또는 수~마이크로미터 입자의 순수 금속 구리를 도입하여 2차 분산 및 반응시킴으로써 2차 공정을 그 특징으로 한다.

[0028]

또한, 본 발명의 다른 특징으로서, 제조된 금속-세라믹스 복합 유전체를 수소 혼합 가스(H<sub>2</sub> 5%-N<sub>2</sub>balance)가 주입된 환원 분위기의 전기로에서 소결온도는 1250~1350℃ 범위에서 소결하는 것을 특징으로 한다.

[0029]

이하 본 발명의 바람직한 실시예를 상세히 설명한다.

[0030]

< 실시예 >

[0031]

최초 바륨 전구체 중 바륨 하이드록사이드(Barium hydroxide)와 티타늄 전구체인 티타늄 알콕사이드(Titanium alkoxide)를 일정 비율로 혼합한 다음, 교반형 유리 반응조에서 섭씨 80℃ 내지 95℃에서 6시간에서 24시간까지 반응을 관찰하면서 교반한다. 이때 반응과정에 따라 시간조절이 가능하다.

[0032]

교반형 유리 반응조에서 1차 입자를 제조한 후 수~나노미터 또는 수~마이크로미터 입자 크기를 갖는 금속 구리 입자인 금속 구리 파우더를 조성비 1 내지 25.0 wt. % 범위 내에서 첨가한다.

[0033]

각 조성에 따른 복합 세라믹스 조성을 용액 공정인 용액석출 졸-겔법을 이용하여 제조한 후 18시간 내지 24시간 동안 건조시켜 복합유전체를 형성시킨다.(역시 건조 조건에 따라 시간 조절이 가능하다).

[0034]

그런 다음, 상기 건조된 복합유전체에 PVA(Polyvinyl Alcohol: 5wt% 수용액)을 1~5wt% 첨가하여 약 18mm의 직경으로 약 3ton/cm<sup>2</sup>을 가하여 일축 성형하여 시편을 성형한다.

[0035]

위에서 성형된 시편을 수소 혼합 가스(H<sub>2</sub> 5%-N<sub>2</sub> balance) 분위기의 고온 환원 전기로에서 소결한다. 이때 시편의 오염을 방지하기 위하여 알루미늄 도가니에 1차 넣은 다음 전기로에 넣도록 한다. 소결 온도는 1250 ~ 1350℃ 온도 범위 내에서 3시간 동안 소결한 후, 정량 측정을 위해 두께를 평균 1.0mm 범위 내로 연마한다.

[0036]

위의 시편의 표면에 은(Ag) 전극을 부착시키고, 700℃의 온도에서 30분간 하소 후에 제반 특성을 측정한다.

[0037]

소결된 시편은 양질의 소결을 판단하기 위하여 X선 회절 분석(X-ray diffraction analysis) 을 이용하여 Cu-BaTiO<sub>3</sub> 복합 세라믹스 구조를 확인한다. 이후, 임피던스 해석기(HP4294A)로 유전 특성인 정전용량(C)을 측정한다.

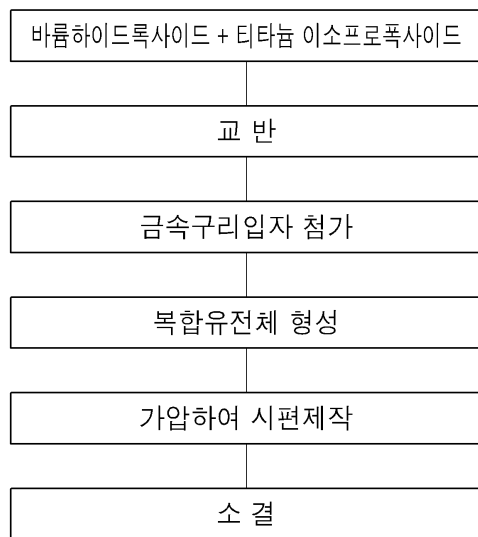
[0038]

도 2는 본 발명에 따른 졸-겔 방법을 이용한 Cu-BaTiO<sub>3</sub> 복합유전체 조성물에 대한 1250℃~ 1350℃ 온도 범위에서 소결된 복합유전체 조성물의 결정 구조 X선 회절 분석 도인바, 구리의 첨가량(1중량%, 5중량%, 10중량%, 20중량%)이 증가할수록 구리의 각 결정면에 나타나는 결정면 위치 피크(peak)의 결정성(Intensity)이 증가하는 것이 나타난바, 구리가 원하는 만큼 첨가됨을 확인할 수 있었다.

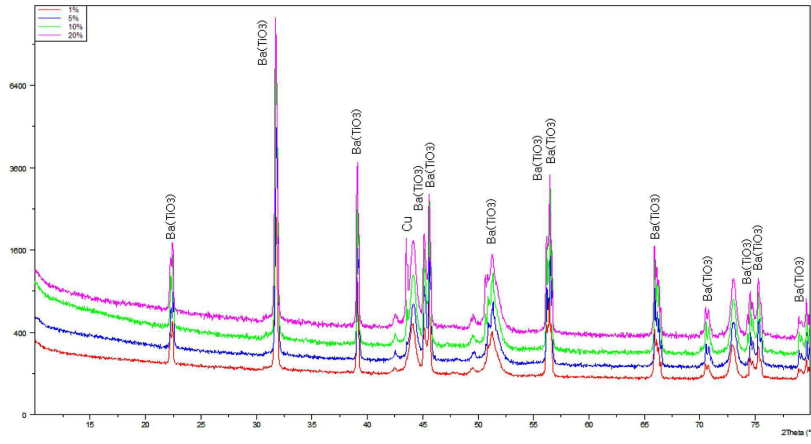
- [0039] 도 3은 본 발명에 따른 졸-겔 방법을 이용한 Cu-BaTiO<sub>3</sub> 복합유전체 조성물에 대한 1250℃~ 1350℃ 온도 범위에서 소결된 복합유전체 조성물의 유전율을 나타낸도로서, Cu(box)는 공기 중 노출분위기에서 Cu-BaTiO<sub>3</sub> 복합유전체 조성물에 대한 1250℃~ 1350℃ 온도 범위에서 구리의 첨가량(1중량%, 5중량%, 10중량%, 20중량%)을 변화시켜 소결시킨 복합유전체 조성물의 유전율을 나타내고, Cu(tube)는 수소 혼합 가스(H<sub>2</sub> 5%-N<sub>2</sub> balance) 분위기인 환원소결 분위기에서 Cu-BaTiO<sub>3</sub> 복합유전체 조성물에 대한 1250℃~ 1350℃ 온도 범위에서 구리의 첨가량(1중량%, 3중량%, 5중량%, 10중량%)을 변화시켜 소결시킨 복합유전체 조성물의 유전율을 나타낸다.
- [0040] 도 3에서 Cu(box)인 경우 금속구리입자가 첨가되기 전의 BaTiO<sub>3</sub> 유전체 조성물에 비하여 유전율이 증가함을 확인하였으며, 금속구리입자가 첨가량이 지나치게 많아지는 경우 유전율이 오히려 감소함을 알 수 있다.
- [0041] 그리고 환원 소결 분위기에서 소결된 Cu(tube)인 경우 유전율이 상당폭 증가함을 확인할 수 있었다. 이는 환원 소결 분위기에서의 소결이 코어 아일랜드인 Cu의 완전 산화를 방지시킨 결과로 이해된다.
- [0042] 이상에서와 같이, 순수하게 BaTiO<sub>3</sub> 유전체만을 제조했을 때 보다 본 발명에 의해 제조된 복합 유전체는 유전율이 높음을 확인할 수 있었으며, 이것은 기존의 MLCC 등에서 사용하는 커패시터 유전체에 비교해 충전 전계가 높은 방전 전압을 필요로 하는 전기자동차용이나 전력 저장용 커패시터 유전체로써 매우 유용할 것으로 판단된다.

**도면**

**도면1**



도면2



도면3

