

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2015-0084021
		(43) 공개일자 2015년07월21일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) C01G 23/00 (2006.01) C01F 11/00 (2006.01)	(71) 출원인 칸토 덴카 코교 가부시키키가이샤 일본국 도쿄토 치요다쿠 칸다 아와지쵸 2쵸메 10 5반치	
(52) CPC특허분류 C01G 23/00 (2013.01) C01F 11/00 (2013.01)	(72) 발명자 이이누마 히데히코 일본 군마켄 시부카와시 가나이 425반치 칸토 덴 카 코교 가부시키키가이샤 기소켄큐쇼 나이	
(21) 출원번호 10-2015-7014308	(74) 대리인 특허법인코리아나	
(22) 출원일자(국제) 2013년11월07일		
심사청구일자 없음		
(85) 번역문제출일자 2015년05월29일		
(86) 국제출원번호 PCT/JP2013/080078		
(87) 국제공개번호 WO 2014/077176		
국제공개일자 2014년05월22일		
(30) 우선권주장 JP-P-2012-249324 2012년11월13일 일본(JP)		

전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 **피복 티탄산바륨 미립자 및 그 제조 방법**

(57) 요약

적층 세라믹스 콘덴서 등에서 사용하기 위한, 고온 소성시의 그레이н 성장이 억제된, 표면 피복 티탄산바륨 미립자 및 그 제조 방법의 제공. 수열 반응에 의해서 얻어지는 티탄산바륨 미립자로서, 평균 입자경 10 nm 이상 1000 nm 미만, Ba/Ti 비 0.80 이상 1.20 이하, c/a 비 1.001 이상 1.010 이하이고, Mg, Ca, Ba, Mn 및 희토류 원소의 군에서 선택되는 적어도 1 종류의 금속의 화합물을 함유하는 피복층을 표면에 갖는 것을 특징으로 하는 피복 티탄산바륨 미립자. 본 발명의 피복 티탄산바륨 미립자는, (1) 바륨 수산화물을 함유하는 수용액과 티탄 수산화물을 함유하는 수용액을, Ba/Ti 비가 0.80 이상 1.20 이하로 되는 비율로 혼합하고, 온도 200 ℃ 이상 450 ℃ 이하, 압력 2.0 MPa 이상 50 MPa 이하, 반응 시간 0.1 분 이상 1 시간 이하에서 수열 반응시켜 티탄산바륨 미립자를 얻는 공정, (2) 당해 티탄산바륨 미립자를 수용액 중에 균일하게 분산시키는 공정, (3) 당해 티탄산바륨 미립자의 표면에 금속 화합물을 피복하는 공정을 포함하는 방법으로 제조된다.

명세서

청구범위

청구항 1

온도 200 ℃ 이상 450 ℃ 이하, 압력 2 MPa 이상 50 MPa 이하, 반응 시간 0.1 분 이상 1 시간 이하에서 수열 반응 시킴으로써 얻어지는 티탄산바륨 미립자로서, 평균 입자경 10 nm 이상 1000 nm 미만, Ba/Ti 비 0.80 이상 1.20 이하, 단위 결정의 c 축과 a 축의 비 c/a 비가 1.001 이상 1.010 이하이고, Mg, Ca, Ba, Mn 및 희토류 원소의 군에서 선택되는 적어도 1 종류의 금속의 화합물을 함유하는 피복층을 표면에 갖는 것을 특징으로 하는 피복 티탄산바륨 미립자.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

피복층이 Mg, Ca, Ba, Mn 및 희토류 원소의 군에서 선택되는 적어도 1 종류의 금속의 화합물로 이루어지는 피복 티탄산바륨 미립자.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

피복층이 Mg, Ca, Ba, Mn 및 희토류 원소의 군에서 선택되는 적어도 1 종류의 금속의 산화물, 수산화물 및/또는 탄산염으로 이루어지는 피복 티탄산바륨 미립자.

청구항 4

제 2 항 또는 제 3 항에 있어서,

희토류 원소가 Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb 및 Lu 의 군에서 선택되는 적어도 1 종류인 것을 특징으로 하는 피복 티탄산바륨 미립자.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

티탄산바륨 미립자와 피복층의 총질량을 기준으로 하여 0.01 이상 20.0 질량% 이하의 피복층을 갖는 피복 티탄산바륨 미립자.

청구항 6

(1) 바륨 수산화물을 함유하는 수용액과 티탄 수산화물을 함유하는 수용액을, 바륨과 티탄의 Ba/Ti 비가 0.80 이상 1.20 이하로 되는 비율로 혼합하고, 온도 200 ℃ 이상 450 ℃ 이하, 압력 2.0 MPa 이상 50 MPa 이하, 반응 시간 0.1 분 이상 1 시간 이하에서 수열 반응시켜 티탄산바륨 미립자를 얻는 공정,

(2) 당해 티탄산바륨 미립자를 수용액 중에 균일하게 분산시키는 공정,

(3) 당해 티탄산바륨 미립자의 표면에 금속 화합물을 피복하는 공정

을 포함하는 것을 특징으로 하는 제 1 항에 기재된 피복 티탄산바륨 미립자의 제조 방법.

청구항 7

제 6 항에 기재된 방법에 의해서 제조된 피복 티탄산바륨 미립자를 500 ~ 1000 ℃ 에서 열처리하는 것을 특징으로 하는, 열처리된 피복 티탄산바륨 미립자의 제조 방법.

발명의 설명

기술분야

본 발명은 금속 화합물을 피복층으로서 갖는 티탄산바륨 미립자 (이하, 피복 티탄산바륨 미립자라고 한다) 및

[0001]

그 제조 방법에 관한 것이다. 본 발명의 피복 티탄산바륨 미립자는 적층 세라믹 콘덴서 (MLCC) 의 유전체 재료나 Ni 내부 전극의 첨가제 등에 바람직하게 사용할 수 있다.

배경 기술

- [0002] 최근의 전자 기기의 소형화, 고기능화에 의해서 적층 세라믹스 콘덴서 (MLCC) 에는 소형화, 고용량화가 요청되고 있다. 소형화, 고용량화에는 유전체층의 두께를 얇게 할 필요가 있고, 현재는 그 두께가 1 μm 이하로까지 박층화가 진행되고 있다.
- [0003] 유전체 재료에 사용되는 티탄산바륨 미립자에는, 입자 형상이 균일하고 입도 분포가 좁으며, 결정성이 높고, 분산성이 우수한 입자가 요청되고 있다. 그러나, 티탄산바륨에서는 입자경의 미세화 (200 nm 미만) 에 수반하여, 사이즈 효과라고 불리는 결정성의 저하가 문제가 된다.
- [0004] 티탄산바륨에 있어서의 결정성의 지표로는 c/a 비 (단위 결정의 c 축과 a 축의 비) 가 알려져 있는데, 입자경이 200 nm 미만이 되면 c/a 비는 1.009 미만이 되어 유전율이 감소하는 경향이 보인다. MLCC 의 소형화, 고기능화의 대응에는 티탄산바륨의 미세화, 고결정화, 고분산성의 병립 (並立) 이 과제이다.
- [0005] 종래, 티탄산바륨 미립자의 합성은 고상 반응법, 옥살산염법, 졸겔법, 수열 반응법 등의 다양한 방법에 의해서 행해졌다.
- [0006] 고상 반응법은 티탄원으로서 산화티탄, 바륨원으로서 탄산바륨을 사용한다. 원료에는 미세 입자를 사용하고, 원료를 균일하게 혼합하여 1000 °C 정도의 온도에서 열처리함으로써 티탄산바륨 미립자를 합성한다. 합성 후에는 분쇄기에 의한 미세화가 필요하고, 입자는 서브마이크론의 불균일하고 분산성이 나쁜 입자가 되기 쉽다.
- [0007] 옥살산염법 (예를 들어 특허문헌 1 참조) 은, 티탄염과 바륨염의 수용액에 옥살산 수용액을 첨가하여 옥살산바륨티타닐을 침전시키고, 얻어진 옥살산바륨티타닐을 700 °C 이상에서 열처리함으로써 티탄산바륨을 합성하는 방법이다. 고상 반응법의 일종이지만, 전구체를 원자 레벨로 혼합할 수 있고, 고상 반응법과 비교하여 미세하고 균질한 조성의 입자를 얻을 수 있다. 그러나, 입자 형상이 고상 반응법과 마찬가지로 서브마이크론의 불균일 입자가 되기 쉽다.
- [0008] 졸겔법에서는, 티탄과 바륨의 알콕시드를 혼합한 알코올 용액을 환류 조작에 의해서 복합 알콕시드로 하고, 가수 분해 반응에 의해서 티탄산바륨의 전구체를 얻는다.
- [0009] 이 전구체 입자는 침수 나노 이상 100 nm 이하의 입경을 갖지만, 결정성이 낮기 때문에 고온에서의 열처리가 필요하다. 열처리에 의한 입자 성장, 응집, 소결을 제어하여 목적으로 하는 입자경을 얻는다. 미세하고 결정성이 높은 입자가 얻어지지만, 입자 형상의 균일성, 분산성이 나쁘다.
- [0010] 수열 반응법은 액상 반응을 사용하는 것으로서, 통상적으로 티탄 화합물의 가수 분해에 의해서 얻어진 티탄 수산화물과 수산화바륨을 100 °C 이상의 고온 고압 조건 하에서 반응시켜 티탄산바륨을 합성한다. 수열 반응법에 의해서 얻어지는 입자경은 티탄 원료의 영향을 받아 가수 분해에 의해서 얻어지는 티탄 수산화물의 입자경이 작을수록, 합성되는 티탄산바륨의 입자경은 작아진다. 고상 반응법이나 옥살산염법에서는 합성 곤란한 미세한 입경의 입자가 쉽게 얻어지고, 졸겔법에 비해서 열처리 없이 고결정이고 또한 분산성이 높은 미립자가 쉽게 얻어진다.
- [0011] 특허문헌 2 및 3 에는 미세화, 고결정화, 고분산성을 병립한 티탄산바륨 미립자 또는 그 제조 방법이 기재되어 있다. 종래의 수열 반응법에서는 저온 (200 °C 미만), 저압 (2 MPa 미만), 장시간 (수 시간) 의 조건에서 반응시키는 것이 일반적이고, 반응 시간을 제어함으로써 10 ~ 200 nm 까지의 입경 제어가 가능하지만, 고상 반응법과 비교하여 결정성 (c/a 비, 결정자 직경) 이 낮았다. 이 점에서, 특허문헌 2 또는 3 에서는 수열 반응 조건을 고온 (200 °C 이상), 고압 (2 MPa 이상), 단시간 (1 시간 미만) 으로 함으로써, 입자경이 미세해도, 단결정이고, c/a 비 및 유전율이 높고, 열처리의 필요성이 없는 미립자를 합성하고 있다. 또, 열처리의 필요성이 없는 점에서 입자 형상이 균일하고, 분산성도 우수하다.
- [0012] 내부 전극에 Ni 를 사용한 Ni-MLCC 의 제작 프로세스에서는, 티탄산바륨 및 첨가물 등에 바인더를 첨가하여 혼합·분산시킨 후, 시트 성형, 전극 형성, 적층, 압착, 절단, 탈바인더, 소성, 단자 성형, 베이킹, 도금 등의 공정을 거쳐 Ni-MLCC 를 제조한다. 내부 전극에 Ni 를 사용하기 때문에, 소성 공정에서는 수소 분위기 중, 1000 °C 이상의 고온에서 소성하고 있다.

- [0013] 종래, 소성 공정에 있어서 티탄산바륨이 환원되는 것을 방지하기 위해서, 페로브스카이트의 A 사이트와 B 사이트의 몰비를 1 보다 크게 하거나 Ba 의 일부를 Ca 로 치환하거나 Mn 화합물을 첨가함으로써, 소성시의 환원 즉 산소 결함의 생성을 억제하는 시도가 행해졌다. 또, Ni-MLCC 의 장기 수명화를 위해서, 티탄산바륨에 Mg 화합물이나 희토류 화합물을 첨가하거나, 소성 후에 유전체의 재산화를 목적으로 하여 열처리하거나, 소성시의 산소 분압을 낮추거나, 입계의 페로브스카이트의 A 사이트 B 사이트의 몰비를 1 보다 크게 하거나 하는 것도 검토되었다.
- [0014] Ni-MLCC 의 성능을 향상시키기 위해서, Ba, Ca, Mn, Mg, 희토류 원소 등의 여러 가지 화합물을 티탄산바륨 입자에 혼합하여 유전체층을 개량하는 것도 행해졌다.
- [0015] 특허문헌 2 또는 3 에 기재되어 있는, 고온 고압 조건에서 수열 반응시키고, 미세화, 고결정화, 고분산성을 병립한 티탄산바륨 미립자를 Ni-MLCC 의 유전체 재료에 사용한 경우, 원료의 혼합·분산, 시트 성형 공정에서의 시트 평활성이 우수하다. 그러나, 고온 소성한 경우에는, 고상 반응법 등에 의해서 합성된 티탄산바륨을 사용한 경우와 비교하여, 티탄산바륨의 결정립 (그레인) 이 성장하여 MLCC 가 단수명이 되는 문제가 발생된다. 이 원인은, 고온에서의 열처리에 의해서 고결정화된 고상 반응법 등에 의한 티탄산바륨 미립자에서는, 다시 고온에서의 소성을 행해도 그레인 성장이 일어나지 않지만, 수열 반응법에 의해서 합성된 티탄산바륨에서는 입자 표면의 활성이 높고, 입자 간에서의 소결이 진행되어 그레인 성장을 일으키기 쉽기 때문으로 생각할 수 있다.
- [0016] 이 때문에, 고온 고압 조건에서 수열 반응시켜 얻어진, 미세화, 고결정화, 고분산성을 병립한 티탄산바륨 미립자를 MLCC 의 유전체 재료에 사용하기 위해서는, Ni-MLCC 제조 프로세스에 있어서의 소성 공정에서의 티탄산바륨 미립자의 그레인 성장을 억제할 필요가 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0017] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 2004-123431호
- (특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 2010-30861호
- (특허문헌 0003) 일본 공개특허공보 2010-168253호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0018] 본 발명은 상기와 같은 사정을 감안하여 이루어진 것으로서, MLCC 용 유전체 재료의 용도에 적절한, 고온 고압 조건에서 수열 반응하여 얻어진 티탄산바륨 미립자이고, 그 표면이 금속 화합물로 피복된 티탄산바륨 미립자 및 그 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0019] 본 발명자들은, 이 과제들을 해결하기 위해서 예의 검토를 진행시킨 결과, 고온 고압 조건에서 수열 반응하여 얻어진 티탄산바륨 미립자의 입자 표면에, Mg, Mn, Ca, Ba, 희토류 원소 등의 화합물을 균일하게 피복함으로써, 소성 공정에 있어서의 티탄산바륨 미립자의 그레인 성장을 억제할 수 있는 것을 알아내고, 본 발명을 완성시켰다.
- [0020] 즉, 본 발명에 의하면, 이하의 실시양태가 제공된다.
- [0021] [1] 온도 200 ℃ 이상 450 ℃ 이하, 압력 2 MPa 이상 50 MPa 이하, 반응 시간 0.1 분 이상 1 시간 이하에서 수열 반응함으로써 얻어지는 티탄산바륨 미립자로서, 평균 입자경 10 nm 이상 1000 nm 미만, Ba/Ti 비 0.80 이상 1.20 이하, 단위 결정의 c 축과 a 축의 비 c/a 비가 1.001 이상 1.010 이하이고, Mg, Ca, Ba, Mn 및 희토류 원소의 군에서 선택되는 적어도 1 종류의 금속의 화합물을 함유하는 피복층을 표면에 갖는 것을 특징으로 하는 피복 티탄산바륨 미립자.
- [0022] [2] 피복층이 Mg, Ca, Ba, Mn 및 희토류 원소의 군에서 선택되는 적어도 1 종류의 금속의 화합물로 이루어지는

[1] 에 기재된 피복 티탄산바륨 미립자.

[0023] [3] 피복층이 Mg, Ca, Ba, Mn 및 희토류 원소의 군에서 선택되는 적어도 1 종류의 금속의 산화물, 수산화물 및/또는 탄산염으로 이루어지는 [2] 에 기재된 피복 티탄산바륨 미립자.

[0024] [4] 희토류 원소가 Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb 및 Lu 의 군에서 선택되는 적어도 1 종류인 것을 특징으로 하는 [2] 또는 [3] 에 기재된 피복 티탄산바륨 미립자.

[0025] [5] 티탄산바륨 미립자와 피복층의 총질량을 기준으로 하여 0.01 이상 20.0 질량% 이하의 피복층을 갖는 [1] 에 기재된 피복 티탄산바륨 미립자.

[0026] [6] (1) 바륨 수산화물을 함유하는 수용액과 티탄 수산화물을 함유하는 수용액을, 바륨과 티탄의 Ba/Ti 비가 0.80 이상 1.20 이하로 되는 비율로 혼합하고, 온도 200 °C 이상 450 °C 이하, 압력 2.0 MPa 이상 50 MPa 이하, 반응 시간 0.1 분 이상 1 시간 이하에서 수열 반응시켜 티탄산바륨 미립자를 얻는 공정, (2) 당해 티탄산바륨 미립자를 수용액 중에 균일하게 분산시키는 공정, (3) 당해 티탄산바륨 미립자의 표면에 금속 화합물을 피복하는 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 [1] 에 기재된 피복 티탄산바륨 미립자의 제조 방법.

[0027] [7] [6] 에 기재된 방법에 의해서 제조된 피복 티탄산바륨 미립자를 500 ~ 1000 °C 에서 열처리하는 것을 특징으로 하는, 열처리된 피복 티탄산바륨 미립자의 제조 방법.

발명의 효과

[0028] 본 발명의 피복 티탄산바륨 미립자는, 고온 고압 조건에서 수열 반응하여 얻어진 종래의 티탄산바륨 미립자와 비교하여, 소성 공정에 제공했을 경우에 그레인 성장이 억제된다고 하는 이점을 갖기 때문에, 적층 세라믹스 콘덴서의 유전체 재료, Ni 내부 전극의 첨가제 등의 용도에 바람직하다. 또, 본 발명의 당해 미립자의 제조 방법은, 제조 비용이 비교적 저감되어 있고, 공업화 규모의 생산에 유용하다.

도면의 간단한 설명

[0029] 도 1 은 본 발명 방법에 의해서 조제된 티탄산바륨 미립자 50 nm 의 입자 형태를 나타내는 전자 현미경 사진 (20 만배) 이다.

도 2 는 본 발명 방법에 의해서 조제된 티탄산바륨 미립자 100 nm 의 입자 형태를 나타내는 전자 현미경 사진 (10 만배) 이다.

도 3 은 실시예 3 의 Mg 피복 티탄산바륨 50 nm 의 소성 전후의 입자 형태를 나타내는 전자 현미경 사진 (6 만배) 이다.

도 4 는 실시예 8 의 Gd 피복 티탄산바륨 50 nm 의 소성 전후의 입자 형태를 나타내는 전자 현미경 사진 (6 만배) 이다.

도 5 는 실시예 31 의 Nd 피복 티탄산바륨 50 nm 의 소성 전후의 입자 형태를 나타내는 전자 현미경 사진 (6 만배) 이다.

도 6 은 실시예 40 의 La 피복 티탄산바륨 50 nm 의 소성 전후의 입자 형태를 나타내는 전자 현미경 사진 (6 만배) 이다.

도 7 은 비교예 1 의 피복 처리되지 않은 티탄산바륨 50 nm 의 소성 전후의 입자 형태를 나타내는 전자 현미경 사진 (6 만배) 이다.

도 8 은 비교예 6 의 Nd 피복 시판품 티탄산바륨의 소성 전후의 입자 형태를 나타내는 전자 현미경 사진 (6 만배) 이다.

도 9 는 비교예 9 의 Nd 피복 티탄산바륨 50 nm 의 소성 전후의 입자 형태를 나타내는 전자 현미경 사진 (6 만배) 이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0030] 이하, 본 발명의 피복 티탄산바륨 미립자 및 그 제조 방법에 대해서, 바람직한 실시형태에 기초하여 기술하지만, 본 발명은 이 기재들에 한정되는 것은 아니다.

- [0031] 본 발명자들은, 고온 고압 조건에서 수열 반응하여 얻어진 티탄산바륨 미립자의 입자 표면에, Ni-MLCC 의 특성 향상을 위해서 첨가되는 경우가 있는 Mg, Mn, Ca, Ba, 희토류 원소 등의 금속의 화합물을 균일하게 피복함으로써, Ni-MLCC 제조 프로세스에 있어서의 소성 공정에서 티탄산바륨 미립자의 그레인 성장을 억제할 수 있는 것을 알아내었다.
- [0032] 그 이유는 분명하지 않지만, 고온 고압 조건에서 수열 반응하여 합성된 티탄산바륨 미립자는, 종래의 고상 반응법, 또는 저온 저압 조건에서의 수열 반응법과 비교하여 분산성이 우수하기 때문에 금속 화합물이 균일하게 피복되기 쉽고, 고온 소성에 있어서 티탄산바륨 미립자의 입자 표면에서 금속 화합물과의 반응이 균일하게 진행된다. 그 결과, Mg, Mn, Ba, Ca 에서는 이들 금속이 티탄산바륨 중에 균일하게 고용되어 그레인 성장을 억제하고, 희토류 원소에서는 그레인 성장의 억제에 효과적인 Ba₂TiO₄, 희토류 산화물, 또는 희토류 원소와 산화티탄의 복합 산화물이 입자 표면에 균일하게 생성되는 것에서 기인한다고 생각할 수 있다.
- [0033] 또, 종래의 Ni-MLCC 제조 프로세스에서는, 티탄산바륨에 금속 화합물 및 바인더를 첨가하여, 비즈 밀 등의 습식 분산기에 의해서 균일 혼합을 행하였지만, 균일하게 금속 화합물을 티탄산바륨 미립자의 입자 표면에 분산시키는 것은 곤란하여, 분산의 편차에 의해서 MLCC 특성의 저하를 초래한다. 한편, 본 발명은 티탄산바륨 미립자의 입자 표면에 금속 화합물을 균일하게 피복하는 것이 가능하기 때문에, 그레인 성장의 억제뿐만 아니라, 균일한 코어 쉘 구조의 형성이 가능하고, MLCC 특성의 향상에도 효과적이다.
- [0034] 본 발명의 피복 티탄산바륨 미립자의 바륨과 티탄의 원자비 (Ba/Ti 비) 는 0.80 ~ 1.20 이고, 0.90 ~ 1.10 이 바람직하며, 0.95 ~ 1.05 가 보다 바람직하다. Ba/Ti 비가 0.80 보다 작은 경우, 불순물이 혼재하고, c/a 비가 낮아지며, 입자 형태가 불균일하기 쉽고, 유전 특성이 저하된다. 또, Ba/Ti 비가 1.20 보다 큰 경우, Ba 화합물 등의 불순물이 혼재하여 유전체 특성이 저하된다.
- [0035] 본 발명의 피복 티탄산바륨 미립자는, 그 평균 입자경이 10 ~ 1000 nm 이고, 10 ~ 500 nm 가 바람직하며, 10 ~ 200 nm 가 보다 바람직하다. 그 티탄산바륨 미립자의 평균 입자경은, 투과형 전자 현미경에 의한 관찰에 기초하여, 배율이 3 만 ~ 20 만배의 TEM 상으로부터 200 개 이상의 임의의 입자의 입자경을 측정하고, 그 평균치로부터 구한다. 입자 형태를 균일하고, 고분산성인 것으로 할 수 있는 하한은 10 nm 이다. 반응 온도를 고온으로 하고, 알칼리량을 많이 첨가하여 결정 성장을 촉진시킨 경우, 평균 입자경은 1000 nm 를 초과하면 불균일해진다.
- [0036] 본 발명의 피복 티탄산바륨 미립자는 입자경 분포의 상대 표준 편차가 25.0 % 이하이고, 20.0 % 이하인 것이 바람직하다. 입자경 분포를 좁은 범위로 함으로써, MLCC 제조 프로세스에 있어서의 시트 성형 공정에서의 시트 평활성이 우수하다.
- [0037] 본 발명의 피복 티탄산바륨 미립자는, 정방정 BaTiO₃ 의 c/a 비가 1.001 이상인 것이 바람직하고, 1.003 ~ 1.010 인 것이 보다 바람직하고, 1.005 ~ 1.010 인 것이 더욱 바람직하다. 정방정 BaTiO₃ 의 c/a 비가 1.001 미만이면, 유전율의 저하를 초래하기 때문에 바람직하지 않다. 정방정 BaTiO₃ 에 대해서는, X 선 회절을 측정하고, 리트펠트 해석에 의해서 정방정 BaTiO₃ 의 c/a 비를 구하였다.
- [0038] 본 발명의 피복 티탄산바륨 미립자는, 금속 화합물이, Mg, Ca, Ba, Mn, 희토류 원소의 산화물, 수산화물 및/또는 탄산염 (탄산염의 수화물도 포함한다) 으로 이루어진다. 희토류 원소는 Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu 를 포함한다. 피복 티탄산바륨 미립자의 전체 질량을 기준으로 하여, 금속 화합물의 피복량이 0.01 ~ 20.0 질량% 인 것이 바람직하고, 0.1 ~ 15.0 질량% 인 것이 보다 바람직하다. 금속 화합물의 피복량이 0.01 질량% 보다 적을 경우, 그레인 성장을 억제하는 효과가 작다. 금속 화합물의 피복량이 20.0 질량% 보다 큰 경우, 그레인 성장을 억제하는 효과가 있지만, 유전 특성이 저하된다.
- [0039] 다음으로, 본 발명의 피복 티탄산바륨 미립자의 바람직한 제조 방법에 대해서 설명한다.
- [0040] 본 발명의 피복 티탄산바륨 미립자는, 하기의 i) 티탄산바륨 미립자의 합성 공정, ii) 티탄산바륨 미립자의 금속 화합물에 의한 피복 처리 공정에 의해서 제조할 수 있다.
- [0041] <i) 티탄산바륨 미립자의 합성 공정>
- [0042] 처음에, 바륨 및 티탄 수산화물 함유 수용액을 조제한다. 조제 방법으로는 하기의 (가) 및 (나) 의 방법을

들 수 있다.

- [0043] (가) 먼저, 티탄염 수용액을 조제하고, 이 티탄염 수용액에 알칼리 수용액을 첨가하여, 중화 반응에 의해서 티탄 수산화물을 생성시켜 티탄 수산화물 함유 수용액을 얻는다. 다음으로, 티탄 수산화물 함유 수용액에 바륨염 수용액을 첨가하여 바륨 및 티탄 수산화물을 함유하는 수용액을 얻는다.
- [0044] (나) 먼저, 티탄염 수용액을 조제하고, 이 티탄염 수용액을 알칼리 수용액에 첨가하여, 중화 반응에 의해서 티탄 수산화물을 생성시켜 티탄 수산화물 함유 수용액을 얻는다. 다음으로, 티탄 수산화물 함유 수용액에 바륨염 수용액을 첨가하여 바륨 및 티탄 수산화물을 함유하는 수용액을 얻는다.
- [0045] (가) 및 (나) 방법의 경우, 바륨염 수용액을 중화 반응 전의 티탄염 수용액 또는 알칼리 수용액에 미리 첨가해도 된다. 바륨염의 용해 및 첨가 시에는, 공기 중의 탄산 등이 반응하지 않도록 불활성 분위기, 바람직하게는 질소 분위기에서 실시하는 것이 바람직하다.
- [0046] (가) 및 (나) 의 방법에 있어서, 중화 반응에 의해서 생성된 바륨 및 티탄 수산화물을 200 °C 이하의 온도 범위에서 가열하여 미리 티탄산바륨을 생성시켜도 된다.
- [0047] 또, (가) 및 (나) 의 방법에 있어서, 중화 반응 후의 바륨 및 티탄 수산화물을 함유하는 수용액에 유기 화합물을 첨가해도 되고, 중화 반응 전의 바륨염 수용액, 티탄염 수용액 또는 알칼리 수용액에 유기 화합물을 첨가해도 된다. 유기 화합물로는 원하는 물성을 충족하면 특별히 제한은 없는데, 계면 활성제 등의 고분자 화합물을 들 수 있다. 유기 화합물의 첨가량은 티탄산바륨의 이론 생성량에 대해서 0.01 질량% 이상인 것이 바람직하고, 0.01 ~ 15.0 질량% 가 보다 바람직하고, 0.1 ~ 10.0 질량% 가 보다 더 바람직하다.
- [0048] (가) 및 (나) 의 방법에서 사용하는 티탄염 수용액으로는, 예를 들어 황산염, 질산염, 염화물, 알콕시드 등과 같은 각종 티탄염의 수용액을 사용할 수 있다. 또, 하나의 티탄염 수용액을 사용해도 되고, 복수의 티탄염 수용액의 혼합물을 사용해도 된다. 티탄염 수용액의 농도는 바람직하게는 0.05 ~ 5.5 mol/l, 보다 바람직하게는 0.13 ~ 3.0 mol/l 인 것을 사용한다. 또, 티탄염 수용액 대신에 산화티탄 함유 수용액을 사용해도 된다.
- [0049] (가) 및 (나) 의 방법에서 사용하는 바륨염 수용액으로는, 예를 들어 황산염, 질산염, 염화물, 탄산염, 알콕시드 등과 같은 각종 바륨염의 수용액을 사용할 수 있다. 또, 하나의 바륨염 수용액을 사용해도 되고, 복수의 바륨염 수용액을 사용해도 된다. 그 바륨염 수용액은 그 농도가 바람직하게는 0.05 ~ 2.0 mol/l, 보다 바람직하게는 0.1 ~ 1.5 mol/l 인 것을 사용한다.
- [0050] 상기한 티탄염 수용액과 바륨염 수용액은, 바륨 및 티탄 수산화물을 함유하는 수용액 중의 Ba/Ti 비가 0.8 ~ 1.20, 바람직하게는 0.90 ~ 1.10, 보다 바람직하게는 0.95 ~ 1.05 가 되도록 첨가한다.
- [0051] (가) 및 (나) 의 방법에서 사용하는 알칼리 수용액으로는, 예를 들어 NaOH, KOH, NH₃, Na₂CO₃, K₂CO₃, NaHCO₃, KHCO₃, (NH₄)₂CO₃ 의 수용액 등을 사용할 수 있다. 그 알칼리 수용액의 농도는 바람직하게는 0.1 ~ 20.0 mol/l, 보다 바람직하게는 1.0 ~ 10.0 mol/l 인 것을 사용하고, 알칼리량은 티탄산바륨 미립자의 중화도가 0.8 이상이 되도록 사용한다. 중화도가 0.8 보다 작은 경우, 티탄산바륨의 입자 형태는 100 nm 이하의 판상 입자가 되어, 조성적으로 Ba/Ti 비가 0.80 보다 작아지고, 결정 구조적으로도 BaTiO₃ 상 이외의 티탄이 풍부한 바륨 티탄 화합물의 불순물상이 생성된다.
- [0052] 또, 상기 바륨 및 티탄 수산화물을 함유하는 수용액에는, 유전체 재료로서 유전율, 쿨리 온도, 유전율의 온도 계수 등을 제어하는 목적에서, 페로브스카이트형의 결정 구조의 Ba 사이트를 Mg, Ca, Sr, Pb 등에서 선택되는 적어도 1 종의 원소로 치환시키기 위해서 Mg, Ca, Sr, Pb 등의 화합물을 첨가해도 되고, Ti 사이트의 치환을 위해서 Zr, Hf, Sn 등의 화합물을 첨가해도 된다. 이들 화합물은 바륨 및 티탄 수산화물을 함유하는 수용액의 조제시의 어느 단계에서 첨가해도 되고, 바륨 및 티탄 수산화물을 함유하는 수용액의 조제 후에 첨가해도 된다.
- [0053] 다음으로, 바륨 및 티탄 수산화물을 함유하는 수용액을 고온 고압 조건에서 수열 반응한다. 수열 반응은, 온도가 200 °C 이상, 바람직하게는 200 ~ 450 °C, 보다 바람직하게는 250 ~ 400 °C, 또한 전체 압력이 2 MPa 이상, 바람직하게는 2 ~ 50 MPa, 보다 바람직하게는 10 ~ 40 MPa 이고, 통상적으로 0.1 분 이상, 바람직하게는 0.1 분 ~ 1 시간, 보다 바람직하게는 0.1 ~ 30 분 행하면 된다. 이와 같은 고온 고압 조건 하에서 수열 반응시켜 입자경, 입자의 균일성 등의 입자 형태를 제어하고, 여과, 수세한 후, 건조, 해쇄함으로써 티탄산바륨 미립자가 얻어진다. 특히 반응 시간을 제어함으로써, 입자경의 제어가 가능하다.

- [0054] 상기 수열 반응의 조건은, 바륨 및 티탄 수산화물을 함유하는 수용액에 있어서의 원료의 종류, Ba/Ti 비, 알칼리량, 반응 스케일, 반응 온도, 반응 압력 및 반응 시간 등에 의해서 상기 범위 내에서 적절히 결정할 수 있다. 상기 수열 반응에서 티탄산바륨 미립자를 형성하는 최저 온도는 60 °C 이지만, 결정성 및 분산성이 높은 입자를 얻기 위해서는 200 °C 이상이 바람직하다. 상기 수열 반응의 최고 온도는 특별히 제한이 없어 임계점을 초과해도 되지만, 사용하는 반응 장치의 사양에 제한을 받는다.
- [0055] <ii) 금속 화합물에 의한 티탄산바륨 미립자의 피복 공정>
- [0056] i) 에서 얻어진 티탄산바륨 미립자를 금속 화합물로 피복한다. 처음에, 티탄산바륨 미립자를 수중에 균일하게 분산시킨다. 균일하게 티탄산바륨 미립자를 분산시키기 위해서는 pH 를 조정하고, 초음파 호모제나이저, 유성 블 밀, 헨셀 믹서, 콜로이드 밀, 습식 제트 밀, 습식 비즈 밀 등의 분산기에 의해서 행하는 것이 바람직하다. 얻어진 티탄산바륨 미립자 슬러리에 알칼리를 첨가하여 균일하게 혼합한 후, 금속 화합물의 수용액을 첨가하여 중화 반응시키고, 티탄산바륨 미립자의 입자 표면에 금속 화합물을 균일하게 피복시킨다. 또, 중화 반응시킬 때에는, 티탄산바륨 미립자 슬러리에 금속 화합물의 수용액을 첨가한 후, 알칼리를 첨가해도 되고, 금속 화합물의 수용액 및 알칼리를 동시에 첨가해도 된다. 추가로, 금속 화합물의 수용액 및 알칼리를 먼저 중화 반응시키고 나서, 균일하게 분산된 티탄산바륨 미립자 슬러리에 첨가하여 균일하게 금속 화합물을 피복시켜도 되고, 반대로 균일하게 분산된 티탄산바륨 미립자 슬러리를 금속 화합물과 알칼리의 수용액에 첨가해도 된다. 또, 티탄산바륨 미립자를 분말로 첨가하는 경우에는, 첨가 후에 혼합 슬러리를 균일하게 분산시킨다. 또, 알칼리는 수용액으로서 첨가해도 되고, 분말, 고체 및 결정상 그대로 첨가해도 된다.
- [0057] 금속 화합물의 수용액으로는 Mg, Ca, Ba, Mn, 희토류 원소의 황산염, 질산염, 염화물, 알콕시드 등을 사용할 수 있다. 그 수용액의 농도는 바람직하게는 0.001 ~ 10 mol/l, 보다 바람직하게는 0.01 ~ 5.0 mol/l 인 것을 사용한다.
- [0058] 알칼리로는, 예를 들어 NaOH, KOH, NH₃, Na₂CO₃, K₂CO₃, NaHCO₃, KHCO₃, (NH₄)₂CO₃ 의 수용액, 분말, 고체 및 결정체를 사용할 수 있다. 그 알칼리의 농도는 바람직하게는 0.01 ~ 20.0 mol/l, 보다 바람직하게는 1.0 ~ 10.0 mol/l 인 것을 사용하고, 알칼리의 첨가량은 금속 화합물 수용액의 중화도가 0.8 이상이 되도록 한다.
- [0059] 금속 화합물의 피복에 있어서, 100 °C 이하의 온도 범위에서 중화 반응시켜 피복해도 된다. 또, 그 후 100 °C 이상에서 수열 처리해도 된다.
- [0060] 다음으로, 금속 화합물의 수용액 및 알칼리로 처리된 티탄산바륨 미립자 슬러리를 여과, 수세 후, 건조, 해쇄하여 피복 티탄산바륨 미립자를 얻는다. 피복층은 Mg, Ca, Ba, Mn, 희토류 원소의 수산화물 또는 탄산염으로 이루어지고, 비정질 상태이다. 또, 열처리를 행함으로써 피복층을 산화물의 결정질 상태로 해도 된다. 열처리 온도의 최고 도달 온도는 바람직하게는 300 ~ 1500 °C, 보다 바람직하게는 500 ~ 1000 °C 이다.
- [0061] 실시예
- [0062] 이하, 실시예에 의해서 본 발명의 피복 티탄산바륨 미립자 및 그 제조 방법에 대해서 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0063] [티탄산바륨 미립자 (50 nm) 의 조제]
- [0064] 티탄염 수용액으로서 티탄 수산화물 함유 수용액, 바륨염 수용액으로서 질산 바륨 수용액, 알칼리 수용액으로서 수산화나트륨 수용액을 사용하여, Ti 량이 0.43 mol, Ba 량이 0.43 mol, 알칼리량이 2.58 mol [중화도 = 알칼리량 / (4 × Ti 량 + 2 × Ba 량) = 1.0] 이 되도록 원료를 준비하였다. 다음으로 원료 탱크 내에서, 실온, 대기 하에서 티탄 수산화물 함유 수용액에 수산화나트륨 수용액을 첨가 후, 질산 바륨 수용액을 첨가하여, 반응 전구체인 무정형의 바륨 및 티탄 수산화물을 함유하는 수용액을 조제하였다. 조제 후의 반응 전구체의 pH 값은 13.2 였다. 조제된 반응 전구체를 연속식 수열 반응 장치에 의해서 온도 400 °C, 압력 25 MPa, 체류 시간 0.4 min 에서 수열 반응을 행하고, 그 후, 여과, 수세, 건조시켜 50 nm 의 티탄산바륨 미립자를 얻었다.
- [0065] 얻어진 티탄산바륨 미립자는 X 선 회절, 평균 입자경, 입도 분포를 평가하였다. 또, 투과형 전자 현미경 (TEM) 사진 (20 만배) 을 도 1 에 나타낸다. X 선 회절법에 의해서 리트펠트 해석한 결과, c/a 비가 1.004 인 정방정 티탄산바륨이고, 결정자 직경이 50 nm 이며, 평균 입자경이 50 nm 이고, Ba/Ti 비가 1.000 이고, 비표면적은 31.1 m²/g 이며, 입도 분포 측정에 의한 메디안경이 50 nm, 변동 계수가 20.0 % 였다. TEM 에 의한 관찰로부터, 입자 형태의 균일성이 양호하다. 또, 결정성이 높고, 평균 입자경과 메디안경이 일치하고,

변동 계수가 낮은 점에서 분산성이 좋다.

[0066] [티탄산바륨 미립자 (100 nm) 의 조제]

[0067] 상기 티탄산바륨 미립자 50 nm 의 제조 방법에 있어서, 원료 조제시의 알칼리량을 5.16 mol (중화도 = 2.0) 로 변경하고, 그 이외에는 동일한 조건에서 100 nm 의 티탄산바륨 미립자를 조제하였다. 얻어진 100 nm 의 티탄산바륨 미립자는 X 선 회절, 평균 입자경, 입도 분포를 동일하게 평가하였다. 또, 투과형 전자 현미경 (TEM) 사진 (10 만배) 을 도 2 에 나타낸다.

[0068] 얻어진 100 nm 의 티탄산바륨 미립자는 c/a 비가 1.007 의 정방정 티탄산바륨이고, 결정자 직경이 100 nm 이며, 평균 입자경이 100 nm 이고, Ba/Ti 비가 1.000 이고, 비표면적은 8.1 m²/g 이며, 입도 분포 측정에 의한 메디안 경이 100 nm, 변동 계수가 20.0 % 였다. TEM 에 의한 관찰로부터, 입자 형태의 균일성이 좋다. 또, 결정성이 높고, 평균 입자경과 메디안경이 일치하고, 변동 계수가 낮은 점에서 분산성이 좋다.

[0069] (실시에 1 ~ 67 및 비교예 1 ~ 5)

[0070] [티탄산바륨 미립자의 피복]

[0071] 먼저, 상기 티탄산바륨 미립자 0.150 mol 을 순수 550 ml 에 초음파 호모게나이저에 의해서 단분산액으로 하였다. 또한, 실시예 63 및 비교예 4 에서는 100 nm, 비교예 5 에서는 시판품 (옥살산염법, 입자경 500 nm), 그 이외에는 50 nm 의 티탄산바륨 미립자를 사용하였다.

[0072] 상기 티탄산바륨의 단분산액에 알칼리를 첨가하여 균일 혼합한 후, 금속염 수용액 200 ml 를 첨가하고, 중화 반응에 의해서 금속 화합물을 티탄산바륨 미립자의 입자 표면에 피복시켰다. 피복 후, 여과·수세하고, 150 °C 건조, 해체하여 목적으로 하는 피복 티탄산바륨 미립자를 얻었다. 실시예 64 ~ 67 에 대해서는, 피복 티탄산바륨 미립자를 대기 분위기에서 열처리 (700 °C, 3 시간) 하여, 피복된 금속 화합물을 산화물로 하였다. 얻어진 열처리 피복 티탄산바륨 미립자를, X 선 회절, 형광 X 선 분석, 열중량 분석에 의해서 평가하였다.

[0073] 실시예 1 ~ 67 에서 얻어진 피복 티탄산바륨 미립자, 및 피복 처리되지 않은 비교예 1 ~ 5 에 대해서, 질소 분위기, 5 vol.% 수소 분위기 (나머지는 질소), 또는 대기 분위기에서 1000 °C, 3 시간의 소성을 행하여, 그레인 성장 억제 효과에 대해서 X 선 회절, 형광 X 선 분석, 투과형 전자 현미경 (TEM) 및 비표면적 측정에 의해서 평가하였다. 이들 결과를 표 1 ~ 3 에 나타낸다. 또, 실시예 3, 8, 31, 41 및 비교예 1 의 TEM 사진 (6 만배) 을 도 3 ~ 7 에 나타낸다. 또한, 소성 후의 X 선 회절의 결과로부터는, 실시예 14 및 15 를 제외한 실시예 1 ~ 67 의 전부, 및 비교예 1 ~ 3 에 있어서 BaTiO₃ 및 Ba₂TiO₄ (사방정) 가 형성되어 있는 것을 알 수 있었다. 한편, 실시예 14 및 15 에서는 BaTiO₃ 과 함께 BaCO₃ 의 피크가 관측되었다. 또, 비교예 4 및 5 에서는 BaTiO₃ 의 피크만이 관측되었다.

[0074] (비교예 6 ~ 8)

[0075] 티탄산바륨 미립자의 시판품 (옥살산염법, 입자경 500 nm) 을 사용하여, 실시예 1 ~ 63 에서 동일한 방법에 의해서 표면에 Nd, Gd, La 를 피복하고, 동일하게 그레인 성장 억제 효과를 평가하였다. 그 피복 조건 및 결과를 표 1 ~ 3 에 나타낸다. 또, 비교예 6 의 TEM 사진 (6 만배) 을 도 8 에 나타낸다.

[0076] (비교예 9, 10)

[0077] 본 발명 방법에 의해서 조제된 티탄산바륨 미립자 (50 nm) 와 Nd₂O₃ 분말 또는 Ho₂O₃ 을 유성 볼 밀 (100 rpm, 3 h) 을 사용하여 수중에서 습식 혼합하고, Nd 또는 Ho 를 피복하였다. 피복 후에 150 °C 에서 건조시키고, 해체하여 목적으로 하는 피복 티탄산바륨 미립자를 얻었다. 얻어진 피복 티탄산바륨 미립자는, 실시예 1 ~ 67 및 비교예 1 ~ 8 과 동일한 방법에 의해서 그레인 성장 억제를 평가하였다. 그 피복 조건 및 결과를 표 1 ~ 3 에 나타낸다. 또, 비교예 9 의 TEM 사진 (6 만배) 을 도 9 에 나타낸다.

[0078]

[표 1-1]

실시에 및 비교예	첨가물						알칼리 수용액	
	금속염			첨가량(mol%)			종류	양 mol
	1층	2층	3층	1층	2층	3층		
실시예1	Mg(NO ₃) ₂	—	—	10.0	—	—	Na ₂ CO ₃	0.015
실시예2	Mg(NO ₃) ₂	—	—	10.0	—	—	Na ₂ CO ₃	0.023
실시예3	Mg(NO ₃) ₂	—	—	15.0	—	—	Na ₂ CO ₃	0.023
실시예4	Gd(NO ₃) ₃	—	—	2.0	—	—	Na ₂ CO ₃	0.007
실시예5	Gd(NO ₃) ₃	—	—	5.0	—	—	Na ₂ CO ₃	0.017
실시예6	Gd(NO ₃) ₃	—	—	6.0	—	—	Na ₂ CO ₃	0.020
실시예7	Gd(NO ₃) ₃	—	—	7.5	—	—	Na ₂ CO ₃	0.025
실시예8	Gd(NO ₃) ₃	—	—	7.5	—	—	Na ₂ CO ₃	0.025
실시예9	Gd(NO ₃) ₃	—	—	10.0	—	—	Na ₂ CO ₃	0.034
실시예10	Gd(NO ₃) ₃	—	—	15.0	—	—	Na ₂ CO ₃	0.051
실시예11	Gd(NO ₃) ₃	—	—	2.0	—	—	Na ₂ CO ₃	0.007
실시예12	Gd(NO ₃) ₃	—	—	5.0	—	—	Na ₂ CO ₃	0.017
실시예13	Gd(NO ₃) ₃	—	—	7.5	—	—	Na ₂ CO ₃	0.025
실시예14	Gd(NO ₃) ₃	—	—	2.0	—	—	Na ₂ CO ₃	0.007
실시예15	Gd(NO ₃) ₃	—	—	5.0	—	—	Na ₂ CO ₃	0.017
실시예16	Gd(NO ₃) ₃	—	—	7.5	—	—	Na ₂ CO ₃	0.025
실시예17	Ho(NO ₃) ₃	—	—	2.5	—	—	Na ₂ CO ₃	0.008
실시예18	Ho(NO ₃) ₃	—	—	5.0	—	—	Na ₂ CO ₃	0.017
실시예19	Ho(NO ₃) ₃	—	—	7.5	—	—	Na ₂ CO ₃	0.025
실시예20	Ho(NO ₃) ₃	—	—	10.0	—	—	Na ₂ CO ₃	0.034
실시예21	Ho(NO ₃) ₃	—	—	15.0	—	—	Na ₂ CO ₃	0.051
실시예22	Ho(NO ₃) ₃	—	—	7.5	—	—	Na ₂ CO ₃	0.025
실시예23	Ho(NO ₃) ₃	—	—	7.5	—	—	Na ₂ CO ₃	0.025
실시예24	Y(NO ₃) ₃	—	—	7.5	—	—	Na ₂ CO ₃	0.025
실시예25	Y(NO ₃) ₃	—	—	15.0	—	—	Na ₂ CO ₃	0.051
실시예26	Nd(NO ₃) ₃	—	—	5.0	—	—	Na ₂ CO ₃	0.017
실시예27	Nd(NO ₃) ₃	—	—	7.5	—	—	Na ₂ CO ₃	0.025
실시예28	Nd(NO ₃) ₃	—	—	10.0	—	—	Na ₂ CO ₃	0.034
실시예29	Nd(NO ₃) ₃	—	—	15.0	—	—	Na ₂ CO ₃	0.051
실시예30	Nd(NO ₃) ₃	—	—	7.5	—	—	NaOH	0.051
실시예31	Nd(NO ₃) ₃	—	—	7.5	—	—	Na ₂ CO ₃	0.025
실시예32	Dy(NO ₃) ₃	—	—	5.0	—	—	Na ₂ CO ₃	0.017
실시예33	Dy(NO ₃) ₃	—	—	7.5	—	—	Na ₂ CO ₃	0.025
실시예34	Dy(NO ₃) ₃	—	—	10.0	—	—	Na ₂ CO ₃	0.034
실시예35	Dy(NO ₃) ₃	—	—	15.0	—	—	Na ₂ CO ₃	0.051
실시예36	La(NO ₃) ₃	—	—	7.5	—	—	Na ₂ CO ₃	0.025
실시예37	La(NO ₃) ₃	—	—	10.0	—	—	Na ₂ CO ₃	0.034
실시예38	La(NO ₃) ₃	—	—	15.0	—	—	Na ₂ CO ₃	0.051
실시예39	La(NO ₃) ₃	—	—	7.5	—	—	NaOH	0.051
실시예40	La(NO ₃) ₃	—	—	7.5	—	—	Na ₂ CO ₃	0.025

[0079]

[0080]

[표 1-2]

실시에 및 비교예	첨가물						알칼리 수용액	
	금속염			첨가량(mol%)			종류	양 mol
	1층	2층	3층	1층	2층	3층		
실시예41	Ce(NO ₃) ₃	—	—	7.5	—	—	Na ₂ CO ₃	0.025
실시예42	Er(NO ₃) ₃	—	—	7.5	—	—	Na ₂ CO ₃	0.025
실시예43	Eu(NO ₃) ₃	—	—	7.5	—	—	Na ₂ CO ₃	0.025
실시예44	Sm(NO ₃) ₃	—	—	7.5	—	—	Na ₂ CO ₃	0.025
실시예45	Sm(NO ₃) ₃	—	—	7.5	—	—	Na ₂ CO ₃	0.025
실시예46	Yb(NO ₃) ₃	—	—	7.5	—	—	Na ₂ CO ₃	0.025
실시예47	Ba(NO ₃) ₂	—	—	7.5	—	—	Na ₂ CO ₃	0.017
실시예48	Ba(NO ₃) ₂	—	—	10.0	—	—	Na ₂ CO ₃	0.023
실시예49	Ca(NO ₃) ₂	—	—	1.0	—	—	Na ₂ CO ₃	0.002
실시예50	Ca(NO ₃) ₂	—	—	7.5	—	—	Na ₂ CO ₃	0.017
실시예51	Mn(NO ₃) ₂	—	—	1.0	—	—	Na ₂ CO ₃	0.002
실시예52	Mn(NO ₃) ₂	—	—	2.5	—	—	Na ₂ CO ₃	0.006
실시예53	Mn(NO ₃) ₂	—	—	7.5	—	—	Na ₂ CO ₃	0.017
실시예54	Mg(NO ₃) ₂	Gd(NO ₃) ₃	—	5.0	7.5	—	Na ₂ CO ₃	0.037
실시예55	Mg(NO ₃) ₂	Gd(NO ₃) ₃	—	10.0	7.5	—	Na ₂ CO ₃	0.048
실시예56	Mg(NO ₃) ₂	Gd(NO ₃) ₃	—	10.0	7.5	—	Na ₂ CO ₃	0.048
실시예57	Mg(NO ₃) ₂	Ho(NO ₃) ₃	—	10.0	7.5	—	Na ₂ CO ₃	0.048
실시예58	Mg(NO ₃) ₂	Ho(NO ₃) ₃	—	10.0	7.5	—	Na ₂ CO ₃	0.048
실시예59	Mg(NO ₃) ₂	Mn(NO ₃) ₃	Nd(NO ₃) ₃	5.0	2.5	7.5	Na ₂ CO ₃	0.042
실시예60	Mg(NO ₃) ₂	Mn(NO ₃) ₃	Ho(NO ₃) ₃	5.0	2.5	7.5	Na ₂ CO ₃	0.042
실시예61	Mg(NO ₃) ₂	Mn(NO ₃) ₃	Nd(NO ₃) ₃	5.0	2.5	7.5	Na ₂ CO ₃	0.042
실시예62	Mg(NO ₃) ₂	Mn(NO ₃) ₃	Ho(NO ₃) ₃	5.0	2.5	7.5	Na ₂ CO ₃	0.042
실시예63	Nd(NO ₃) ₃	—	—	7.5	—	—	Na ₂ CO ₃	0.025
실시예64	Mg(NO ₃) ₂	Nd(NO ₃) ₃	—	5.0	7.5	—	Na ₂ CO ₃	0.037
실시예65	Mg(NO ₃) ₂	Mn(NO ₃) ₃	Nd(NO ₃) ₃	5.0	2.5	7.5	Na ₂ CO ₃	0.042
실시예66	Mg(NO ₃) ₂	Mn(NO ₃) ₃	Ho(NO ₃) ₃	5.0	2.5	7.5	Na ₂ CO ₃	0.042
실시예67	Mg(NO ₃) ₂	Mn(NO ₃) ₃	Gd(NO ₃) ₃	5.0	2.5	7.5	Na ₂ CO ₃	0.042
비교예1	피복 처리 없음							
비교예2	피복 처리 없음							
비교예3	피복 처리 없음							
비교예4	피복 처리 없음							
비교예5	피복 처리 없음							
비교예6	Nd(NO ₃) ₃	—	—	7.5	—	—	Na ₂ CO ₃	0.025
비교예7	Gd(NO ₃) ₃	—	—	7.5	—	—	Na ₂ CO ₃	0.025
비교예8	La(NO ₃) ₃	—	—	7.5	—	—	Na ₂ CO ₃	0.025
비교예9	Nd ₂ O ₃	—	—	7.5	—	—	—	—
비교예10	Ho ₂ O ₃	—	—	7.5	—	—	—	—

[0081]

[0082]

[표 2-1]

실시예 및 비교예	소성 전의 피복 티탄산 바름									
	XRD 분석			XRF 분석						SSA
				피복 화합물			함유량(mass%)			
	1층	2층	3층	1층	2층	3층	m ² /g			
실시예1	BaTiO ₃	BaCO ₃	BaMg(CO ₃) ₂	MgCO ₃	--	--	1.10	--	--	30.1
실시예2	BaTiO ₃	BaCO ₃	BaMg(CO ₃) ₂	MgCO ₃	--	--	1.20	--	--	30.5
실시예3	BaTiO ₃	BaCO ₃	BaMg(CO ₃) ₂	MgCO ₃	--	--	1.23	--	--	31.0
실시예4	BaTiO ₃	BaCO ₃	--	Gd ₂ (CO ₃) ₃	--	--	2.10	--	--	30.3
실시예5	BaTiO ₃	BaCO ₃	--	Gd ₂ (CO ₃) ₃	--	--	5.48	--	--	28.2
실시예6	BaTiO ₃	BaCO ₃	--	Gd ₂ (CO ₃) ₃	--	--	6.49	--	--	25.7
실시예7	BaTiO ₃	BaCO ₃	--	Gd ₂ (CO ₃) ₃	--	--	8.90	--	--	25.6
실시예8	BaTiO ₃	BaCO ₃	--	Gd ₂ (CO ₃) ₃	--	--	8.22	--	--	25.6
실시예9	BaTiO ₃	BaCO ₃	--	Gd ₂ (CO ₃) ₃	--	--	10.72	--	--	26.1
실시예10	BaTiO ₃	BaCO ₃	--	Gd ₂ (CO ₃) ₃	--	--	15.43	--	--	23.2
실시예11	BaTiO ₃	BaCO ₃	--	Gd ₂ (CO ₃) ₃	--	--	2.10	--	--	30.3
실시예12	BaTiO ₃	BaCO ₃	--	Gd ₂ (CO ₃) ₃	--	--	5.48	--	--	28.2
실시예13	BaTiO ₃	BaCO ₃	--	Gd ₂ (CO ₃) ₃	--	--	8.22	--	--	25.6
실시예14	BaTiO ₃	BaCO ₃	--	Gd ₂ (CO ₃) ₃	--	--	2.10	--	--	30.3
실시예15	BaTiO ₃	BaCO ₃	--	Gd ₂ (CO ₃) ₃	--	--	5.48	--	--	28.2
실시예16	BaTiO ₃	BaCO ₃	--	Gd ₂ (CO ₃) ₃	--	--	8.22	--	--	25.6
실시예17	BaTiO ₃	BaCO ₃	--	Ho ₂ (CO ₃) ₃	--	--	3.26	--	--	29.1
실시예18	BaTiO ₃	BaCO ₃	--	Ho ₂ (CO ₃) ₃	--	--	5.79	--	--	26.7
실시예19	BaTiO ₃	BaCO ₃	--	Ho ₂ (CO ₃) ₃	--	--	7.87	--	--	24.9
실시예20	BaTiO ₃	BaCO ₃	--	Ho ₂ (CO ₃) ₃	--	--	10.16	--	--	24.1
실시예21	BaTiO ₃	BaCO ₃	--	Ho ₂ (CO ₃) ₃	--	--	15.28	--	--	27.0
실시예22	BaTiO ₃	BaCO ₃	--	Ho ₂ (CO ₃) ₃	--	--	7.87	--	--	24.9
실시예23	BaTiO ₃	BaCO ₃	--	Ho ₂ (CO ₃) ₃	--	--	7.87	--	--	24.9
실시예24	BaTiO ₃	BaCO ₃	--	Y ₂ (CO ₃) ₃	--	--	5.86	--	--	25.7
실시예25	BaTiO ₃	BaCO ₃	--	Y ₂ (CO ₃) ₃	--	--	12.12	--	--	24.1
실시예26	BaTiO ₃	BaCO ₃	--	Nd ₂ (CO ₃) ₃	--	--	5.67	--	--	25.9
실시예27	BaTiO ₃	BaCO ₃	--	Nd ₂ (CO ₃) ₃	--	--	8.47	--	--	25.8
실시예28	BaTiO ₃	BaCO ₃	--	Nd ₂ (CO ₃) ₃	--	--	11.27	--	--	25.3
실시예29	BaTiO ₃	BaCO ₃	--	Nd ₂ (CO ₃) ₃	--	--	15.57	--	--	26.4
실시예30	BaTiO ₃	BaCO ₃	Nd ₂ TiO ₅	NaOH ₃	--	--	6.80	--	--	30.7
실시예31	BaTiO ₃	BaCO ₃	--	Nd ₂ (CO ₃) ₃	--	--	8.47	--	--	25.8
실시예32	BaTiO ₃	BaCO ₃	--	Dy ₂ (CO ₃) ₃	--	--	5.17	--	--	27.3
실시예33	BaTiO ₃	BaCO ₃	--	Dy ₂ (CO ₃) ₃	--	--	8.27	--	--	25.6
실시예34	BaTiO ₃	BaCO ₃	--	Dy ₂ (CO ₃) ₃	--	--	10.22	--	--	24.2
실시예35	BaTiO ₃	BaCO ₃	--	Dy ₂ (CO ₃) ₃	--	--	14.07	--	--	24.5
실시예36	BaTiO ₃	BaCO ₃	--	La ₂ (CO ₃) ₃	--	--	6.83	--	--	27.7
실시예37	BaTiO ₃	BaCO ₃	--	La ₂ (CO ₃) ₃	--	--	8.73	--	--	27.3
실시예38	BaTiO ₃	BaCO ₃	--	La ₂ (CO ₃) ₃	--	--	12.96	--	--	26.5
실시예39	BaTiO ₃	BaCO ₃	--	La(OH) ₃	--	--	5.47	--	--	31.8
실시예40	BaTiO ₃	BaCO ₃	--	La ₂ (CO ₃) ₃	--	--	6.83	--	--	27.7

[0083]

[0084]

[표 2-2]

실시에 및 비교예	소성 전의 피복 티탄산 바름										
	XRD분석			XRF분석						SSA	
				피복 화합물			함유량(mass%)				
	1층	2층	3층	1층	2층	3층	m ² /g				
실시예41	BaTiO ₃	BaCO ₃	—	Ce ₂ (CO ₃) ₃	—	—	9.42	—	—	36.4	
실시예42	BaTiO ₃	BaCO ₃	—	Er ₂ (CO ₃) ₃	—	—	8.23	—	—	26.2	
실시예43	BaTiO ₃	BaCO ₃	—	Eu ₂ (CO ₃) ₃	—	—	10.07	—	—	25.4	
실시예44	BaTiO ₃	BaCO ₃	—	Sm ₂ (CO ₃) ₃	—	—	7.82	—	—	24.7	
실시예45	BaTiO ₃	BaCO ₃	—	Sm ₂ (CO ₃) ₃	—	—	7.82	—	—	24.7	
실시예46	BaTiO ₃	BaCO ₃	—	Yb ₂ (CO ₃) ₃	—	—	9.66	—	—	25.2	
실시예47	BaTiO ₃	BaCO ₃	—	BaCO ₃	—	—	0.29	—	—	31.4	
실시예48	BaTiO ₃	BaCO ₃	—	BaCO ₃	—	—	0.13	—	—	31.2	
실시예49	BaTiO ₃	BaCO ₃	—	CaCO ₃	—	—	0.26	—	—	30.4	
실시예50	BaTiO ₃	BaCO ₃	—	CaCO ₃	—	—	0.46	—	—	30.3	
실시예51	BaTiO ₃	BaCO ₃	—	MnCO ₃	—	—	0.51	—	—	30.9	
실시예52	BaTiO ₃	BaCO ₃	—	MnCO ₃	—	—	1.30	—	—	32.7	
실시예53	BaTiO ₃	BaCO ₃	—	MnCO ₃	—	—	3.37	—	—	35.7	
실시예54	BaTiO ₃	BaCO ₃	—	MgCO ₃	Gd ₂ (CO ₃) ₃	—	0.28	7.97	—	25.8	
실시예55	BaTiO ₃	BaCO ₃	—	MgCO ₃	Gd ₂ (CO ₃) ₃	—	0.86	8.06	—	25.7	
실시예56	BaTiO ₃	BaCO ₃	—	MgCO ₃	Gd ₂ (CO ₃) ₃	—	0.86	8.06	—	25.7	
실시예57	BaTiO ₃	BaCO ₃	—	MgCO ₃	Ho ₂ (CO ₃) ₃	—	0.93	7.68	—	24.5	
실시예58	BaTiO ₃	BaCO ₃	—	MgCO ₃	Ho ₂ (CO ₃) ₃	—	0.93	7.68	—	24.5	
실시예59	BaTiO ₃	BaCO ₃	—	MgCO ₃	MnCO ₃	Nd ₂ (CO ₃) ₃	N.D.	1.17	7.99	27.3	
실시예60	BaTiO ₃	BaCO ₃	—	MgCO ₃	MnCO ₃	Ho ₂ (CO ₃) ₃	0.75	1.08	7.59	27.3	
실시예61	BaTiO ₃	BaCO ₃	—	MgCO ₃	MnCO ₃	Nd ₂ (CO ₃) ₃	N.D.	1.17	7.99	27.3	
실시예62	BaTiO ₃	BaCO ₃	—	MgCO ₃	MnCO ₃	Ho ₂ (CO ₃) ₃	0.75	1.08	7.59	27.3	
실시예63	BaTiO ₃	BaCO ₃	—	Nd ₂ (CO ₃) ₃	—	—	8.61	—	—	7.9	
실시예64	BaTiO ₃	BaCO ₃	—	MgO	Nd ₂ O ₃	—	N.D.	6.43	—	23.3	
실시예65	BaTiO ₃	BaCO ₃	—	MgO	MnO	Nd ₂ O ₃	N.D.	0.73	5.91	24.2	
실시예66	BaTiO ₃	BaCO ₃	—	MgO	MnO	Ho ₂ O ₃	0.42	0.75	6.02	24.3	
실시예67	BaTiO ₃	BaCO ₃	—	MgO	MnO	Gd ₂ O ₃	0.42	0.71	6.04	24.0	
비교예1	BaTiO ₃	BaCO ₃	—	—	—	—	—	—	—	31.1	
비교예2	BaTiO ₃	BaCO ₃	—	—	—	—	—	—	—	31.1	
비교예3	BaTiO ₃	BaCO ₃	—	—	—	—	—	—	—	31.1	
비교예4	BaTiO ₃	BaCO ₃	—	—	—	—	—	—	—	8.1	
비교예5	BaTiO ₃	BaCO ₃	—	—	—	—	—	—	—	3.0	
비교예6	BaTiO ₃	BaCO ₃	—	Nd ₂ (CO ₃) ₃	—	—	8.27	—	—	4.3	
비교예7	BaTiO ₃	BaCO ₃	—	Gd ₂ (CO ₃) ₃	—	—	8.73	—	—	7.4	
비교예8	BaTiO ₃	BaCO ₃	—	La ₂ (CO ₃) ₃	—	—	6.04	—	—	3.8	
비교예9	BaTiO ₃	BaCO ₃	BaNd ₂ O ₄	Nd ₂ O ₃	—	—	6.12	—	—	30.5	
비교예10	BaTiO ₃	BaCO ₃	Ho ₂ O ₃	Ho ₂ O ₃	—	—	5.45	—	—	29.2	

[0085]

[0086]

[표 3-1]

실시에 및 비교예	소성 분위기	소성 후의 피복 티탄산 바름						SSA m ² /g
		XRF분석						
		피복 화합물			함유량(mass%)			
1층	2층	3층	1층	2층	3층			
실시예1	질소	MgO	—	—	0.53	—	—	4.6
실시예2	질소	MgO	—	—	0.73	—	—	4.0
실시예3	질소	MgO	—	—	0.64	—	—	4.7
실시예4	질소	Gd ₂ O ₃	—	—	1.52	—	—	4.3
실시예5	질소	Gd ₂ O ₃	—	—	4.03	—	—	10.9
실시예6	질소	Gd ₂ O ₃	—	—	5.06	—	—	15.3
실시예7	질소	Gd ₂ O ₃	—	—	6.51	—	—	15.9
실시예8	질소	Gd ₂ O ₃	—	—	6.01	—	—	16.8
실시예9	질소	Gd ₂ O ₃	—	—	8.19	—	—	13.5
실시예10	질소	Gd ₂ O ₃	—	—	11.84	—	—	9.6
실시예11	5vol%수소	Gd ₂ O ₃	—	—	1.57	—	—	5.2
실시예12	5vol%수소	Gd ₂ O ₃	—	—	3.82	—	—	9.2
실시예13	5vol%수소	Gd ₂ O ₃	—	—	5.9	—	—	10.6
실시예14	대기	Gd ₂ O ₃	—	—	1.58	—	—	6.5
실시예15	대기	Gd ₂ O ₃	—	—	3.86	—	—	9.2
실시예16	대기	Gd ₂ O ₃	—	—	6.15	—	—	11.6
실시예17	질소	Ho ₂ O ₃	—	—	2.57	—	—	3.6
실시예18	질소	Ho ₂ O ₃	—	—	4.38	—	—	4.5
실시예19	질소	Ho ₂ O ₃	—	—	6.07	—	—	6.0
실시예20	질소	Ho ₂ O ₃	—	—	7.74	—	—	6.6
실시예21	질소	Ho ₂ O ₃	—	—	11.93	—	—	7.9
실시예22	5vol%수소	Ho ₂ O ₃	—	—	5.98	—	—	6.8
실시예23	대기	Ho ₂ O ₃	—	—	6.08	—	—	7.0
실시예24	질소	Y ₂ O ₃	—	—	4.28	—	—	6.0
실시예25	질소	Y ₂ O ₃	—	—	8.03	—	—	8.4
실시예26	질소	Nd ₂ O ₃	—	—	4.18	—	—	14.8
실시예27	질소	Nd ₂ O ₃	—	—	6	—	—	16.5
실시예28	질소	Nd ₂ O ₃	—	—	8.37	—	—	16.0
실시예29	질소	Nd ₂ O ₃	—	—	11.7	—	—	15.4
실시예30	질소	Nd ₂ O ₃	—	—	5.84	—	—	16.5
실시예31	5vol%수소	Nd ₂ O ₃	—	—	6.29	—	—	15.8
실시예32	질소	Dy ₂ O ₃	—	—	3.91	—	—	5.2
실시예33	질소	Dy ₂ O ₃	—	—	6.09	—	—	6.4
실시예34	질소	Dy ₂ O ₃	—	—	7.89	—	—	6.3
실시예35	질소	Dy ₂ O ₃	—	—	10.99	—	—	7.7
실시예36	질소	La ₂ O ₃	—	—	4.97	—	—	15.5
실시예37	질소	La ₂ O ₃	—	—	6.28	—	—	16.6
실시예38	질소	La ₂ O ₃	—	—	9.33	—	—	14.3
실시예39	질소	La ₂ O ₃	—	—	4.99	—	—	17.8
실시예40	5vol%수소	La ₂ O ₃	—	—	4.79	—	—	16.1

[0087]

[0088] [표 3-2]

실시에 및 비교예	소성 분위기	소성 후의 피복 티탄산 바름						SSA m ² /g
		XRF 분석						
		피복 화합물			함유량(mass%)			
1층	2층	3층	1층	2층	3층			
실시에41	질소	CeO ₂	—	—	7.53	—	—	10.2
실시에42	질소	Er ₂ O ₃	—	—	6.34	—	—	5.3
실시에43	질소	Eu ₂ O ₃	—	—	7.57	—	—	15.2
실시에44	질소	Sm ₂ O ₃	—	—	5.92	—	—	16.0
실시에45	5vol%수소	Sm ₂ O ₃	—	—	5.87	—	—	12.5
실시에46	질소	Yb ₂ O ₃	—	—	8.42	—	—	4.4
실시에47	질소	BaO	—	—	ND	—	—	4.4
실시에48	질소	BaO	—	—	0.41	—	—	3.8
실시에49	질소	CaO	—	—	0.15	—	—	4.6
실시에50	질소	CaO	—	—	0.24	—	—	4.6
실시에51	질소	MnO	—	—	0.31	—	—	4.7
실시에52	질소	MnO	—	—	0.79	—	—	5.0
실시에53	질소	MnO	—	—	2.03	—	—	3.4
실시에54	질소	MgO	Gd ₂ O ₃	—	0.16	6.14	—	13.8
실시에55	질소	MgO	Gd ₂ O ₃	—	0.41	6.09	—	9.0
실시에56	5vol%수소	MgO	Gd ₂ O ₃	—	0.41	5.96	—	9.6
실시에57	질소	MgO	Ho ₂ O ₃	—	0.4	5.97	—	5.7
실시에58	5vol%수소	MgO	Ho ₂ O ₃	—	0.42	6.06	—	6.8
실시에59	질소	MgO	MnO	Nd ₂ O ₃	ND	0.73	6.22	6.3
실시에60	질소	MgO	MnO	Ho ₂ O ₃	0.31	0.74	6.06	4.5
실시에61	5vol%수소	MgO	MnO	Nd ₂ O ₃	ND	0.73	6.02	9.4
실시에62	5vol%수소	MgO	MnO	Ho ₂ O ₃	0.29	0.61	5.17	5.9
실시에63	질소	Nd ₂ O ₃	—	—	6.41	—	—	5.1
실시에64	5vol%수소	MgO	Nd ₂ O ₃	—	ND	6.28	—	12.1
실시에65	5vol%수소	MgO	MnO	Nd ₂ O ₃	ND	0.73	6.10	10.7
실시에66	5vol%수소	MgO	MnO	Ho ₂ O ₃	0.30	0.71	5.86	6.2
실시에67	5vol%수소	MgO	MnO	Gd ₂ O ₃	0.41	0.69	5.78	8.3
비교예1	질소	—	—	—	—	—	—	2.8
비교예2	5vol%수소	—	—	—	—	—	—	2.7
비교예3	대기	—	—	—	—	—	—	1.8
비교예4	질소	—	—	—	—	—	—	3.3
비교예5	질소	—	—	—	—	—	—	1.5
비교예6	질소	Nd ₂ O ₃	—	—	6.06	—	—	1.8
비교예7	질소	Gd ₂ O ₃	—	—	6.44	—	—	1.8
비교예8	질소	La ₂ O ₃	—	—	4.61	—	—	2.7
비교예9	질소	Nd ₂ O ₃	—	—	6.06	—	—	8.2
비교예10	질소	Ho ₂ O ₃	—	—	5.84	—	—	4.6

[0089]

[0090]

실시에 1 ~ 60 과 비교예 1 을 비교하면, 비교예 1 에서는 질소 분위기에서의 소성 후의 비표면적이 2.8 m²/g 인 것에 비해서, 본 발명 방법에 의해서 입경 50 nm 의 티탄산바름 입자를 피복한 경우에는 질소 분위기에서의 소성 후의 비표면적이 2.8 m²/g 보다 큰 값을 취하고 있어, 본 발명의 피복층에 의해서 그레인 성장 억제 효과가 대폭 향상되어 있는 것이 명백하다.

[0091]

실시에 36 과 실시에 39 를 보면, 피복층이 탄산염 및 수산화물인 경우, 비표면적은 각각 15.5 m²/g 및 17.8 m²/g 으로, 수산화물을 사용해도 탄산염과 동일한 그레인 성장 억제 효과가 보였다.

[0092]

실시에 3 의 TEM 사진 (도 3), 실시에 8 의 TEM 사진 (도 4) 과 비교예 1 의 TEM 사진 (도 7) 을 비교하면, 본 발명 방법에 의해서 피복한 경우에는 소성 후의 TEM 사진으로부터 그레인 성장 억제 효과를 확인할 수 있다.

[0093]

실시에 19 와 비교예 10, 실시에 27 과 비교예 9 를 비교하면, 본 발명 방법을 사용하여 피복한 경우에는, 종래의 습식 혼합에 의한 피복 처리와 비교하여 질소 분위기에서의 소성 후의 비표면적이 대폭 향상되어 있어, 그레인 성장 억제 효과가 높은 것이 명백하다.

[0094]

비교예 9 의 소성 전의 TEM 사진 (도 9) 으로부터, 종래의 습식 합성에 의한 피복 처리에서도, 피복층이 균일하게 형성되어 있는 것이 판명되었지만, 그레인 성장 억제 효과는 낮았다.

[0095]

실시에 63 과 비교예 4 를 비교하면, 본 발명 방법에 의해서 입경 100 nm 의 티탄산바름 입자를 피복한 경우에

있어서도, 피복 처리 없음과 비교하여, 질소 분위기에서의 소성 후의 비표면적이 3.3 m²/g 으로부터 5.1 m²/g 으로 대폭 향상되어 있어, 본 발명의 피복층에 의한 그래인 성장 억제 효과가 명백하다.

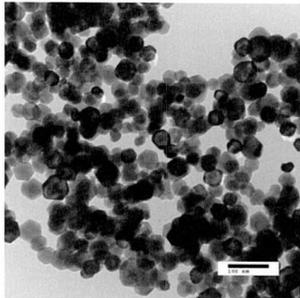
- [0096] 실시예 11 ~ 67 과 비교예 2 를 비교하면, 비교예 2 에서는 5 vol.% 수소 분위기에서의 소성 후의 비표면적이 2.7 m²/g 인 것에 비해서, 본 발명 방법에 의해서 입경 50 nm 의 티탄산바륨 입자를 피복한 경우에는, 5 vol.% 수소 분위기에서의 소성 후의 비표면적이 2.7 m²/g 보다 커, 본 발명의 피복층에 의해서 그래인 성장 억제 효과가 대폭 향상되어 있는 것이 명백하다.
- [0097] 실시예 61, 62, 65, 및 66 을 비교하면, 비표면적은 각각 9.4 m²/g, 10.7 m²/g, 5.9 m²/g, 6.2 m²/g 으로, 피복층이 탄산염이든 산화물이든 동일한 그래인 성장 억제 효과가 보였다.
- [0098] 실시예 31 의 TEM 사진 (도 5) 과 실시예 40 의 TEM 사진 (도 6) 을 보면, 소성 후의 그래인 성장이 억제되어 있는 것을 알 수 있다.
- [0099] 실시예 14 ~ 23 과 비교예 3 과 비교하면, 비교예 3 에서는 대기 분위기에서의 소성 후의 비표면적이 1.8 m²/g 인 것에 비해서, 본 발명 방법에 의해서 입경 50 nm 의 티탄산바륨 입자를 피복한 경우에는, 대기 분위기에서의 소성 후의 비표면적이 1.8 m²/g 보다 크고, 본 발명의 피복층에 의해서 그래인 성장 억제 효과가 대폭 향상되어 있는 것이 명백하다.
- [0100] 비교예 5 와 비교예 6 ~ 8 을 보면, 시판품 티탄산바륨을 사용한 경우에는, 본 발명 방법에 의해서 피복해도, 피복 처리 없음과 비교하여 대폭적인 그래인 성장 억제 효과가 보이지 않았다..
- [0101] 비교예 6 의 소결 전의 TEM 사진 (도 8) 으로부터, 시판품 티탄산바륨을 사용하여 본 발명 방법에 의해서 피복해도, 균일하게 피복층이 형성되지 않은 것을 알 수 있다.
- [0102] 실시예 1 ~ 67 의 결과로부터, 본 발명의 피복 티탄산바륨 미립자에서는, 비교예 1 ~ 5 의 피복 처리되지 않은 티탄산바륨 미립자와 비교하여, 각 분위기 하에서의 소성에 있어서 그래인 성장 억제의 효과가 보였다.
- [0103] 실시예 4, 5, 8, 11 ~ 16 의 비교에 의해서, 소성 분위기에 의한 영향에서는 질소 분위기, 5 vol.% 수소 분위기 (나머지는 질소), 대기 분위기의 순서로 억제 효과가 높은 결과였다. 또, 금속 화합물이 수산화물, 탄산염, 산화물에서도 억제 효과는 동등하였다.
- [0104] 비교예 6 ~ 8 에서는 시판품 500 nm 의 티탄산바륨 미립자를 사용하여 동일한 피복 처리를 행했지만, 입자 표면에 균일하게 피복할 수 없었고, 희토류 화합물의 미립자가 생성되었다. 그 때문에, 본 발명의 피복 티탄산바륨 미립자와 비교하여, 그래인 성장 억제의 효과가 낮았다.
- [0105] 비교예 9, 10 에서는, 종래의 MLCC 제조 프로세스과 동일하게, 희토류 산화물 분말을 습식 혼합에 의해서 균일하게 티탄산바륨 미립자에 분산시켰지만, 본 발명의 피복 티탄산바륨 미립자와 비교하여, 입자 표면에 균일하게 피복할 수 없어, 그래인 성장 억제의 효과가 낮았다.
- [0106] <평가 수법>
- [0107] (1) X 선 회절 (XRD)
- [0108] 부르크어 AXS 사 제조 X 선 회절 장치 (D8 ADVANCE/V) 로 측정하고, 정성 분석, 또는 리트펠트 해석에 의한 정량 분석 (정방정 BaTiO₃, 입방정 BaTiO₃, BaCO₃ 등), 격자 정수 (定數) (정방정 티탄산바륨의 c/a 비), 결정자 직경을 구하였다.
- [0109] (2) 바륨과 티탄의 Ba/Ti 비
- [0110] 부르크어 AXS 사 제조 형광 X 선 분석 장치 (S8 Tiger) 로 측정하였다. 일본 전자 재료 공업회 표준 규격 EMAS-4202 의 유리 비드법에 의해서 Ba/Ti 비를 산출하였다.
- [0111] (3) 비표면적 (SSA)
- [0112] 마운테크사 제조 전자동 BET 비표면적 측정 장치 (Macsorb HM Model-1210) 로 측정하였다.
- [0113] (4) 평균 입자경의 측정, 입자 형상 및 균일성 평가
- [0114] 히타치 하이테크 제조 투과형 전자 현미경 (TEM) 을 사용하여, 200 개 이상의 입자를 계측하고, 그 평균치를 구하였다. 입자 형상은 TEM 이미지의 관찰로부터 평가하고, 균일성은 평균 입자경의 측정치의 상대 표준 편차

로부터 평가하였다.

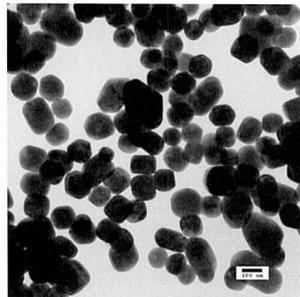
- [0115] (5) 입도 분포
- [0116] 입자 5 ~ 10 mg 을 0.2 중량% 의 헥사메타인산나트륨 수용액 30 ml 에 첨가하고, 초음파 호모게나이저에 의해서 분산시켰다 (600 W 에서 30 초간). 그 분산액을 호리바 제작소 제조 동적 광산란법 입도 분포 측정 장치 (LB-550) 로 측정하고, 체적 기준의 메디안경과 그 변동 계수를 구하였다.
- [0117] (6) 형광 X 선 분석 (XRF)
- [0118] 부르커 AXS 사 제조 형광 X 선 분석 장치 (S8 Tiger) 로 원소를 분석하였다. 화합물 중의 수소, 탄소, 산소에 대해서는 금속 함유량으로부터 이론 계산하여 산출하였다. 또, Ba 피복에 관해서는 피복 처리되지 않은 티탄산바륨 미립자와의 차로부터 산출하였다. 피복 티탄산바륨에 대해서는 금속 화합물중에서 산출하고, 소성 후에는 금속 산화물에서 산출하였다.
- [0119] (7) 열중량 분석
- [0120] 리가쿠 제조 시차열 천칭 TG-DTA (TG-8210) 을 사용하여 실온 내지 1200 °C 의 온도 범위를 측정하였다. 금속 화합물이 비정질 상태인 경우에는, 피복 처리되지 않은 티탄산바륨 미립자의 열중량 감소량과의 차와 소성 전후의 형광 X 선 분석치로부터 금속 화합물종을 확인하였다.

도면

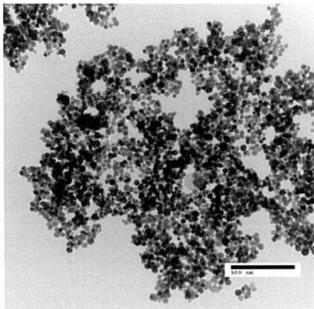
도면1



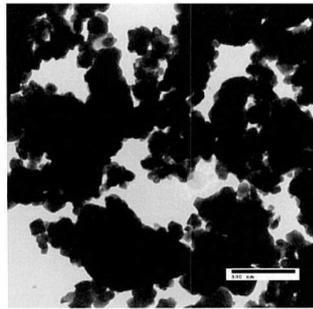
도면2



도면3

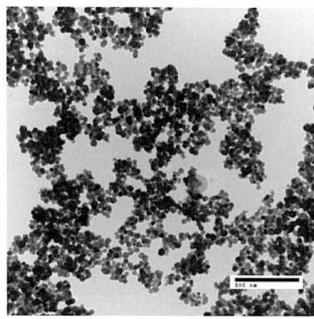


소성 전

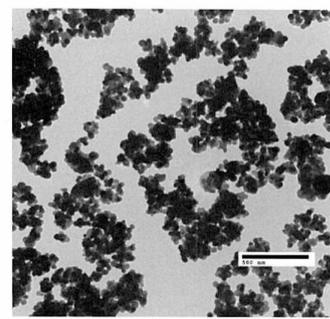


소성 후

도면4

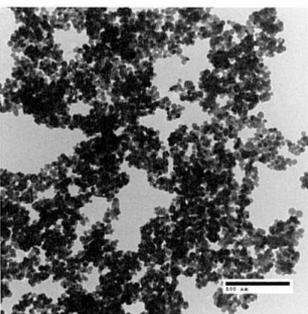


소성 전

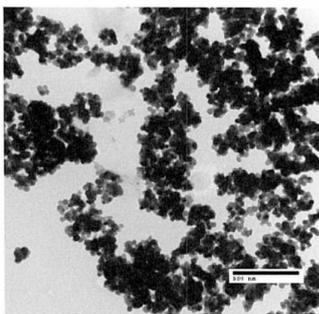


소성 후

도면5

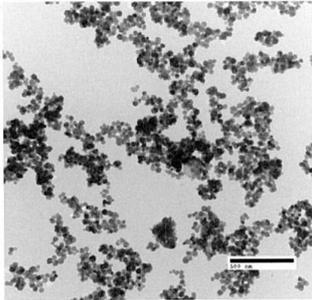


소성 전

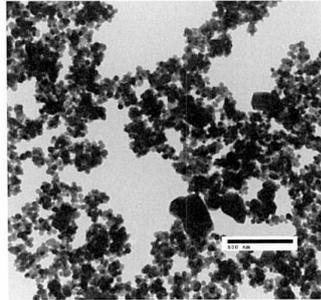


소성 후

도면6

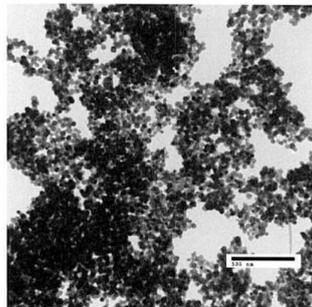


소성 전

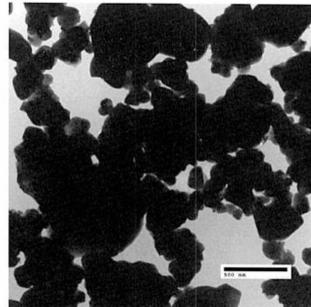


소성 후

도면7

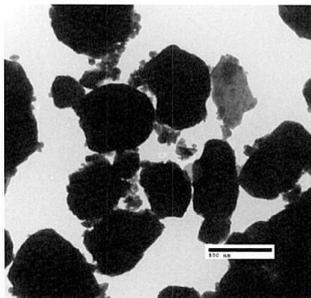


소성 전

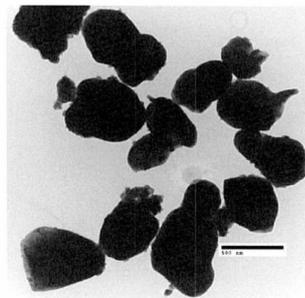


소성 후

도면8

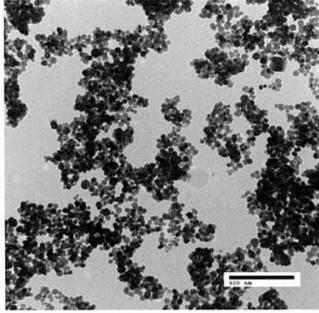


소성 전

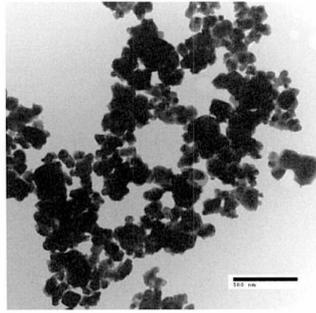


소성 후

도면9



소성 전



소성 후