

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2016년 12월 15일 (15.12.2016)



(10) 국제공개번호
WO 2016/200033 A1

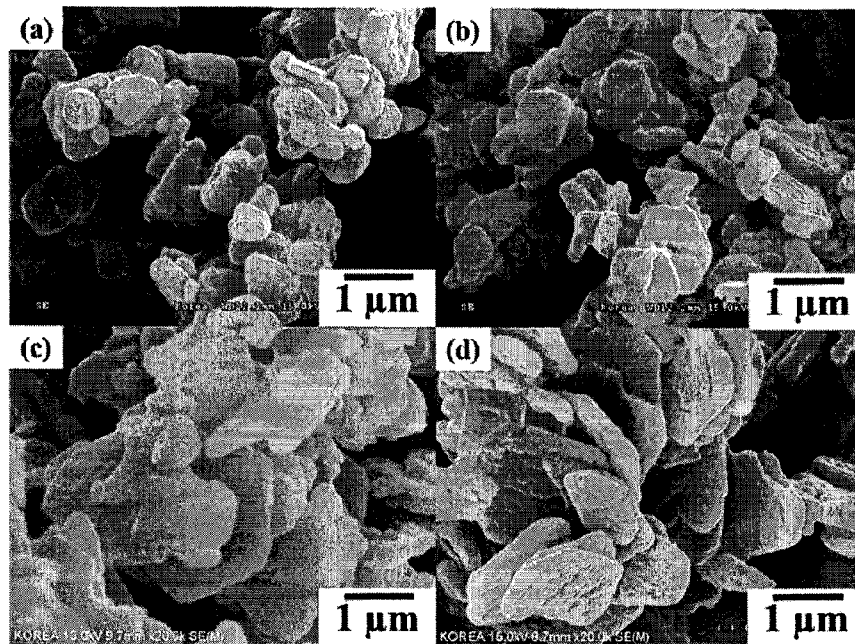
- (51) 국제특허분류:
C01G 33/00 (2006.01) *C01G 23/04* (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2016/003377
- (22) 국제출원일: 2016년 4월 1일 (01.04.2016)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2015-0080523 2015년 6월 8일 (08.06.2015) KR
- (71) 출원인: 고려대학교 산학협력단 (KOREA UNIVERSITY RESEARCH AND BUSINESS FOUNDATION) [KR/KR]; 02841 서울시 성북구 안암로 145 고려대학교 (안암동 5가), Seoul (KR).

- (72) 발명자: 남산 (NAHM, Sahn); 06284 서울시 강남구 삼성로 212 은마아파트 20동 1003호, Seoul (KR). 서하ibo (XU, Haibo); 02851 서울시 성북구 보문로 28길 6 402호, Seoul (KR). 이태곤 (LEE, Tae Gon); 05296 서울시 강동구 양재대로 130길 36, Seoul (KR). 박수진 (PARK, Su Jin); 06322 서울시 강남구 선릉로 7주공아파트 109동 102호, Seoul (KR). 김보연 (KIM, Bo Yun); 03356 서울시 은평구 통일로 780 미성아파트 5동 706호, Seoul (KR).
- (74) 대리인: 이동건 (LEE, Dong Gun); 06106 서울시 강남구 논현로 120길 7, 4층 402호, 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, BN, 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, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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.

[다음 쪽 계속]

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING LAYERED PEROVSKITE STRUCTURE

(54) 발명의 명칭 : 판상 페로브스카이트 구조물의 제조 방법



(57) Abstract: In a method for manufacturing a layered perovskite structure having a structural formula of $(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)\text{NbO}_3$, a precursor or of $(\text{K}_{8-8x}\text{Na}_{8x})\text{Nb}_6\text{O}_{19} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (here, $0 < x < 1$) is formed through a hydrothermal synthesis process using $(1-y)\text{NaOH} \cdot y\text{KOH}$ (here, $0.35 \leq y \leq 0.90$) and Nb_2O_5 as starting materials. Thereafter, an annealing process is performed on the precursor. Thus, a layered perovskite structure having a structural formula of $(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)\text{NbO}_3$ can be easily formed.

(57) 요약서:

[다음 쪽 계속]

WO 2016/200033 A1



(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,

SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

$(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)\text{NbO}_3$ 구조식을 갖는 판상 페로브스카이트 구조물의 제조 방법에 있어서, $(1-y)\text{NaOH}-y\text{KOH}$ (여기서, $0.35 \leq y \leq 0.90$ 임) 및 Nb_2O_5 를 출발 물질로 하여 수열 합성 공정을 통하여 $(\text{K}_{8-8x}\text{Na}_{8x})\text{Nb}_6\text{O}_{19} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 전구체(여기서, $0 < x < 1$ 임)를 형성한다. 이후, 상기 전구체에 대하여 어닐링 공정이 수행된다. 이로써, $(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)\text{NbO}_3$ 구조식을 갖는 판상 페로브스카이트 구조물이 용이하게 형성될 수 있다.

명세서

발명의 명칭: 판상 페로브스카이트 구조물의 제조 방법

기술분야

- [1] 본 발명은 판상 페로브스카이트 구조물의 제조 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 템플릿 그레인 성장(template grain growth; TGG) 공정의 시드 물질 또는 압전 나노 제너레이터(piezoelectric nano generator)의 제조를 위하여 폴리머와 함께 혼합되는 판상 페로브스카이트 구조물의 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 판상 페로브스카이트 구조물은 템플릿 그레인 성장 공정에서 시드 물질로서 이용될 수 있다. 여기서 판상 페로브스카이트 구조물의 예로는 BaTiO_3 , SrTiO_3 또는 KNbO_3 로 이루어진 물질을 들 수 있다.
- [3] 상기 판상 페로브스카이트 구조물을 시드 물질로서 이용하여 템플릿 그레인 성장(template grain growth; TGG) 공정을 통하여 형성된 텍스처링된 세라믹은 단결정 물질과 유사하게 높은 압전 특성 및 유전 특성을 가진다.
- [4] 한편, 페로브스카이트 구조물은 폴리머와 혼합되어 압전 나노 제너레이터의 합성에 이용될 수 있다. 이는, 상기 판상 페로브스카이트 구조물이 폴리머 내에서 효과적으로 정렬되어 우수한 출력 전기 에너지를 발생할 수 있다.
- [5] 하지만, 상기 판상 페로브스카이트 구조물은 매우 큰 대칭성(symmetry)을 가짐에 따라 플렉스 공정 및 수열 합성 공정과 같은 기존 세라믹 합성 공정으로는 높은 종횡비(aspect ratio)를 갖는 판상 페로브스카이트 구조물을 제조하는 데 어려움이 있다.
- [6] 따라서, 위상화학 미세결정 전환(topochemical microcrystal conversion; TMC) 공정과 같이 플레이트와 같은 모포로지(morphology)를 갖는 전구체를 판상 페로브스카이트로 변환하는 공정이 이용되고 있다. 하지만, 상기 TMC 공정은 매우 복잡하고 장시간이 소요되는 문제가 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [7] 본 발명의 일 목적은 단순화된 공정들을 통하여 $(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)\text{NbO}_3$ 구조식을 갖는 판상 페로브스카이트 구조물의 제조 방법을 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

- [8] 본 발명은 상기의 목적을 달성하기 위한 것으로, $(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)\text{NbO}_3$ 구조식을 갖는 판상 페로브스카이트 구조물의 제조 방법에 있어서, $(1-y)\text{NaOH} \cdot y\text{KOH}$ (여기서, $0.35 \leq y \leq 0.90$ 임) 및 Nb_2O_5 를 출발 물질로 하여 수열 합성 공정을 통하여 $(\text{K}_{8-8x}\text{Na}_{8x})\text{Nb}_6\text{O}_{19} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 전구체(여기서, $0 < x < 1$ 임)를 형성한다. 이후, 상기 전구체에 대하여 어닐링 공정이 수행된다.

- [9] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 수열 합성 공정은 120 내지 160°C의 온도 범위에서 수행될 수 있다.
- [10] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 어닐링 공정은 450 내지 600°C의 온도 범위에서 6-12시간 동안 수행될 수 있다.
- [11] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 어닐링 공정 전, 상기 전구체에 대한 기화 공정을 통하여 상기 전구체로부터 물을 제거하는 공정이 추가적으로 수행될 수 있다. 여기서, 상기 기화 공정은 120 내지 170°C의 온도 범위에서 수행될 수 있다.

발명의 효과

- [12] 본 발명의 실시예들에 따르면, $(1-y)\text{NaOH} \cdot y\text{KOH}$ (여기서, $0.35 \leq y \leq 0.90$ 임) 및 Nb_2O_5 를 출발 물질로 하여 수열 합성 공정을 통하여 $(\text{K}_{8-8x}\text{Na}_{8x})\text{Nb}_6\text{O}_{19} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (KNNH) 전구체(여기서, $0 < x < 1$ 임)를 형성하고, 상기 전구체에 대하여 어닐링 공정을 통하여 $(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)\text{NbO}_3$ 구조식을 갖는 판상 페로브스카이트 구조물이 제조될 수 있다. 따라서, 기존의 위상화학 미세결정 전환(topo-chemical microcrystal conversion; TMC) 공정과 다르게, 단순한 공정을 통하여 용이하게 $(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)\text{NbO}_3$ (KNN) 구조식을 갖는 판상 페로브스카이트 구조물이 제조될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [13] 도 1은 합성예1에 따라 형성된 KNNH 전구체에 대한 XRD 패턴을 나타내는 그래프이다.
- [14] 도 2는 실시예1에 따라 제조된 KNN 판상 페로브스카이트 구조물에 대한 XRD 패턴을 나타내는 그래프이다.
- [15] 도 3은 합성예1에 따라 형성된 KNNH 전구체에 대한 주사 전자 현미경 사진들이다.
- [16] 도 4는 실시예1에 따라 형성된 KNN 판상 페로브스카이트 구조물에 대한 주사 전자 현미경 사진들이다.
- [17] 도 5 내지 도 8은 실시예1에 따라 형성된 KNN 판상 페로브스카이트 구조물에 대한 EDX 분석 그래프들이다.
- [18] 도 9는 실시예1 및 2와 비교예1 및 2에 따라 형성된 KNN 판상 페로브스카이트 구조물에 대한 주사 전자 현미경 사진들이다.
- [19] 도 10은 합성예1와 비교예1 및 3에 따라 형성된 KNNH와 KNN 전구체에 대한 XRD 패턴을 나타내는 그래프이다.
- [20] 도 11은 실시예1에 따라 형성된 KNN 판상 페로브스카이트 구조물에 대한 투과 전자 현미경 사진이다.
- [21] 도 12는 실시예1에 따라 형성된 KNN 판상 페로브스카이트 구조물에 대한 전자 산란 패턴을 나타낸 사진이다.
- [22] 도 13은 실시예1에 따라 형성된 KNN 판상 페로브스카이트 구조물에 대한 고성능 투과전자 현미경 사진이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [23] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명의 실시예들에 대해 상세히 설명한다. 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 본문에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 본 발명을 특정한 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 첨부된 도면에 있어서, 대상물들의 크기와 양은 본 발명의 명확성을 기하기 위하여 실제보다 확대 또는 축소하여 도시한 것이다.
- [24] 제1, 제2 등의 용어는 다양한 구성요소들을 설명하는데 사용될 수 있지만, 상기 구성요소들은 상기 용어들에 의해 한정되어서는 안 된다. 상기 용어들은 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다. 예를 들어, 본 발명의 권리 범위를 벗어나지 않으면서 제1 구성요소는 제2 구성요소로 명명될 수 있고, 유사하게 제2 구성요소도 제1 구성요소로 명명될 수 있다.
- [25] 본 출원에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 출원에서, "포함하다" 또는 "구비하다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 단계, 기능, 구성요소 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 다른 특징들이나 단계, 기능, 구성요소 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [26] 한편, 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥 상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.
- [27] 본 발명의 일 실시예에 따르면, $(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)\text{NbO}_3$ 구조식을 갖는 판상 페로브스카이트 구조물의 제조 방법에 있어서, $(1-y)\text{NaOH} \cdot y\text{KOH}$ (여기서, $0.35 \leq y \leq 0.90$ 임) 및 Nb_2O_5 를 출발 물질로 하여 수열 합성 공정을 통하여 $(\text{K}_{8-8x}\text{Na}_{8x})\text{Nb}_6\text{O}_{19} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 전구체(여기서, $0 < x < 1$ 임)를 형성할 수 있으며, 이후 상기 전구체에 대하여 어닐링 공정이 수행될 수 있다. 이로써, $(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)\text{NbO}_3$ 구조식을 갖는 판상 페로브스카이트 구조물이 용이하게 형성될 수 있다.

발명의 실시를 위한 형태

- [28] $(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)\text{NbO}_3$ 구조식을 갖는 판상 페로브스카이트 구조물의 제조 방법
- [29] 먼저, $(1-y)\text{NaOH} \cdot y\text{KOH}$ (여기서, $0.35 \leq y \leq 0.90$ 의 수) 및 Nb_2O_5 를 출발 물질로 하여 수열 합성 공정을 통하여 $(\text{K}_{8-8x}\text{Na}_{8x})\text{Nb}_6\text{O}_{19} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 전구체(여기서, $0 < x < 1$ 의 수임)를 합성한다. 상기 $(\text{K}_{8-8x}\text{Na}_{8x})\text{Nb}_6\text{O}_{19} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 전구체는 판상 구조를 가질 수

있다. 상기 $(K_{8-8x}Na_{8x})Nb_6O_{19} \cdot nH_2O$ 전구체는 상대적으로 낮은 표면 거칠기 및 상대적으로 높은 종횡비를 가질 수 있다.

[30] 상기 수열 합성 공정에 있어서, 120 내지 160°C의 온도 범위에서 용매로는 증류수가 이용될 수 있다.

[31] 이어서, 상기 전구체에 대하여 어닐링 공정이 수행되어 $(Na_{1-x}K_x)NbO_3$ 구조식을 갖는 판상 페로브스카이트 구조물이 제조된다.

[32] 상기 어닐링 공정은, 450 내지 700°C의 온도 범위에서 6-12시간 동안 수행될 수 있다. 이때 상기 판상 페로브스카이트 구조물은 거친 표면을 가질 수 있다.

[33] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 어닐링 공정 전, 상기 전구체에 대한 기화 공정을 통하여 상기 전구체로부터 물을 제거하는 공정이 추가적으로 수행될 수 있다. 여기서, 상기 기화 공정은 120 내지 150°C의 온도 범위에서 수행될 수 있다. 이로써, 상기 어닐링 공정 전에 기화 공정을 통하여 상기 전구체로부터 물이 제거된다. 따라서, 후속하는 어닐링 공정에서 상기 전구체로부터 물이 기화됨으로써 상기 판상 페로브스카이트 구조물의 표면 거칠기가 증가하는 것은 현상이 억제될 수 있다.

[34]

[35] 실시예

[36] 합성에 1: KNNH 전구체의 합성

[37] 수산화칼륨(KOH) 및 수산화나트륨(NaOH)와 니오븀 산화물(Nb_2O_5)을 출발 물질로 이용하였다. $(1-y)NaOH \cdot yKOH$ ($y=0.35, 0.5, 0.8$ 또는 0.9) 14 mol 용액이 증류수(40ml)에 희석되고 니오븀 산화물(Nb_2O_5)이 0.002 mol이 첨가하여 혼합물을 형성하였다. 이후 상기 혼합물이 2시간 동안 저온 후 용기에 담았다. 이후, 상기 혼합물을 멸균 살균기(autoclave) 내에서 약 8시간 동안 160°C의 온도 하에서 가열하였다. 이후, 필터링 공정 및 세정/건조 공정을 통하여 $(K_{8-8x}Na_{8x})Nb_6O_{19} \cdot nH_2O$ 전구체(여기서, $0 < x < 1$ 의 수) (KNNH 전구체)를 형성하였다.

[38]

[39] 실시예 1: KNN 판상 페로브스카이트 구조물의 제조

[40] 상기 합성예1에서 형성된 KNNH 전구체에 대하여 약 6시간 동안 500°C의 온도에서 어닐링 공정을 수행하여 KNN 판상 페로브스카이트 구조물을 제조하였다.

[41]

[42] 실시예 2: KNN 판상 페로브스카이트 구조물의 제조

[43] 상기 합성예1에서 형성된 KNNH 전구체에 대하여 약 12시간 동안 120°C의 온도에서 기화 공정을 수행하여 KNNH 전구체로부터 물을 제거하였다. 이후, 물이 제거된 전구체에 대하여 약 6시간 동안 500°C의 온도에서 어닐링 공정을 수행하여 KNN 판상 페로브스카이트 구조물을 제조하였다.

[44]

[45] 비교예 1: KNN 판상 페로브스카이트 구조물의 제조

- [46] 상기 합성예1에서 형성된 KNNH 전구체에 대하여 약 6시간 동안 600°C의 온도에서 어닐링 공정을 수행하여 KNN 판상 페로브스카이트 구조물을 제조하였다.
- [47]
- [48] 비교예 2: KNN 판상 페로브스카이트 구조물의 제조
- [49] 상기 합성예1에서 형성된 KNNH 전구체에 대하여 약 6시간 동안 700°C의 온도에서 어닐링 공정을 수행하여 KNN 판상 페로브스카이트 구조물을 제조하였다.
- [50]
- [51] 비교예 3: KNN 판상 페로브스카이트 구조물의 제조
- [52] 상기 합성예1에서 형성된 KNNH 전구체에 대하여 약 6시간 동안 200°C부터 400°C의 온도에서 어닐링 공정을 수행하여 구조물을 제조하였다
- [53]
- [54] KNN 판상 페로브스카이트 구조물의 평가
- [55] 합성예1 및 실시예1과 2에 따라 제조된 시편의 구조 특성을 확인하기 위하여 XRD(X-ray Diffraction) 장치가 이용되었다. 실시예1과 2에 따라 제조된 KNN 판상 페로브스카이트 구조물의 조성에 대하여 EDX(에너지-분산 X-ray 스펙트로스코프(energy-dispersive X-ray spectroscopy) 장치가 이용되었다. 합성예1 및 실시예1과 2에 따라 제조된 시편의 모폴로지(morphology)를 확인하기 위하여 스캔 전자 현미경(Scanning Electron Microscope) 장비가 이용되었다. 또한, 실시예1과 2에 따라 제조된 KNN 판상 페로브스카이트 구조물의 성장 방향을 확인하기 위하여 필드-방출 투과 전자 현미경(field-emission transmission electron spectroscopy; FE-TEM)이 이용되었다.
- [56] 도 1은 합성예1에 따라 형성된 KNNH 전구체에 대한 XRD 패턴을 나타내는 그래프이다. 여기서, 각 그래프는 그 출발물질인 $(1-y)\text{NaOH} \cdot y\text{KOH}$ 에 따라 (a) $y=0.0$, (b) $y=0.35$, (c) $y=0.50$, (d) $y=0.80$, (e) $y=0.90$ 및 (f) $y=1.0$ 임을 의미한다.
- [57] 도 1을 참조하면, $(1-y)\text{NaOH} \cdot y\text{KOH}$ (여기서, $0 \leq y \leq 1$ 의 수) 및 Nb_2O_5 를 출발 물질로 하여 수열 합성 공정을 통하여 y 값에 따라 합성된 합성물질에 대한 XRD 패턴을 나타낸다. 상기 수열 합성 공정은 8시간 동안 160°C의 온도에서 수행되었다.
- [58] 여기서 $y \leq 0.1$ 일 경우(a), $\text{NaNbO}_3(\text{NN})$, $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6\text{H}_2\text{O}(\text{SOMS})$ 및 $\text{Na}_8\text{Nb}_6\text{O}_{19} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ 상들이 각각 확인되었다. 상기 $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6\text{H}_2\text{O}(\text{SOMS})$ 및 $\text{Na}_8\text{Nb}_6\text{O}_{19} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ 상들은 과도기적인 상으로서, 고온에서 열처리되어 $\text{NaNbO}_3(\text{NN})$ 상으로 전환된다.
- [59] 특히, $0.35 \leq y \leq 0.90$ 의 범위(b 내지 e)에서 저온 판상 $(\text{K}_{8-8x}\text{Na}_{8x})\text{Nb}_6\text{O}_{19} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (여기서, $0 < x < 1$ 의 수, KNNH) 전구체가 형성되며, 약 450-700°C의 온도 범위에서 $(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)\text{NbO}_3$ 상으로 변환될 수 있다.
- [60] 한편, $y=1$ 일 경우(f), NaOH를 제외한 KOH 만이 이용될 경우, $\text{KNbO}_3(\text{KN})$ 상이

형성됨을 확인할 수 있다.

- [61] 도 2는 실시예1에 따라 제조된 KNN 판상 페로브스카이트 구조물에 대한 XRD 패턴을 나타내는 그래프이다. 여기서, 각 그래프는 그 출발물질인 $(1-y)\text{NaOH}-y\text{KOH}$ 에 따라 (a) $y=0.0$, (b) $y=0.35$, (c) $y=0.50$, (d) $y=0.80$, (e) $y=0.90$ 및 (f) $y=1.0$ 임을 의미한다.
- [62] 도 2를 참조하면, 합성예1에서 형성된 $\text{K}_{8-8x}\text{Na}_{8x}\text{Nb}_6\text{O}_{19}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ 전구체(여기서, $0 < x < 1$ 의 수, KNNH)에 대하여 어닐링 공정이 수행되어 KNN 판상 페로브스카이트 구조물을 제조하였다. 이때 상기 어닐링 공정은 6시간 동안 500°C 의 온도에서 수행되었다.
- [63] 도 2를 참조하면, $y=0$ 일 경우(a), 상기 $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6\text{H}_2\text{O}(\text{SOMS})$ 및 $\text{Na}_8\text{Nb}_6\text{O}_{19}\cdot 13\text{H}_2\text{O}$ 상들은 상기 어닐링 공정을 통하여 $\text{NaNbO}_3(\text{NN})$ 상으로 전환됨을 확인할 수 있다. 한편, $0.35 \leq y \leq 0.90$ 의 범위에서(b 내지 e), KNNH 상들은 이 대부분을 차지한다. 상기 KNNH 상은 $(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)\text{NbO}_3(\text{NKN})$ 상으로 변환됨을 확인할 수 있다. 또한, $y=1$ 일 경우(f), $\text{KNbO}_3(\text{KN})$ 상이 형성됨을 확인할 수 있다.
- [64] 도 3은 합성예1에 따라 형성된 KNNH 전구체에 대한 주사 전자 현미경 사진들이다. 여기서, (a) $y=0.35$, (b) $y=0.50$, (c) $y=0.80$ 및 (d) $y=0.90$ 임을 의미한다.
- [65] 도 3을 참조하면, 합성예1에 따라 형성된 $(\text{K}_{8-8x}\text{Na}_{8x})\text{Nb}_6\text{O}_{19}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ (KNNH) 전구체(여기서, $0 < x < 1$ 의 수) 입자들은 모두 평탄한 표면을 가지며 플레이트 형상을 가짐을 확인할 수 있다. 특히, $y \leq 0.5$ 일 경우, KNNH 전구체는 0.2 내지 $0.3 \mu\text{m}$ 의 두께로 약 $1.5 \mu\text{m}$ 의 길이를 가질 수 있다((a) 및 (b) 참조). 한편, $0.8 \leq y \leq 0.9$ 일 경우, KNNH 전구체는 0.1 내지 $0.25 \mu\text{m}$ 의 두께로 약 $2.5 \mu\text{m}$ 의 길이를 가질 수 있다((c) 및 (d) 참조)
- [66] 도 4는 실시예1에 따라 형성된 KNN 판상 페로브스카이트 구조물에 대한 주사 전자 현미경 사진들이다. 여기서, (a) $y=0.35$, (b) $y=0.50$, (c) $y=0.80$ 및 (d) $y=0.90$ 임을 의미한다.
- [67] 도 4를 참조하면, 합성예1에서 형성된 $\text{K}_{8-8x}\text{Na}_{8x}\text{Nb}_6\text{O}_{19}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ 전구체(여기서, $0 < x < 1$ 의 수, KNNH)에 대하여 어닐링 공정이 수행되어 KNN 판상 페로브스카이트 구조물을 제조하였다. 이때 상기 어닐링 공정은 6시간 동안 500°C 의 온도에서 수행되었다.
- [68] 도 4를 참조하면, $0.35 \leq y \leq 0.90$ 의 범위에서, $(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)\text{NbO}_3(\text{NKN})$ 상이 판상을 가짐을 확인할 수 있다. 한편, 판상을 갖는 $(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)\text{NbO}_3(\text{NKN})$ 상이 거친 표면을 가짐을 확인할 수 있다.
- [69] 도 5 내지 도 8은 실시예1에 따라 형성된 KNN 판상 페로브스카이트 구조물에 대한 EDX 분석 그래프들이다. 여기서, (a) $y=0.35$, (b) $y=0.50$, (c) $y=0.80$ 및 (d) $y=0.90$ 임을 의미한다.
- [70] 도 5 내지 도 8을 참조하면, 도 4의 판상 구조물에 대한 조성을 확인하기 위하여 EDX 분석이 이용되었다.
- [71] $y \leq 0.5$ 일 경우, 상기 판상 구조물은 $(\text{Na}_{0.4}\text{K}_{0.6})\text{NbO}_3$ 과 유사한 구성을 가진다.

한편, $y=0.8$ 및 $y=0.9$ 일 경우 K이 풍부한 NKN(K-rich NKN) 판상 구조물이 형성됨을 확인할 수 있다.

- [72] 도 9는 실시예1 및 2와 비교예1 및 2에 따라 형성된 KNN 판상 페로브스카이트 구조물에 대한 주사 전자 현미경 사진들이다.
- [73] 도 9를 참조하면, 상기 어닐링 공정이 600°C 온도에서 6시간 수행된 경우(a)(실시예1), 700°C 온도에서 6시간 수행된 경우(b)(비교예1), 500°C 온도에서 12시간 수행된 경우(c)(비교예2)에 해당하며, 150°C 온도에서 12시간 기화 공정이 수행된 후, 상기 어닐링 공정이 600°C 온도에서 6시간 수행된 경우(실시예2)에 형성된 NN 판상 페로브스카이트 구조물들 각각의 사진이 도시되어 있다.
- [74] 비교예1 및 비교예2(b 및 c 참조)에서는 판상에서 벗어난 페로브스카이트 구조물이 형성됨을 확인할 수 있다.
- [75] 한편, 실시예1(a)의 경우, 거친 표면을 갖는 $(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)\text{NbO}_3$ (NKN) 판상이 서로 응집됨을 확인할 수 있다. 반면에, 어닐링 공정 전 기화 공정이 추가적으로 수행됨으로써, 상기 기화 공정 중 $(\text{K}_{8-8x}\text{Na}_{8x})\text{Nb}_6\text{O}_{19}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ 전구체로부터 물(H_2O)이 제거된다. 따라서, 후속하는 어닐링 공정 중 물(H_2O)이 함께 제거됨으로써 상기 어닐링 공정에서 물 기화 시에 발생하는 KNN 판상 페로브스카이트 구조물의 거친 표면 문제가 억제될 수 있다.
- [76] 도 10은 합성예1와 비교예1 및 3에 따라 형성된 KNNH와 KNN 전구체에 대한 XRD 패턴을 나타내는 그래프이다. 여기서, 각 그래프는 그 출발물질인 $0.5\text{NaOH}\text{-}0.5\text{KOH}$ 에 대해 어닐링 공정을 수행된 온도에 따라 (a) 200°C , (b) 300°C , (c) 400°C , (d) 600°C 임을 의미한다.
- [77] 도 10을 참조하면, 합성예1에서 형성된 $\text{K}_{8-8x}\text{Na}_{8x})\text{Nb}_6\text{O}_{19}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ 전구체(여기서, $0 < x < 1$ 의 수, KNNH)에 대하여 어닐링 공정이 수행되어 KNN 판상 페로브스카이트 구조물을 제조하였다. 이때 상기 어닐링 공정은 6시간 동안 500°C 이상의 온도에서 수행되어야 한다.
- [78] 도 11은 실시예1에 따라 형성된 KNN 판상 페로브스카이트 구조물에 대한 투과 전자 현미경 사진이다. 도 12는 실시예1에 따라 형성된 KNN 판상 페로브스카이트 구조물에 대한 전자 산란 패턴을 나타낸 사진이다. 도 13은 실시예1에 따라 형성된 KNN 판상 페로브스카이트 구조물에 대한 고성능 투과전자 현미경 사진이다.
- [79] 도 11 내지 도 13에 이용된 KNN 판상 페로브스카이트 구조물은 $y=0.9$ 일 경우에 해당한다.
- [80] 도 11 및 도 12를 참조하면, 전자 산란 패턴의 결정축(zone axis)은 $[10\text{-}1]$ 방향이며, 이는 KNN 판상 페로브스카이트 구조물의 표면 방향 또한 $[10\text{-}1]$ 방향임을 나타낸다.
- [81] 한편, 도 13을 참조하면, 삽입된 숫자들은 본 이미지로부터 푸리에 변환을 통하여 얻어진다. (111) 면 및 (101) 면 각각의 격자 패턴이 확인된다. 또한,

FFT(Fast Fourier Transform) 패턴은 결정띠 축(zone axis)으로 [10-1] 방향이며, KNN 판상 페로브스카이트 구조물의 표면 방향이 [10-1] 방향임을 확인할 수 있다.

산업상 이용가능성

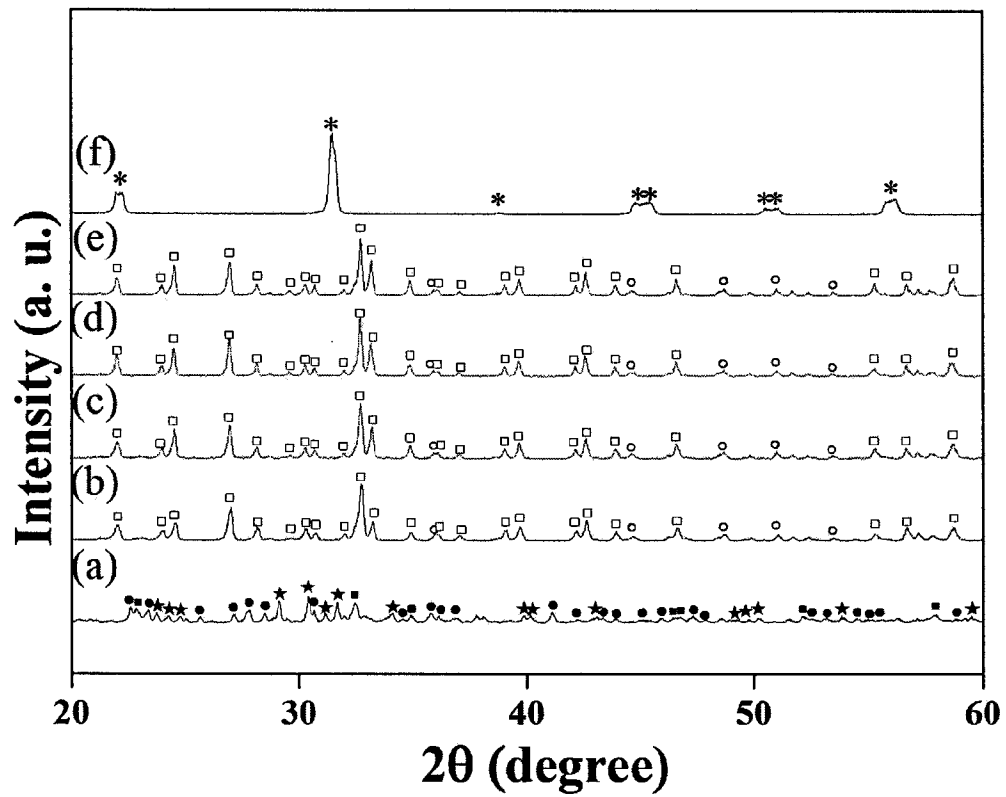
- [82] 본 발명에 따른 판상 페로브스카이트 구조물의 제조 방법을 이용하여, 미세 진동에너지를 전기에너지로 변환하는 나노 제너레이터 또는 햅틱 소자등에 적용될 수 있다. 나아가, 판상 페로브스카이트 구조물의 제조 방법으로 제조된 판상 페로브스카이트 구조물을 시드물질로 이용하여 압전 소자의 제조에 응용될 수 있다.
- [83] 상기에서는 본 발명의 바람직한 실시예를 참조하여 설명하였지만, 해당 기술 분야의 숙련된 당업자는 하기의 특허 청구 범위에 기재된 본 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.

청구범위

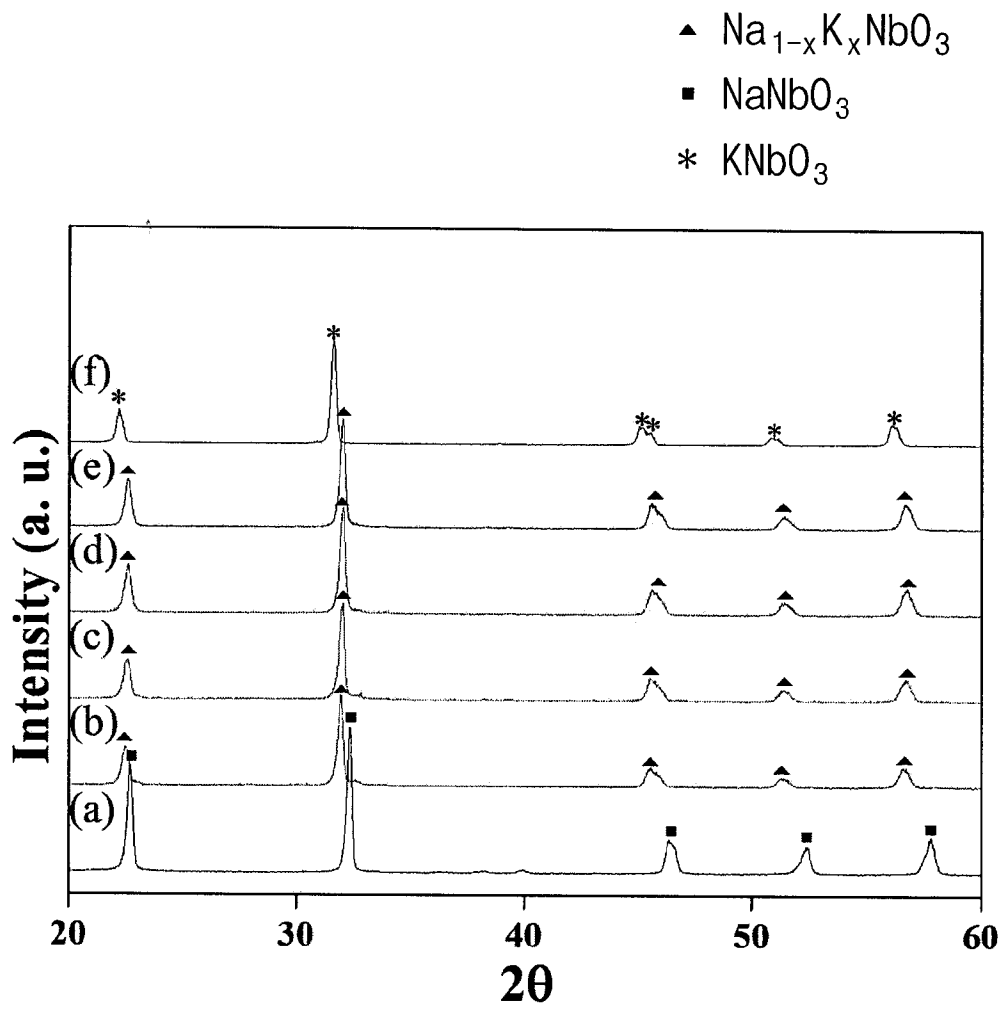
- [청구항 1] $(1-y)\text{NaOH}-y\text{KOH}$ (여기서, $0.35 \leq y \leq 0.90$ 임) 및 Nb_2O_5 를 출발 물질로 하여 수열 합성 공정을 통하여 $(\text{K}_{8-8x}\text{Na}_{8x})\text{Nb}_6\text{O}_{19} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 전구체(여기서, $0 < x < 1$ 임)를 형성하는 단계; 및
상기 전구체에 대하여 어닐링 공정을 수행하는 단계를 포함하는 $(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)\text{NbO}_3$ 구조식을 갖는 판상 페로브스카이트 구조물의 제조 방법.
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 수열 합성 공정은 120 내지 170°C의 온도 범위에서 수행되는 것을 특징으로 하는 판상 페로브스카이트 구조물의 제조 방법.
- [청구항 3] 제1항에 있어서, 상기 어닐링 공정은 450 내지 700°C의 온도 범위에서 6-12시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 판상 페로브스카이트 구조물의 제조 방법.
- [청구항 4] 제1항에 있어서, 상기 어닐링 공정 전, 상기 전구체에 대한 기화 공정을 통하여 상기 전구체로부터 물을 제거하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 판상 페로브스카이트 구조물의 제조 방법.
- [청구항 5] 제4항에 있어서, 상기 기화 공정은 120 내지 150°C의 온도 범위에서 수행되는 것을 특징으로 하는 판상 페로브스카이트 구조물의 제조 방법.

[도1]

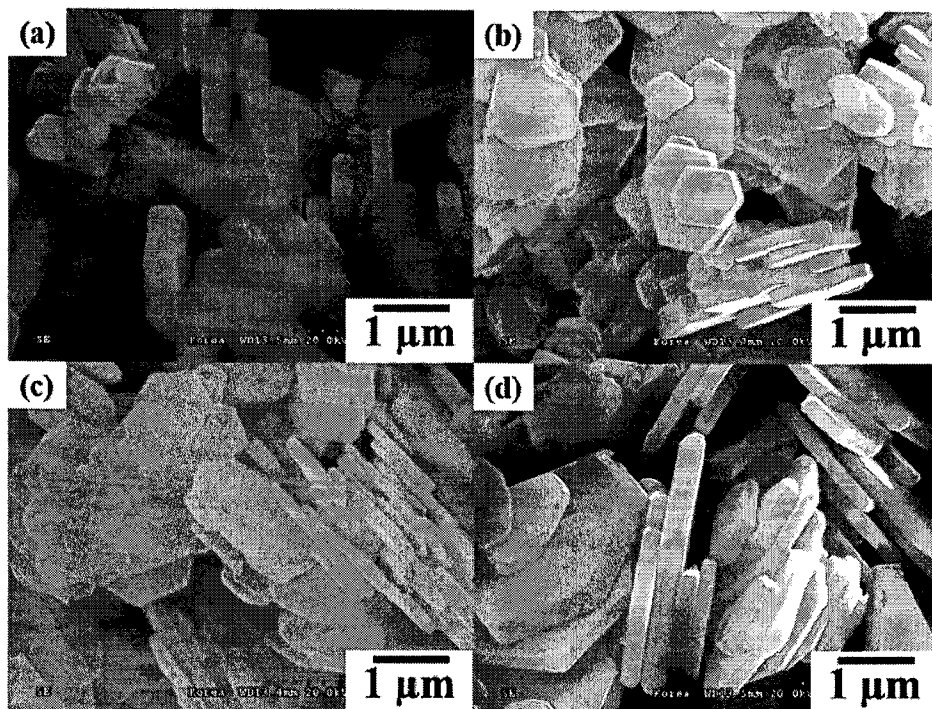
- NaNbO_3 or thorhombic ★ $\text{SOMS}(\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6\text{H}_2\text{O})$
- Nb_2O_5 • $\text{Na}_8\text{Nb}_6\text{O}_{19}13\text{H}_2\text{O}$
- * KNbO_3 □ $(\text{K}_{8-8x}\text{Na}_{8x})\text{Nb}_6\text{O}_{19}n\text{H}_2\text{O}$



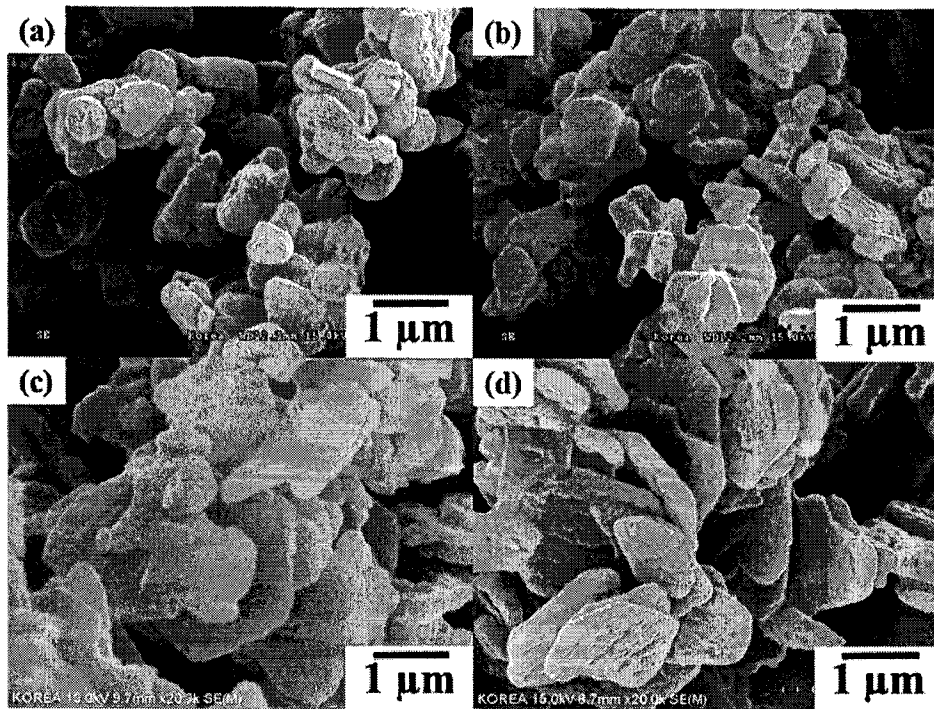
[도2]



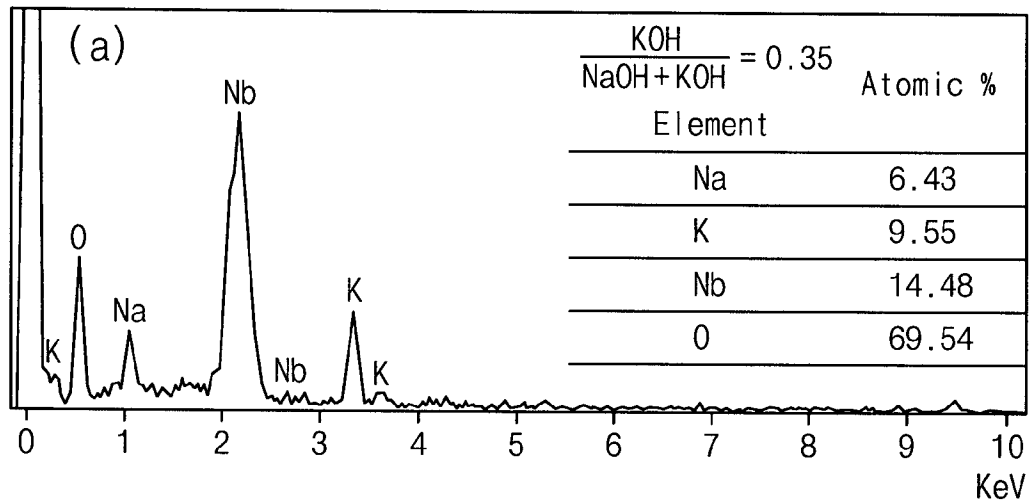
[도3]



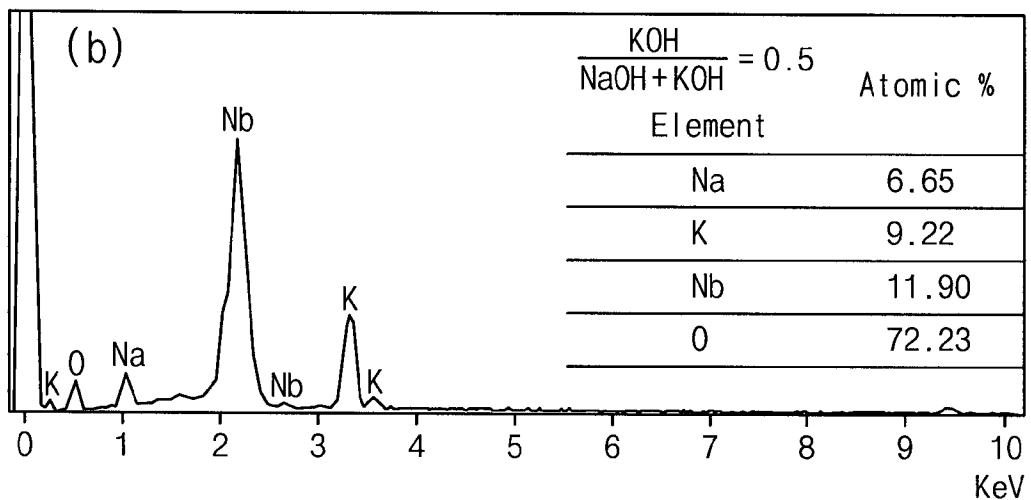
[도4]



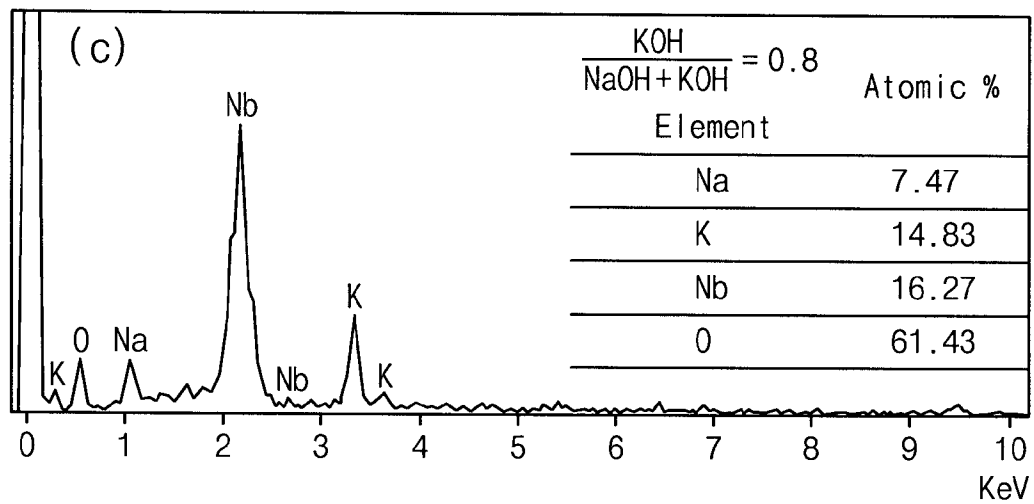
[도5]



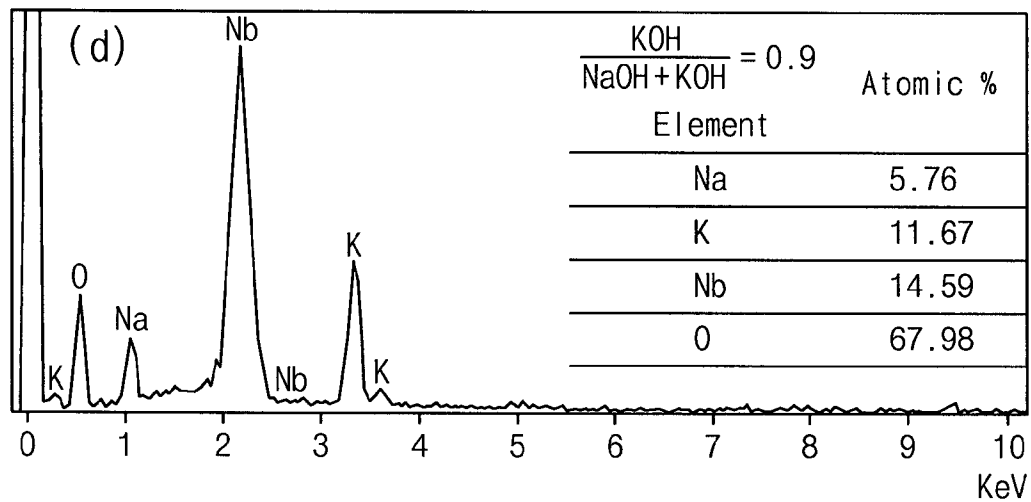
[도6]



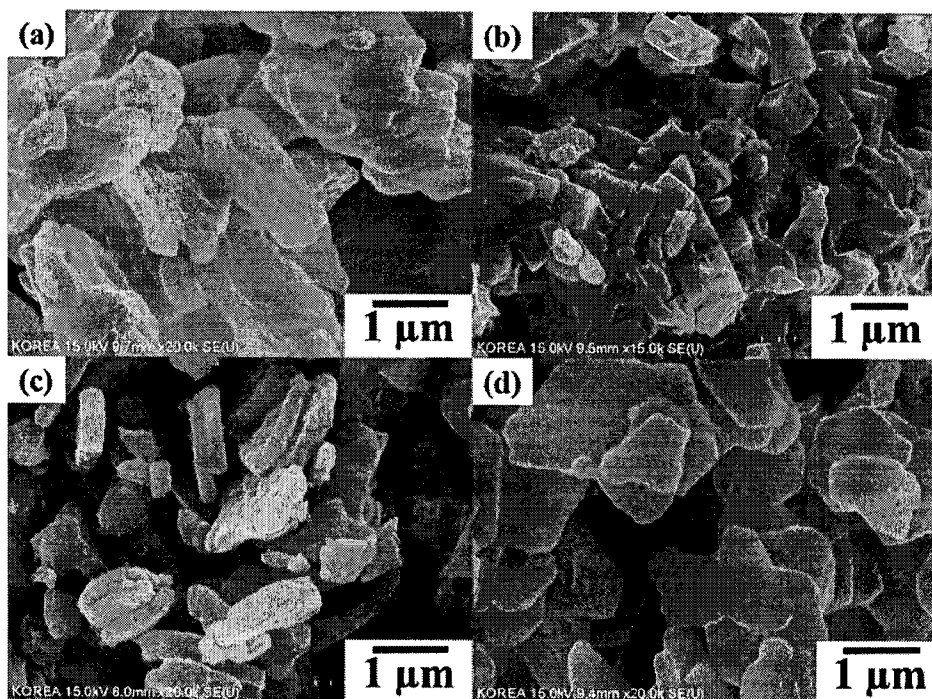
[도7]



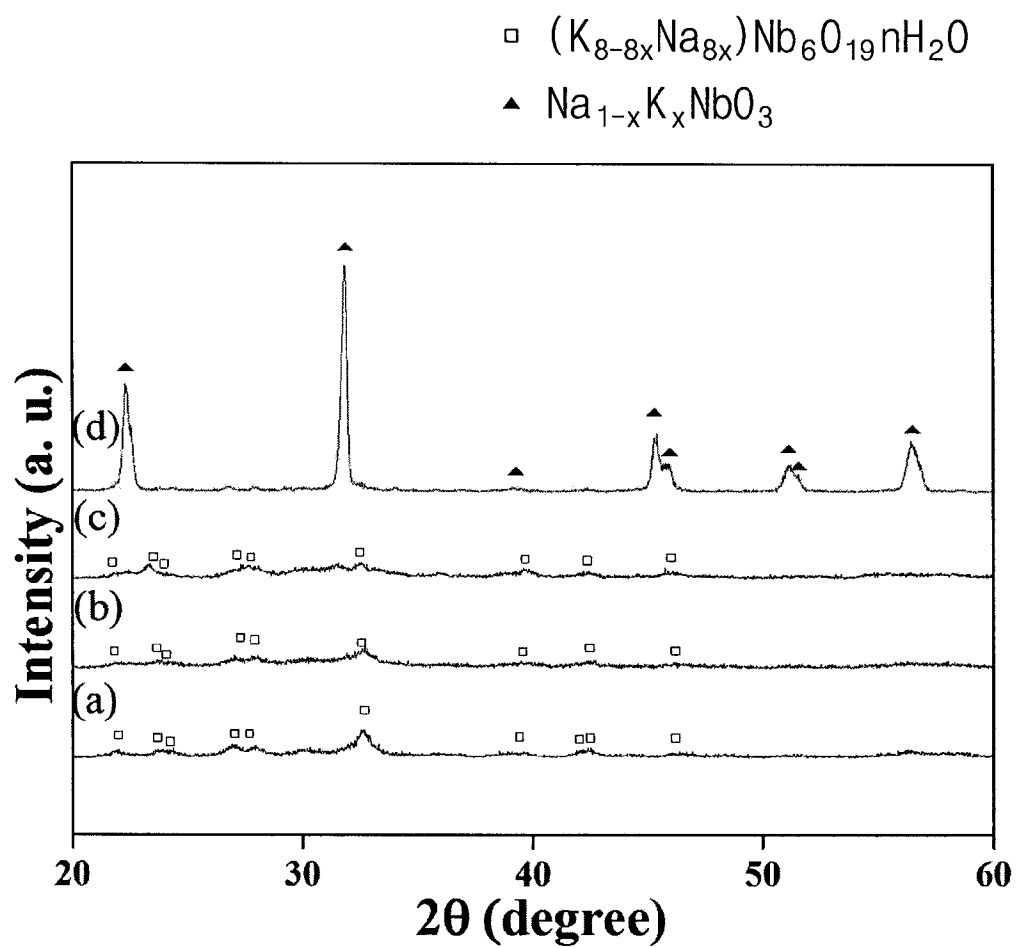
[도8]



[도9]



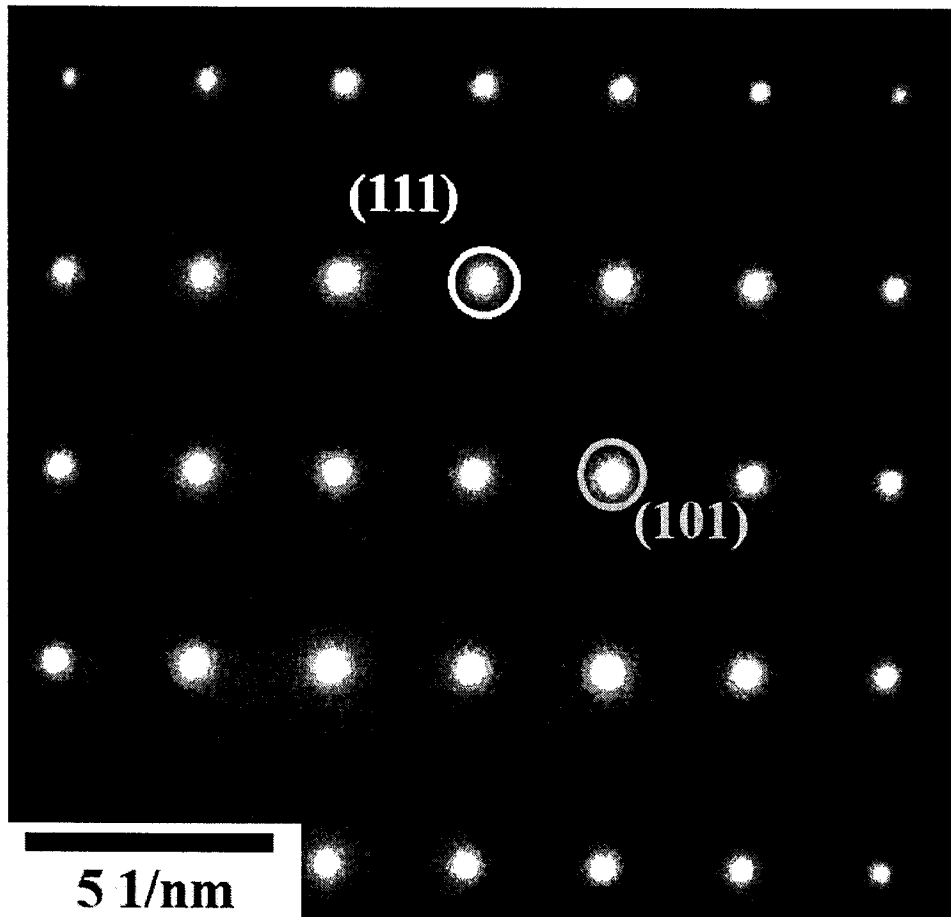
[도10]



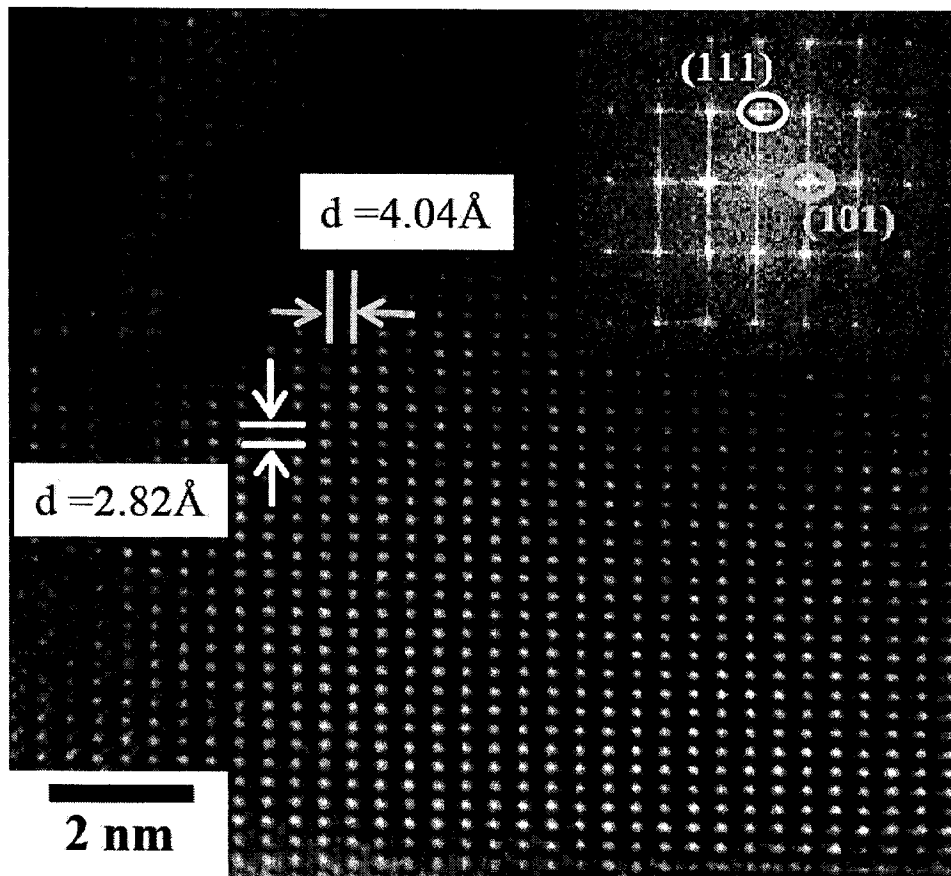
[도11]



[도12]



[도13]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2016/003377**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****C01G 33/00(2006.01)i, C01G 23/04(2006.01)i***

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C01G 33/00; H01L 41/187; C04B 35/626; C01G 23/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: sodium hydroxide, potassium hydroxide, niobium oxide, hydrothermal synthesis, (K8-8xNa8x)Nb6O19 • Nh2o, precursor, annealing, (Na1-xKx)NbO3, plate, perovskite

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2012-188300 A (TOYAMA PREFECTURE et al.) 04 October 2012 See paragraphs [0026], [0048]-[0052]; and claims 1-6.	1-5
A	JP 2011-132118 A (TOYAMA PREFECTURE et al.) 07 July 2011 See abstract; and claims 1-3.	1-5
A	JP 2012-232862 A (TOYAMA PREFECTURE et al.) 29 November 2012 See abstract; and claims 1-6.	1-5
A	JP 2014-012612 A (HITACHI METALS, LTD. et al.) 23 January 2014 See abstract; and claims 1-4.	1-5
A	YANG, Ji - Lan et al., "Synthesis of Sodium-potassium Niobate (K, Na) NbO3 Lead-free Piezoelectric Powders using Solvothermal and Hydrothermal Processing," 2010, Symposium on Piezoelectricity, Acoustic Waves, and Device Applications (SPAWDA 2010), pages 249-253 See abstract; page 250; and figure 5.	1-5



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 JUNE 2016 (29.06.2016)

Date of mailing of the international search report

01 JULY 2016 (01.07.2016)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2016/003377

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
JP 2012-188300 A	04/10/2012	JP 5746524 B2	08/07/2015
JP 2011-132118 A	07/07/2011	CN 102753482 A	24/10/2012
		EP 2505557 A1	03/10/2012
		JP 5827002 B2	02/12/2015
		US 2012-0328878 A1	27/12/2012
		US 9090512 B2	28/07/2015
		WO 2011-065367 A1	03/06/2011
JP 2012-232862 A	29/11/2012	JP 5756333 B2	29/07/2015
JP 2014-012612 A	23/01/2014	NONE	

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C01G 33/00(2006.01)i, C01G 23/04(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C01G 33/00; H01L 41/187; C04B 35/626; C01G 23/04

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 수산화나트륨, 수산화칼륨, 산화니오븀, 수열합성, (K8-8xNa8x)Nb6O19 · nH2O, 전구체, 어닐링, (Na1-xKx)NbO3, 판상, 페로브스카이트

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	JP 2012-188300 A (TOYAMA PREFECTURE 등) 2012.10.04 단락 [0026], [0048]-[0052]; 및 청구항 1-6 참조.	1-5
A	JP 2011-132118 A (TOYAMA PREFECTURE 등) 2011.07.07 요약; 및 청구항 1-3 참조.	1-5
A	JP 2012-232862 A (TOYAMA PREFECTURE 등) 2012.11.29 요약; 및 청구항 1-6 참조.	1-5
A	JP 2014-012612 A (HITACHI METALS, LTD. 등) 2014.01.23 요약; 및 청구항 1-4 참조.	1-5
A	YANG, JI-LAN 등, "Synthesis of sodium-potassium niobate (K, Na) NbO3 lead-free piezoelectric powders using solvothermal and hydrothermal processing," 2010, Symposium on Piezoelectricity, Acoustic Waves, and Device Applications (SPAWDA 2010), 페이지 249-253 요약; 페이지 250; 및 도면 5 참조.	1-5

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2016년 06월 29일 (29.06.2016)

국제조사보고서 발송일

2016년 07월 01일 (01.07.2016)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



대한민국 특허청

(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,

4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

조한솔

전화번호 +82-42-481-5580



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 2012-188300 A	2012/10/04	JP 5746524 B2	2015/07/08
JP 2011-132118 A	2011/07/07	CN 102753482 A	2012/10/24
		EP 2505557 A1	2012/10/03
		JP 5827002 B2	2015/12/02
		US 2012-0328878 A1	2012/12/27
		US 9090512 B2	2015/07/28
		WO 2011-065367 A1	2011/06/03
JP 2012-232862 A	2012/11/29	JP 5756333 B2	2015/07/29
JP 2014-012612 A	2014/01/23	없음	