(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0100697
(43) 공개일자 2012년09월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01G 25/00 (2006.01) *C04B 35/49* (2006.01)
C01B 25/32 (2006.01) *C23C 24/00* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2011-0130294
(22) 출원일자 2011년12월07일
심사청구일자 2011년12월07일
(30) 우선권주장
1020110005094 2011년01월18일 대한민국(KR)

(71) 출원인
한국기계연구원
대전광역시 유성구 가정북로 156 (장동)
(72) 발명자
박동수
경상남도 창원시 성산구 남양동 우성 APT 107동 902호
김종우
경상남도 창원시 가음정동 재료연구소 아파트 406호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
이원희

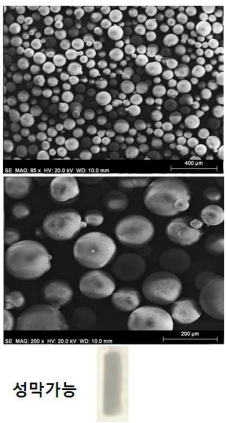
전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 **상온진공과립분사 공정을 위한 취성재료 과립 및 이를 이용한 코팅층의 형성방법**

(57) 요 약

본 발명은 상온진공과립분사 공정을 위한 취성재료 과립 및 이를 이용한 코팅층의 형성방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 0.1 내지 6 ㎛ 크기의 미립자 분말이 과립화되어 상온진공과립분사 공정을 통해 코팅층을 형성할 수 있는 것을 특징으로 하는 취성재료 과립 및 이를 이용한 코팅층의 형성방법을 제공한다. 본 발명에 따른 취성재료 과립은 상온진공과립분사 공정을 통해 과립을 공급하며 연속적으로 코팅공정을 수행할 수 있고, 노즐을 통해 분사되는 과립의 질량이 상대적으로 큼에 따라 높은 운동에너지를 나타내어 낮은 가스 유량에서도 코팅층을 제조할 수 있으며, 성막 속도를 증가시킬 수 있어 세라믹 코팅층 제조에 유용하게 사용할 수 있다. 또한, 본 발명에 따른 코팅층 형성방법을 통해 10% 이하의 기공율을 나타내며, 균열이나 거대 기공 또는 층상구조와 같은 불균일성이 없는 균일한 미세구조를 가진 코팅층을 제조할 수 있다.

대 표 도 - 도7



(72) 발명자

류정호

경상남도 창원시 성주동 프리빌리지 APT 111동 501호

윤운하

경상남도 창원시 성주동 푸르지오아파트 107동 302호

최종진

부산광역시 해운대구 우동 1436-1 더샾아델리스 APT 101동 2701호

한병동

경상남도 창원시 성산구 삼정자로 79, 116동 702호 (성주동, 유니온빌리지)

특허청구의 범위

청구항 1

0.1 내지 6 ㎛ 크기의 미립자 분말이 과립화되어 상온진공과립분사 공정을 통해 코팅층을 형성할 수 있는 것을 특징으로 하는 취성재료 과립.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 취성재료 과립은 평균직경이 5~500 ㎛이고, 압축강도가 0.05~20 MPa를 나타내는 것을 특징으로 하는 취성재료 과립.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 미립자는 수산화인회석, 인산칼슘, 바이오 글래스, $Pb(Zr,Ti)O_3$(PZT), 알루미나, 이산화티탄, 지르코니아(ZrO_2), 이트리아(Y_2O_3), 이트리아-지르코니아(YSZ, Yttria stabilized Zirconia), 디스프로시아(Dy_2O_3), 가돌리니아(Gd_2O_3), 세리아(CeO_2), 가돌리니아-세리아(GDC, Gadolinia doped Ceria), 마그네시아(MgO), 티탄산 바륨($BaTiO_3$), 니켈 망가네이트($NiMn_2O_4$), 포타슘 소듐 니오베이트($KNaNbO_3$), 비스무스 포타슘 티타네이트($BiKTiO_3$), 비스무스 소듐 티타네이트($BiNaTiO_3$), $CoFe_2O_4$, $NiFe_2O_4$, $BaFe_2O_4$, $NiZnFe_2O_4$, $ZnFe_2O_4$, $Mn_xCo_{3-x}O_4$(여기서, x는 3 이하의 양의 실수), 비스무스 페라이트($BiFeO_3$), 비스무스 징크 니오베이트($Bi_{1.5}Zn_1Nb_{1.5}O_7$), 인산리튬알루미늄티타늄 글래스 세라믹, Li-La-Zr-O계 Garnet 산화물, Li-La-Ti-O계 Perovskite 산화물, La-Ni-O계 산화물, 인산리튬철, 리튬-코발트 산화물, Li-Mn-O계 Spinel 산화물(리튬망간산화물), 인산리튬알루미늄갈륨 산화물, 산화텅스텐, 산화주석, 니켈산란타늄, 란타늄-스트론튬-망간 산화물, 란타늄-스트론튬-철-코발트 산화물, 실리케이트계 형광체, SiAlON계 형광체, 질화알루미늄, 질화규소, 질화티탄, AlON, 탄화규소, 탄화티탄, 탄화텅스텐, 붕화마그네슘, 붕화티탄, 금속산화물과 금속질화물혼합체, 금속산화물과 금속탄화물혼합체, 세라믹과 고분자의 혼합체, 세라믹과 금속의 혼합체, 니켈, 동, 규소로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는 취성재료 과립.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 취성재료 과립은 0.1 내지 10 ㎛크기의 매크로포어를 포함하는 것을 특징으로 하는 취성재료 과립.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 취성재료 과립은 항생제를 포함하는 약물 또는 성장인자 단백질을 포함하는 것을 특징으로 하는 취성재료 과립.

청구항 6

제1항의 취성재료 과립을 혼합용기에 장입하고, 진공분위기의 챔버내에 기재를 구비시키는 재료준비단계(단계 1);

상기 단계 1의 혼합용기 내부에 운반가스를 공급하여 취성재료 과립과 운반가스를 혼합하는 가스공급단계(단계 2); 및

상기 단계 2의 혼합용기 내부에서 혼합된 운반가스 및 취성재료 과립을 노즐로 이송시킨 후, 노즐을 통해 상기 단계 1의 기판에 분사하는 과립분사단계(단계 3)를 포함하는 취성재료 코팅층의 형성방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 단계 1의 취성재료 과립은

0.1 내지 6 ㎛ 크기의 취성재료 미립자 분말과 용매를 혼합한 후 결합제를 첨가하여 슬러리를 제조하는 단계(단계 a); 및

상기 단계 a에서 제조된 슬러리를 과립화하는 단계(단계 b)를 포함하는 공정을 통해 제조되는 것을 특징으로 하는 취성재료 코팅층의 형성방법.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 단계 a의 결합제는 폴리비닐알콜(PVA), 폴리아크릴산(PAA), 2-옥탄올(2-octanol), 폴리비닐 부티랄(PVB) 및 폴리에텔렌글리콜(PEG)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 유기물인 것을 특징으로 하는 취성재료 코팅층의 형성방법.

청구항 9

제7항에 있어서, 상기 단계 b의 과립화 후, 취성재료 과립에 존재하는 유기물을 제거하기 위하여 열처리를 수행하는 것을 특징으로 하는 취성재료 코팅층의 형성방법.

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 열처리는 200~1500 ℃ 범위에서 1~24시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 취성재료 코팅층의 형성방법.

청구항 11

제6항에 있어서, 상기 단계 1의 취성재료 과립은

0.1 내지 6 ㎛ 크기의 취성재료 미립자 분말, 고분자물질 및 용매를 혼합한 후 결합제를 첨가하여 슬러리를 제조하는 단계(단계 a);

상기 단계 a에서 제조된 슬러리를 과립화하는 단계(단계 b); 및

상기 단계 b에서 과립화된 과립을 열처리하여 과립 내의 고분자물질을 제거하는 단계(단계 c)를 포함하는 공정을 통해 제조되는 것을 특징으로 하는 취성재료 코팅층의 형성방법.

청구항 12

제11항에 있어서, 상기 단계 a의 고분자 물질은 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리이미드, 폴리에틸렌, 폴리스티렌, 폴리메틸 메타크릴레이트, 폴리테트라 플루오로에틸렌 및 전분으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상의 고분자인 것을 특징으로 하는 취성재료 과립의 제조방법.

청구항 13

제6항에 있어서, 상기 코팅층 형성방법은 단계 1의 취성재료 과립을 5 내지 500 ㎛ 크기의 상태로 단계 3의 기

판에 분사하여 수행되는 것을 특징으로 하는 취성재료 코팅층의 형성방법.

청구항 14

제6항에 있어서, 상기 단계 1의 취성재료 과립은 0.1 내지 10 ㎛크기의 매크로포어를 포함하는 것을 특징으로 하는 취성재료 과립.

청구항 15

제6항에 있어서, 상기 단계 1의 취성재료 과립은 항생제를 포함하는 약물 또는 성장인자 단백질을 포함하는 것을 특징으로 하는 취성재료 코팅층의 형성방법.

청구항 16

제6항에 있어서, 상기 단계 3의 운반가스 유량은 노즐 슬릿(slit) 면적 1 ㎟ 당 0.1~6 L/min 범위인 것을 특징으로 하는 취성재료 코팅층의 형성방법.

청구항 17

제6항에 있어서, 상기 취성재료 코팅층의 형성방법은 취성재료 과립을 분사하기 전, 운반가스를 추가로 주입하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 취성재료 코팅층의 형성방법.

청구항 18

제6항 내지 제17항 중 어느 한 항의 제조방법으로 제조되는 취성재료 코팅층.

청구항 19

제18항에 있어서, 상기 취성재료 코팅층은 기공율이 10% 이하인 것을 특징으로 하는 취성재료 코팅층.

청구항 20

제18항에 있어서, 상기 취성재료 코팅층은 층상구조(lamella) 및 기공이 형성되지 않고, 균일한 미세구조를 가지는 것을 특징으로 취성재료 코팅층.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 상온진공과립분사 공정을 위하여 특성이 제어된 취성재료 과립 및 이를 이용한 코팅층의 형성방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 에어로졸 데포지션 공정은 소성변형이 일어나지 않는 수백 ㎚~수 ㎛ 크기의 취성재료 미립자들을 분말 수용기구 내지 에어로졸화 기구에 넣고, 기계적 진동을 가하면서 이송가스를 에어로졸화 기구에 유입시켜 만들어진 가스와 취성재료 미립자로 구성된 에어로졸을 노즐로 분사하여 상온에서 치밀한 코팅층을 제조하는 공정이다. 상기

에어로졸 데포지션 공정은 미립자들을 100~400 m/s의 속도로 기재에 충돌시켜 코팅층을 형성하는 것으로 소성변형이 일어나는 금속 분말을 400~1500 m/s의 초음속으로 기재에 충돌시켜 코팅층을 제조하는 콜드 스프레이(cold spray)와는 다른 코팅방법이다. 에어로졸 데포지션 공정에서 취성을 가진 분말들이 치밀한 코팅층을 형성하는 원천적인 에너지는 입자들의 질량과 운동속도에 의존하는 운동에너지이다. 만약, 입자의 운동에너지가 너무 작으면 코팅층이 형성되지 않거나 다공질의 압분체가 형성되며, 입자의 운동에너지가 너무 크면 기재나 이미 형성된 코팅층을 깎는 침식(erosion)이 발생하므로 적절한 운동에너지를 가져야 코팅층을 형성할 수 있다. 에어로졸 데포지션 공정에 관하여 기술된 일본등록특허 제3348154호에는 취성재료 미립자들을 분사하여 짧은 시간 동안 코팅층을 형성하는 방법이 기재되어 있다. 상기 일본등록특허에서는 코팅층 형성에 사용되는 미립자들은 평균직경 0.1~5 ㎛의 크기를 가지는 미립자이어야 하고, 이 미립자들이 응집된 조대한 입자들은 코팅층을 형성에 기여하지 못하거나 오히려 방해하는 문제가 있다고 기술되어 있다. 그러나, 상기 미립자들이 시간이 지남에 따라 분말 수용기구 또는 에어로졸화 기구 내의 원료분말 미립자들이 응집되어 대면적의 코팅층을 형성하거나 상업적으로 적용하는데 문제가 있다. 즉, 에어로졸 데포지션 공정에서 사용되는 수백 ㎚~수 ㎛ 크기의 미립자들은 수분의 흡착이나 정전기적인 인력에 의해 물리적으로 결합하여 응집되는 특성이 있다. 이러한 취성재료 미립자들의 응집현상 때문에 에어로졸 데포지션 장치의 분말 공급기 내지 에어로졸 기구 내부의 미립자 분말은 시간이 흐름에 따라 제어되지 않은 다양한 크기의 응집 입자로 변화되어 균일하고 일정한 분말 공급을 불가능하게 할 뿐만 아니라 노즐을 통하여 분사될 때에도 불균일하게 되며, 코팅층 제조공정의 생산성이나 작업성에 영향을 미침과 동시에 성막된 코팅층의 품질에도 영향을 준다.

[0003] 한편, 상기에서 기술한 문제점을 해결하기 위해, 일본공개특허 제2009-242942호에는 1차 입자의 평균직경이 0.1~5 ㎛인 미립자들을 의도적으로 응집시켜 평균직경이 20~500 ㎛이고 압축강도가 0.015~0.47 MPa인 조제입자를 만들고 이를 원료로 사용하는 방법을 기술하고 있다. 이들 조제입자는 충분히 큰 크기를 가지므로 조제입자간의 응집이 억제되어 분말 공급이 장시간 동안 원활하게 이루어질 수 있다. 상기 조제입자들로 구성된 원료분말을 분말 수용기구에 저장하고 분말 수용기구로부터 별도의 해쇄장치에 조제분말을 균일하게 투입하여 조제입자들을 다시 평균직경 0.1~5 ㎛의 미립자들로 해쇄하고 노즐을 통하여 이들 미립자들을 분사하여 코팅층을 형성한다는 점에서 일본등록특허 제3348154호에서 개시된 내용에 제한되는 한계가 있다. 또한, 대한민국 공개특허 제10-2007-0008727호는 세라믹 또는 금속과 같은 취성재료로 된 구조물을 기재 표면에 형성한 복합 구조물, 그 복합 구조물을 제조하는 방법 및 장치에 관한 것으로, 미리 내부 변형이 가해진 세라믹이나 금속 등의 취성재료 미립자를 기재로 향하여 고속으로 분사하여 충돌시켜 취성재료 미립자를 파쇄시킴으로써 코팅층을 형성하는 방법이 기재되어 있다. 그러나, 상기 선행특허에 개시된 방법으로 제조된 코팅층은 두께가 균일하지 않은 문제가 있다.

[0004] 이에, 본 발명자들은 에어로졸 데포지션 공정에서 취성재료 미립자의 응집과 이에 의한 불균일한 분말 공급 현상을 방지할 수 있는 방법을 연구하던 중 취성재료 분말을 특성제어하여 유동성을 부여할 수 있고, 미립자 간의 물리적 결합에 의한 응집을 억제하며, 분말의 평균직경이 5 ㎛ 이상의 적절한 강도를 가진 다립자 응집체 입자들을 해쇄하지 않고 직접 분사하여 기공이나 균열 또는 라멜라(lamella)와 같은 불균일성이 없는 균일한 미세구조의 치밀한 코팅층을 효율적으로 제조할 수 있는 취성재료 다립자 응집체 또는 과립의 특성제어방법과 이를 이용한 취성재료 코팅층의 제조방법을 개발하고, 본 발명을 완성하였다. 한편, 에어로졸은 극미세 입자들과 기체가 혼합된 상태를 의미하나, 본 발명에서 기체와 혼합된 입자는 5~500 ㎛ 크기의 과립이기 때문에 에어로졸이라 명명하기 어려우며, 이에 따라 미립자와 이송가스가 혼합된 에어로졸을 사용하는 에어로졸 데포지션 대신 본 발명에서의 코팅공정은 상온진공과립분사 공정으로 부르기로 한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명의 목적은 상온진공과립분사 공정을 위한 취성재료 과립을 제공하는 데 있다.

[0006] 또한, 본 발명의 다른 목적은 상기 취성재료 과립을 이용한 코팅층의 형성방법을 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

[0007] 상기 목적을 달성하기 위해, 본 발명은

[0008] 0.1 내지 6 ㎛ 크기의 미립자 분말이 과립화되어 상온진공과립분사 공정을 통해 코팅층을 형성할 수 있는 것을 특징으로 하는 취성재료 과립을 제공한다.

[0009] 또한, 본 발명은

[0010] 취성재료 과립을 혼합용기에 장입하고, 기판을 스테이지에 고정하는 재료준비단계(단계 1);

[0011] 상기 혼합용기 내부에 운반가스를 공급하여 취성재료 과립과 운반가스를 혼합하는 가스공급단계(단계 2); 및

[0012] 상기 단계 2의 혼합용기 내부에서 혼합된 운반가스 및 취성재료 과립을 노즐로 이송시킨 후, 노즐을 통해 상기 단계 1의 기판에 분사하는 과립분사단계(단계 3)를 포함하는 취성재료 코팅층의 형성방법을 제공한다.

발명의 효과

[0013] 발명에 따른 취성재료 과립은 상온진공과립분사 공정을 통해 과립을 공급하며 연속적으로 코팅공정을 수행할 수 있고, 노즐을 통해 분사되는 과립의 질량이 상대적으로 큼에 따라 높은 운동에너지를 나타내어 낮은 가스 유량에서도 코팅층을 제조할 수 있으며, 성막 속도를 증가시킬 수 있어 세라믹 코팅층 제조에 유용하게 사용할 수 있다. 또한, 본 발명에 따른 코팅층 형성방법을 통해 10% 이하의 기공율을 나타내며, 균열이나 거대 기공 또는 층상구조와 같은 불균일성이 없는 균일한 미세구조를 가진 코팅층을 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0014] 도 1은 본 발명에 따른 취성재료 과립의 과립화를 개략적으로 나타낸 개념도이고;

도 2는 본 발명에 따른 취성재료 코팅층을 제조하기 위한 상온진공분사장치를 개략적으로 나타낸 개념도이고;

도 3은 $Pb(Zr,Ti)O_3$ 원료분말의 입경을 분석한 그래프이고;

도 4는 TiO_2 원료분말의 입경을 분석한 그래프이고;

도 5는 본 발명에 따른 취성재료 과립의 원료로 사용될 수 있는 원료분말들의 입경을 분석한 그래프이고;

도 6은 본 발명에 따른 취성재료 과립과 원료분말의 입도를 비교한 그래프이고;

도 7 및 도 8은 본 발명에 따른 취성재료 과립(Al_2O_3) 및 취성재료 과립과 평균입경이 유사한 원료분말(Al_2O_3)의 코팅층 형성 여부를 분석한 사진이고;

도 9는 본 발명에 따른 $Pb(Zr,Ti)O_3$ 과립의 열처리 온도에 따른 압축강도 변화를 나타낸 그래프 및 상기 과립을 이용하여 형성된 코팅층의 사진이고;

도 10은 본 발명에 따른 TiO_2 과립의 열처리 온도에 따른 압축강도 변화를 나타낸 그래프 및 상기 과립을 이용하여 형성된 코팅층의 사진이고;

도 11은 본 발명에 따른 이트리아 안정화 지르코니아(YSZ) 과립의 열처리 온도에 따른 압축강도 변화를 나타낸 그래프 및 상기 과립을 이용하여 형성된 코팅층의 사진이고;

도 12는 본 발명에 따른 취성재료 과립의 압축강도에 따른 코팅가능 여부를 분석한 표이고;

도 13은 본 발명에 따른 이황화몰리브덴 과립을 이용하여 형성된 코팅층, 및 상기 과립의 제조에 사용된 이황화몰리브덴 원료분말을 이용하여 형성된 코팅층의 사진이고;

도 14는 본 발명에 따른 실시예 1에서 제조된 $Pb(Zr,Ti)O_3$ 과립을 X-선 회절분석한 그래프이고;

도 15는 본 발명에 따른 실시예 31에서 제조된 질화 알루미늄(AlN) 과립을 X-선 회절분석한 그래프이고;

도 16은 본 발명에 따른 실시예 2 및 8에서 제조된 $Pb(Zr,Ti)O_3$ 과립을 상온진공분사하여 형성된 코팅층을 X-선 회절분석한 그래프이고;

도 17 및 18은 본 발명에 따른 실시예 1에서 제조된 $Pb(Zr,Ti)O_3$ 과립을 주사전자 현미경으로 관찰한 사진이고;

도 19는 본 발명에 따른 실시예 8에서 제조된 $Pb(Zr,Ti)O_3$ 과립을 이용하여 형성된 코팅층을 주사전자 현미경으로 관찰한 사진이고;

도 20은 본 발명에 따른 실시예 23에서 제조된 GDC 과립과, 실시예 25 및 27에서 제조된 GDC/Gd_2O_3 과립을 이용하여 형성된 코팅층을 주사전자현미경으로 관찰한 사진이고;

도 21은 본 발명에 따른 실시예 49에서 제조된 수산화인회석 과립을 주사전자현미경으로 관찰한 사진이고;

도 22는 본 발명에 따른 본 발명에 따른 실시예 52에서 제조된 수산화인회석 과립을 주사전자현미경으로 관찰한 사진이고;

도 23은 본 발명에 따른 실시예 49에서 제조된 수산화인회석 과립을 이용하여 형성된 코팅층 및 상기 과립의 제조에 사용된 원료분말을 이용하여 형성된 코팅층을 주사전자현미경으로 관찰한 사진이고;

도 24 및 도 25는 본 발면에 따른 실시예 21에서 제조된 이트리아 안정화 지르코니아(YSZ) 과립의 코팅조건에 따른 코팅특성을 분석한 사진이고;

도 26은 본 발명에 따른 취성재료 과립의 대면적 코팅능력을 나타낸 사진이고;

도 27은 본 발명에 따른 취성재료 과립의 코팅전후 입자상태를 주사전자현미경으로 관찰한 사진이고;

도 28은 본 발명에 따른 실시예 7에서 제조된 $Pb(Zr,Ti)O_3$ 과립을 이용하여 형성된 코팅층의 전기적 특성을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0015] 본 발명은 0.1 내지 6 ㎛ 크기의 미립자 분말이 과립화되어 상온진공과립분사 공정을 통해 코팅층을 형성할 수 있는 것을 특징으로 하는 취성재료 과립을 제공한다.

[0016] 이때, 본 발명에 따른 상기 취성재료 과립은 평균직경이 5~500 ㎛이고, 압축강도가 0.05~20 MPa를 나타내어 상온진공과립분사 공정에 적합하다.

[0017] 에어로졸 데포지션 공정은 수백 ㎚~수 ㎛ 크기의 취성재료 미립자 분말을 이용하기 때문에 수분의 흡착, 응집 등으로 인하여 연속적인 코팅시 분말 공급이 불균일한 문제가 발생할 수 있다. 반면, 본 발명에 따른 취성재료 과립은 5 ~ 500 ㎛의 평균직경을 가지므로 물리적인 결합에 의한 과립간의 응집을 억제할 수 있고, 유동성을 나타내어 연속적이고 균일한 분말공급이 가능하며, 과립의 강도가 0.05~20 MPa(압축강도)를 나타내어 노즐을 통하여 상기 과립을 분사하여 기재 표면에 치밀한 코팅층을 형성할 수 있다.

[0018] 한편, 동일한 크기의 과립이라고 하더라도 과립의 강도가 충분하지 않으면 구성 미립자 간의 결합력이 약하여 취급에 어려움이 있고, 기재와의 충돌시 쿠셔닝(cushioning) 효과에 의해 운동에너지의 대부분을 흡수하여 미립자 간 미끌림 등으로 소모함으로써 기재 표면에 코팅이 이루어지지 않고 약한 결합력으로 미립자들이 붙어 있는 다공질 압분체를 형성하거나 부분적으로 강한 결합을 하는 부분과 압분체 부분이 혼재하는 층상구조를 형성하는 문제가 있고, 과립의 강도가 너무 높으면 기재 또는 이미 형성된 코팅층을 깎아내거나 충돌시 과립이 튕겨져나가게 됨으로써 치밀함 코팅층을 형성하지 못하는 문제가 있다. 따라서, 본 발명에 따른 취성재료 과립은 상기의 문제점을 방지할 수 있도록 0.05~20 MPa인 강도(압축강도)를 나타내어 노즐을 통해 분사되어 기재에 치밀한 코팅층을 형성할 수 있다.

[0019] 이때, 에어로졸 데포지션 공정에서의 에어로졸은 극미세 입자들과 기체가 혼합된 상태를 의미하나, 본 발명에 따른 취성재료 과립은 크기가 5~500 ㎛인 입자이기 때문에 본 발명에서의 코팅공정은 에어로졸 데포지션이 아닌

상온진공과립분사 공정으로 부르기로 한다.

[0020] 본 발명에 따른 취성재료 과립은 상기 상온진공과립분사 공정을 통해 코팅층을 형성할 수 있으며, 상기 상온진공과립분사 공정은 인위적인 해쇄공정을 포함하지 않는다. 이는, 상기 상온진공과립분사 공정에 있어서, 노즐을 통해 에어로졸화된 원료가 분사되는 것이 아님을 의미하며, 본 발명에 따른 취성재료 과립이 본래의 형태를 유지한채로 노즐을 통해 분사되는 것을 의미한다.

[0021] 한편, 일본공개특허 제2009-242942호에서는 미립자들을 의도적으로 응집시킨 조제입자를 원료로 하여 에어로졸 데포지션 공정을 수행하고 있으나, 상기 조제입자를 별도의 해쇄장치로 공급하여 해쇄시킴으로써 에어로졸화한 후, 이를 노즐을 통해 분사하고 있다. 즉, 조제입자를 원료로 사용하고 있으나, 노즐을 통해 분사되는 것은 에어로졸화된 원료이기 때문에 에어로졸 데포지션을 통해 코팅층을 형성할 수 없는 물질들을 적용할 수 없다.

[0022] 반면, 본 발명에 따른 취성재료 과립은 종래의 에어로졸 데포지션 공정으로는 코팅층을 형성할 수 없었던 MoS_2와 같은 물질을 과립화하여 인위적인 해쇄공정을 수행하지 않고 노즐을 통해 분사함으로써 간단하게 코팅층을 형성시킬 수 있으며, 치밀한 코팅층을 빠르게 코팅할 수 있다.

[0023] 상기 취성재료 과립으로는 수산화인회석, 인산칼슘, 바이오 글래스, $Pb(Zr,Ti)O_3$(PZT), 알루미나, 이산화티탄, 지르코니아(ZrO_2), 이트리아(Y_2O_3), 이트리아-지르코니아(YSZ, Yttria stabilized Zirconia), 디스프로시아(Dy_2O_3), 가돌리니아(Gd_2O_3), 세리아(CeO_2), 가돌리니아-세리아(GDC, Gadolinia doped Ceria), 마그네시아(MgO), 티탄산 바륨($BaTiO_3$), 니켈 망가네이트($NiMn_2O_4$), 포타슘 소듐 니오베이트($KNaNbO_3$), 비스무스 포타슘 티타네이트($BiKTiO_3$), 비스무스 소듐 티타네이트($BiNaTiO_3$), 스피넬계 페라이트인 $CoFe_2O_4$, $NiFe_2O_4$, $BaFe_2O_4$, $NiZnFe_2O_4$, $ZnFe_2O_4$, $Mn_xCo_{3-x}O_4$(여기서, x는 3 이하의 양의 실수) 등을 사용할 수 있고, 비스무스 페라이트($BiFeO_3$), 비스무스 징크 니오베이트($Bi_{1.5}Zn_1Nb_{1.5}O_7$), 인산리튬알루미늄게르마늄 글래스 세라믹, 인산리튬알루미늄티타늄 글래스 세라믹, Li-La-Zr-O계 Garnet 산화물, Li-La-Ti-O계 Perovskite 산화물, La-Ni-O계 산화물, 인산리튬철, 리튬-코발트 산화물, Li-Mn-O계 Spinel 산화물(리튬망간산화물), 인산리튬알루미늄갈륨 산화물, 산화텅스텐, 산화주석, 니켈산란타늄, 란타늄-스트론튬-망간 산화물, 란타늄-스트론튬-철-코발트 산화물, 실리케이트계 형광체, SiAlON계 형광체 등의 금속산화물, 질화알루미늄, 질화규소, 질화티탄, AlON 등의 금속질화물, 탄화규소, 탄화티탄, 탄화텅스텐 등의 금속탄화물, 붕화마그네슘, 붕화티탄 등의 금속붕화물, 금속산화물과 금속질화물혼합체, 금속산화물과 금속탄화물혼합체, 세라믹과 고분자의 혼합체, 세라믹과 금속의 혼합체, 니켈, 동 등의 금속, 규소 등의 반금속, 이들의 혼합물 등을 사용할 수 있다

[0024] 또한, 본 발명에 따른 취성재료 과립은 0.1 내지 10 ㎛ 크기의 기공을 포함할 수 있다. 상기 기공으로 항생제 등의 약물, 성장인자 단백질과 같은 물질을 침투시킴으로써, 본 발명에 따른 취성재료 과립이 약물, 성장인자 단백질 등을 포함할 수 있으며, 취성재료 과립을 의약분야에 적용할 수 있다.

[0025] 본 발명은

[0026] 취성재료 과립을 혼합용기에 장입하고, 진공분위기의 챔버내에 기재를 구비시키는 재료준비단계(단계 1);

[0027] 상기 단계 1의 혼합용기 내부에 운반가스를 공급하여 취성재료 과립과 운반가스를 혼합하는 가스공급단계(단계 2); 및

[0028] 상기 단계 2의 혼합용기 내부에서 혼합된 운반가스 및 취성재료 과립을 노즐로 이송시킨 후, 노즐을 통해 상기 단계 1의 기판에 분사하는 과립분사단계(단계 3)를 포함하는 취성재료 코팅층의 형성방법을 제공한다. 이때, 본 발명에 따른 취성재료 코팅층의 형성방법은 일예로 대한민국 공개특허 제10-2011-0044543호의 도 2에 개시된 바 있는 코팅장치를 이용하여 수행될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니며 일반적으로 알려져있는 에어로졸 데포지션 장치를 과립분사에 적합하도록 변형시켜 이용할 수 있다.

[0029] 이하, 본 발명에 따른 취성재료 코팅층의 형성방법을 단계별로 상세히 설명한다.

[0030] 본 발명에 따른 취성재료 코팅층의 형성방법에 있어서, 단계 1은 취성재료 과립을 혼합용기에 장입하고, 진공분위기의 챔버내에 기재를 구비시키는 단계로, 원료인 취성재료 과립 및 코팅층이 형성될 기재를 코팅장치에 장입 및 구비시킨다.

[0031] 이때, 상기 단계 1의 취성재료 과립은

[0032] 0.1 내지 6 ㎛ 크기의 취성재료 미립자 분말과 용매를 혼합한 후 결합제를 첨가하여 슬러리를 제조하는 단계(단계 a); 및

[0033] 상기 단계 a에서 제조된 슬러리를 과립화하는 단계(단계 b)를 포함하는 제조공정을 통해 제조될 수 있다.

[0034] 상기 제조공정의 단계 a는 취성재료 과립의 원료인 0.1 내지 6 ㎛ 크기의 취성재료 미립자 분말과 용매를 혼합한 후 결합제를 첨가하여 슬러리를 제조하는 단계로, 상기 결합제는 취성재료 미립자 분말의 조성, 입자 크기 등에 따라 종류와 함량이 달라질 수 있으나, 폴리비닐알콜(PVA), 폴리아크릴산(PAA), 2-옥탄올(2-octanol), 폴리비닐 부티랄(PVB), 폴리에텔렌글리콜(PEG) 등을 사용할 수 있으며, 이들의 혼합물 또한 결합제로 사용할 수 있다. 상기 결합제의 첨가량은 취성재료 미립자 분말에 대하여 결합제의 종류에 따라 차이가 있을 수 있으나, 0.2~3.0 중량% 범위로 첨가할 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 결합제가 상기 범위 미만으로 첨가되는 경우에는 입자간 결합이 약해지고, 취성재료 과립의 형상 제어가 어려운 문제가 있고, 상기 범위를 초과하는 경우에는 과량의 결합제가 사용됨에 따라 과립화 수율이 저하되며, 제조비용이 증가하는 문제가 있다.

[0035] 상기 용매로는 물 또는 유기용매를 사용할 수 있고, 상기 유기용매는 에탄올, 메탄올, 아세톤, 이소프로필알코올, 에틸아세테이트, 메틸 에틸 케톤 등을 사용할 수 있다. 또한, 상기 취성재료 미립자 분말과 용매의 혼합은 5~8 : 2~5의 무게비인 것이 바람직하며, 상기 혼합범위는 수율을 높이기 위해 취성재료 미립자 분말의 무게비를 8까지 높일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0036] 상기 용매로 물(증류수)를 사용하는 경우에는 분산제 및 소포제를 더 첨가할 수 있다. 용매로 유기용매를 사용하는 경우에는 분산제 및 소포제 없이도 점도 및 농도 조절이 용이하여 제조된 과립을 노즐을 통해 분사하기 적합하나, 물을 사용하는 경우에는 슬러리의 점도 및 농도조절이 어려울 수 있다. 이에, 분산제 및 소포제를 더욱 첨가함으로써, 제조되는 취성재료 과립을 노즐을 통해 분사하기 적합토록 하는 것이 바람직하나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0037] 상기 제조공정의 단계 b는 상기 단계 a에서 제조된 슬러리를 과립화하는 단계로써, 상기 단계 1에서 제조된 슬러리는 다량의 결합제를 함유하고 있으며 볼밀 공정과 분무건조 공정을 통해 상기 슬러리는 과립화될 수 있다. 이때, 입자간의 결합력은 유기물인 결합제에 의해 그대로 유지할 수 있으며, 상기 과립화를 통해 본 발명에 따른 취성재료 과립을 제조할 수 있다. 이때, 본 발명에 따른 취성재료 과립이 결합제에 의해 결합된 미립자들로 구성되더라도 상온진공과립분사 공정에 적합한 강도(압축강도)를 나타낼 수 있어 상온진공과립분사 공정을 통해 치밀한 코팅층을 형성시킬 수 있다.

[0038] 상기 단계 b의 과립화를 수행한 후, 열처리를 수행하지 않고 과립화된 취성재료 과립을 사용할 수 있으며,

[0039] 결합제로 사용된 유기물이 과도하게 잔류하는 경우, 이를 제거하기 위하여 과립화된 취성재료 과립을 열처리할 수 있다. 상기 열처리는 200 ~ 1500 ℃의 온도에서 1~24시간 동안 수행할 수 있으며, 이를 통해 취성재료 과립 내에 존재하는 결합제의 제거 및 적절한 강도의 과립을 제조할 수 있다. 만약, 상기 열처리 온도가 200 ℃ 미만인 경우에는 취성재료 과립의 결합제가 일부 잔류하는 문제가 있고, 열처리 온도가 1500 ℃를 초과하는 경우에는 취성재료 과립이 과도하게 소성되고 과량의 에너지가 소모되는 문제가 있다. 또한, 상기 열처리 온도는 원료로 사용되는 취성재료 미립자 분말의 성분 및 크기에 따라 최적화하여 설계될 수 있다(예를 들어, 수산화인회석: 500~1200 ℃, PZT: 400~900 ℃ Y_2O_3: 500~1500 ℃, YSZ: 500~1500 ℃인 것이 적절하다). 도 1은

열처리 공정을 수행하기 전과 수행한 후의 취성재료 과립의 응집상태를 나타낸 모식도이다. 열처리 공정을 수행하기 전 취성재료 미립자 분말들은 결합제에 의해 결합되며, 열처리 공정을 수행한 후에는 결합제가 제거되고 1차 입자간 결합을 통해 결합되어 있는 것을 알 수 있다.

[0040] 또한, 상기 단계 1의 취성재료 과립은

[0041] 0.1 내지 6 ㎛ 크기의 취성재료 미립자 분말, 고분자물질 및 용매를 혼합한 후 결합제를 첨가하여 슬러리를 제조하는 단계(단계 a);

[0042] 상기 단계 a에서 제조된 슬러리를 과립화하는 단계(단계 b); 및

[0043] 상기 단계 b에서 과립화된 과립을 열처리하여 과립 내의 고분자물질을 제거하는 단계(단계 c)를 포함하는 제조공정을 통해 제조될 수 있다.

[0044] 상기 제조공정의 단계 a는 취성재료 과립의 원료인 0.1 내지 6 ㎛ 크기의 취성재료 미립자 분말, 고분자물질 및 용매를 혼합한 후 결합제를 첨가하여 슬러리를 제조하는 단계로, 상기 결합제는 취성재료 미립자 분말의 조성, 입자 크기 등에 따라 종류와 함량이 달라질 수 있으나, 폴리비닐알콜(PVA), 폴리아크릴산(PAA), 2-옥탄올(2-octanol), 폴리비닐 부티랄(PVB), 폴리에텔렌글리콜(PEG) 등을 사용할 수 있으며, 이들의 혼합물 또한 결합제로 사용할 수 있다. 상기 결합제의 첨가량은 취성재료 미립자 분말에 대하여 결합제의 종류에 따라 차이가 있을 수 있으나, 0.2~3.0 중량% 범위로 첨가할 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 결합제가 상기 범위 미만으로 첨가되는 경우에는 입자간 결합이 약해지고, 취성재료 과립의 형상 제어가 어려운 문제가 있고, 상기 범위를 초과하는 경우에는 과량의 결합제가 사용됨에 따라 과립화 수율이 저하되며, 제조비용이 증가하는 문제가 있다.

[0045] 상기 용매로는 물 또는 유기용매를 사용할 수 있고, 상기 취성재료 미립자 분말과 용매의 혼합은 5~8 : 2~5의 무게비인 것이 바람직하다. 상기 혼합범위는 수율을 높이기 위해 취성재료 미립자 분말의 무게비를 8까지 높일 수 있다.

[0046] 상기 고분자 물질은 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리이미드, 폴리에틸렌, 폴리스티렌, 폴리메틸 메타크릴레이트, 폴리테트라 플루오로에틸렌, 전분 등을 사용할 수 있으며, 이들의 혼합물 또한 사용할 수 있다. 상기 고분자들은 열처리를 통해 제거(burn out)시킬 수 있는 물질들로써, 과립화 후 상기 고분자들을 제거함으로써 고분자들이 위치하던 자리에 기공을 형성시킬 수 있으며, 입자 강도를 제어할 수 있다.

[0047] 상기 제조공정의 단계 b는 상기 단계 a에서 제조된 슬러리를 과립화하는 단계로써, 상기 단계 a에서 제조된 슬러리는 다량의 결합제를 함유하고 있으며 볼밀 공정과 분무건조 공정을 통해 상기 슬러리는 과립화될 수 있다. 이때, 입자간의 결합력은 유기물인 결합제에 의해 그대로 유지할 수 있으며, 상기 과립화를 통해 본 발명에 따른 취성재료 과립을 제조할 수 있다.

[0048] 상기 제조공정의 단계 c는 상기 단계 b에서 과립화된 과립을 열처리하여 과립 내의 고분자물질을 제거하는 단계로써, 고분자물질을 제거하여 과립에 기공을 형성시킬 수 있다. 이때, 상기 단계 c의 열처리는 200 ~ 1500 ℃의 온도에서 1~24시간 동안 수행할 수 있으며, 이를 통해 취성재료 과립 내의 고분자를 제거하여 기공을 형성시킬 수 있으며, 과립 내에 존재하는 결합제 또한 제거할 수 있다. 상기 단계 3에서 형성된 기공으로는 항생제 등의 약물, 성장인자 단백질과 같은 물질을 침투시킬 수 있으며, 이를 통해 본 발명에 따른 취성재료 과립을 의약분야에 적용할 수 있다.

[0049] 한편, 단계 1의 취성재료 과립은 0.1 내지 10 ㎛ 크기의 기공을 포함할 수 있다. 상기 기공으로는 항생제 등의 약물, 성장인자 단백질과 같은 물질을 침투시킬 수 있어 상기 취성재료 과립이 약물, 성장인자 단백질 등을 포함할 수 있다.

[0050] 본 발명에 따른 취성재료 코팅층의 형성방법에 있어서, 단계 2는 상기 단계 1의 혼합용기 내부에 운반가스를 공급하여 취성재료 과립과 운반가스를 혼합하는 단계이다. 원료인 취성재료 과립을 분사하여 코팅층을 형성하기 위해서는 운반가스를 이용하여 취성재료 과립을 노즐로 이송시켜야 한다. 이에, 단계 2에서는 상기 혼합용기 내부로 운반가스를 공급하며, 이로 인하여 혼합용기 내부의 취성재료 과립은 운반가스와 혼합되어 비산(飛散)된다. 이를 통해, 취성재료 과립을 노즐로 이송시킬 수 있는 유동성을 부여할 수 있다.

[0051] 이때, 과립으로 충분한 운동에너지를 부여하기 위하여, 운반가스를 추가로 주입할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0052] 한편, 상기 취성재료 과립은 일반적인 분말분사공정에서의 원료분말과는 달리 유동성이 우수하고 질량이 커서, 과량의 운반가스가 요구되지 않는 특징이 있다. 따라서, 상대적으로 소량의 운반가스를 공급하여도 취성재료 과립을 노즐로 이송시킬 수 있다.

[0053] 본 발명에 따른 취성재료 코팅층의 형성방법에 있어서, 단계 3은 상기 단계 2의 혼합용기 내부에서 혼합된 운반가스 및 취성재료 과립을 이송시킨 후, 노즐을 통해 상기 단계 1의 기판에 분사하는 과립분사단계이다.

[0054] 이때, 상기 단계 3의 노즐을 통해 과립을 분사함에 있어서, 상기 운반가스 유량은 노즐 슬릿의 면적 1 ㎟ 당 0.1~6 L/min 범위인 것이 바람직하나, 이에 제한되는 것은 아니다. 에어로졸 데포지션에서 사용되는 일반적인 분말을 노즐을 통해 분사하기 위해서는 운반가스 유량이 노즐 슬릿의 면적 1 ㎟ 당 2 L/min 이상 되어야만 코팅층을 제조할 수 있다(본 발명의 상온진공과립분사 공정과 다른 조건들이 모두 동일한 경우). 그러나, 상기 취성재료 과립은 분말보다 유동성이 우수하여 과량의 운반가스가 요구되지 않는다. 또한, 취성재료 과립의 질량이 일반적인 분말보다 크기 때문에 높은 운동에너지를 가짐에 따라 노즐 슬릿의 면적 1 ㎟ 당 1 L/min 이하의 가스 유량에서도 향상된 성막속도를 나타나며, 코팅층을 제조할 수 있다(실험예 3 참조). 나아가, 상기 취성재료 과립은 분말과는 달리 연속적인 공급이 가능하기 때문에 연속적인 코팅이 가능하다.

[0055] 상기한 바와 같이, 본 발명에 따른 코팅층의 형성방법은 원료물질인 취성재료 과립을 노즐을 통해 기판으로 분사하여 수행된다. 이때, 상기 취성재료 과립은 5 내지 500 ㎛크기의 상태로 기판으로 분사된다. 즉, 취성재료 과립이 인위적인 해쇄공정이 수행되지 않고, 노즐을 통해 분사되기 이전과 동일한 크기로 기판과 충돌하여 코팅층을 형성한다. 상기 취성재료 과립을 원료로 코팅층을 형성함으로써, 종래의 상온진공분사공정에서 분말상태인 원료물질을 사용하여 원료물질이 응집되는 것을 방지할 수 있으며, 결과물인 코팅층의 품질 또한 더욱 향상시킬 수 있다.

[0056] 한편, 본 발명은 상기 코팅층의 형성방법으로 제조되는 취성재료 코팅층을 제공한다.

[0057] 상기 코팅층 형성방법으로 제조되는 취성재료 코팅층은 평균직경이 5~500 ㎛이고, 압축강도가 0.05~20 MPa를 나타내는 취성재료 과립들을 인위적인 해쇄공정을 수행하지 않고 진공 분위기에서 기판으로 직접 분사하여 제조된다. 취성재료 과립들을 직접 분사하여 취성재료 코팅층을 제조함에 따라, 균열이나 마이크론 크기의 기공없이 10% 이하의 기공율을 가지는 치밀한 미세구조를 나타내는 코팅층이 제조된다. 또한, 상기 코팅은 라멜라(lamella)를 이루지 않은 미세구조를 나타낸다(실험예 5 참조).

[0058] 또한, 원료물질인 취성재료 과립이 항생제 등의 약물, 성장인자 단백질를 포함하는 경우, 취성재료 코팅층을 약물방출 기능 임플란트, 복합기능소자용 복합코팅에 이용할 수 있다. 나아가, 원료물질인 취성재료 과립이 PVDF, 폴리이미드, 폴리에틸렌, 폴리스티렌, PMMA, 전분 등을 포함하는 경우, 상기 물질들을 필요에 따라 제거함으로써 다공질 코팅층을 제공할 수 있다.

[0059] 이하, 본 발명을 실시예에 의해 더욱 상세히 설명한다. 단, 하기의 실시예는 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예에 의해 제한되는 것은 아니다.

[0060] <실시예 1> $Pb(Zr,Ti)O_3$ 과립의 제조 1

[0061] $Pb(Zr,Ti)O_3$ 분말과 물을 1:1의 무게비로 혼합하고, 결합제로 폴리비닐알콜을 $Pb(Zr,Ti)O_3$ 분말에 대하여 2 중량%, 폴리아크릴산을 0.5 중량% 및 2-옥탄올을 0.3 중량%로 첨가하여 슬러리를 제조하였다. 제조된 슬러리를 볼밀한 후 분무건조하여 $Pb(Zr,Ti)O_3$ 과립을 제조하였다.

[0062] <실시예 2> $Pb(Zr,Ti)O_3$ 과립의 제조 2

[0063] $Pb(Zr,Ti)O_3$ 분말과 물을 1:1의 무게비로 혼합하고, 결합제로 폴리비닐알콜을 $Pb(Zr,Ti)O_3$ 분말에 대하여 2 중량%, 폴리아크릴산을 0.5 중량% 및 2-옥탄올을 0.3 중량%로 첨가하여 슬러리를 제조하였다. 제조된 슬러리를 볼밀한 후 분무건조하였고, 500 ℃에서 5시간 동안 열처리하여 $Pb(Zr,Ti)O_3$ 과립을 제조하였다.

[0064] <실시예 3> $Pb(Zr,Ti)O_3$ 과립의 제조 3

[0065] 500 ℃에서 10시간 동안 열처리를 수행한 것을 제외하고는 상기 실시예 2와 동일한 방법으로 $Pb(Zr,Ti)O_3$ 과립을 제조하였다.

[0066] <실시예 4> $Pb(Zr,Ti)O_3$ 과립의 제조 4

[0067] 600 ℃에서 5시간 동안 열처리를 수행한 것을 제외하고는 상기 실시예 2와 동일한 방법으로 $Pb(Zr,Ti)O_3$ 과립을 제조하였다.

[0068] <실시예 5> $Pb(Zr,Ti)O_3$ 과립의 제조 5

[0069] 600 ℃에서 10시간 동안 열처리를 수행한 것을 제외하고는 상기 실시예 2와 동일한 방법으로 $Pb(Zr,Ti)O_3$ 과립을 제조하였다.

[0070] <실시예 6> $Pb(Zr,Ti)O_3$ 과립의 제조 6

[0071] 650 ℃에서 5시간 동안 열처리를 수행한 것을 제외하고는 상기 실시예 2와 동일한 방법으로 $Pb(Zr,Ti)O_3$ 과립을 제조하였다.

[0072] <실시예 7> $Pb(Zr,Ti)O_3$ 과립의 제조 7

[0073] 700 ℃에서 5시간 동안 열처리를 수행한 것을 제외하고는 상기 실시예 2와 동일한 방법으로 $Pb(Zr,Ti)O_3$ 과립을 제조하였다.

[0074] <실시예 8> $Pb(Zr,Ti)O_3$ 과립의 제조 8

[0075] 700 ℃에서 6시간 동안 열처리를 수행한 것을 제외하고는 상기 실시예 2와 동일한 방법으로 $Pb(Zr,Ti)O_3$ 과립을 제조하였다.

[0076] <실시예 9> $Pb(Zr,Ti)O_3$ 과립의 제조 9

[0077] 800 ℃에서 5시간 동안 열처리를 수행한 것을 제외하고는 상기 실시예 2와 동일한 방법으로 $Pb(Zr,Ti)O_3$ 과립을 제조하였다.

[0078] <실시예 10> $Pb(Zr,Ti)O_3$ 과립의 제조 10

[0079] 900 ℃에서 5시간 동안 열처리를 수행한 것을 제외하고는 상기 실시예 2와 동일한 방법으로 $Pb(Zr,Ti)O_3$ 과립을 제조하였다.

[0080] <실시예 11> $Pb(Zr,Ti)O_3$ 과립의 제조 11

[0081] 1200 ℃에서 5시간 동안 열처리를 수행한 것을 제외하고는 상기 실시예 2와 동일한 방법으로 $Pb(Zr,Ti)O_3$ 과립을 제조하였다.

[0082] <실시예 12> TiO_2 과립의 제조 1

[0083] $Pb(Zr,Ti)O_3$ 분말 대신 TiO_2 분말을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 TiO_2 과립을 제조하였다.

[0084] <실시예 13> TiO_2 과립의 제조 2

[0085] $Pb(Zr,Ti)O_3$ 분말 대신 TiO_2 분말을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 2와 동일하게 수행하여 TiO_2 과립을 제조하였다.

[0086] <실시예 14> TiO_2 과립의 제조 3

[0087] 600 ℃의 온도에서 열처리를 수행한 것을 제외하고는 상기 실시예 13과 동일하게 수행하여 TiO_2 과립을 제조하였다.

[0088] <실시예 15> TiO_2 과립의 제조 4

[0089] 700 ℃의 온도에서 2시간 동안 열처리를 수행한 것을 제외하고는 상기 실시예 13과 동일하게 수행하여 TiO_2 과립을 제조하였다.

[0090] <실시예 16> TiO_2 과립의 제조 5

[0091] 800 ℃의 온도에서 2시간 동안 열처리를 수행한 것을 제외하고는 상기 실시예 13과 동일하게 수행하여 TiO_2 과립을 제조하였다.

[0092] <실시예 17> TiO_2 과립의 제조 6

[0093] 900 ℃의 온도에서 열처리를 수행한 것을 제외하고는 상기 실시예 13과 동일하게 수행하여 TiO_2 과립을 제조하였다.

[0094] <실시예 18> TiO_2 과립의 제조 7

[0095] 1000 ℃의 온도에서 열처리를 수행한 것을 제외하고는 상기 실시예 13과 동일하게 수행하여 TiO_2 과립을 제조하였다.

[0096] <실시예 19> 이트리아 안정화 지르코니아(YSZ) 과립의 제조 1

[0097] $Pb(Zr,Ti)O_3$ 분말 대신 이트리아 안정화 지르코니아(YSZ) 분말을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 이트리아 안정화 지르코니아(YSZ) 과립을 제조하였다.

[0098] <실시예 20> 이트리아 안정화 지르코니아(YSZ) 과립의 제조 2

[0099] 실시예 19의 이트리아 안정화 지르코니아(YSZ) 과립을 600 ℃의 온도에서 2시간 동안 열처리를 수행한 것을 제외하고는 상기 실시예 19와 동일하게 수행하여 이트리아 안정화 지르코니아(YSZ) 과립을 제조하였다.

[0100] <실시예 21> 이트리아 안정화 지르코니아(YSZ) 과립의 제조 3

[0101] 800 ℃의 온도에서 열처리를 수행한 것을 제외하고는 상기 실시예 20과 동일하게 수행하여 이트리아 안정화 지르코니아(YSZ) 과립을 제조하였다.

[0102] <실시예 22> 이트리아 안정화 지르코니아(YSZ) 과립의 제조 4

[0103] 1000 ℃의 온도에서 열처리를 수행한 것을 제외하고는 상기 실시예 20과 동일하게 수행하여 이트리아 안정화 지르코니아(YSZ) 과립을 제조하였다.

[0104] <실시예 23> 가돌리니아 첨가 세리아(GDC) 과립의 제조 1

[0105] $Pb(Zr,Ti)O_3$ 분말 대신 가돌리니아 첨가 세리아(Gadolinia Doped Ceria, GDC) 분말을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 가돌리니아 첨가 세리아(GDC) 과립을 제조하였다.

[0106] <실시예 24> 가돌리니아 첨가 세리아(GDC)/가돌리니아(Gd_2O_3) 과립의 제조 1

[0107] $Pb(Zr,Ti)O_3$ 분말 대신 가돌리니아 첨가 세리아(Gadolinia Doped Ceria, GDC) 분말 및 가돌리니아(Gd_2O_3) 분말(4 중량%)을 혼합하여 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 가돌리니아 첨가 세리아(GDC)/가돌리니아(Gd_2O_3) 과립을 제조하였다.

[0108] <실시예 25> 가돌리니아 첨가 세리아(GDC)/가돌리니아(Gd_2O_3) 과립의 제조 2

[0109] 실시예 24의 가돌리니아 첨가 세리아(GDC)/가돌리니아(Gd_2O_3) 과립을 600 ℃에서 2시간 동안 열처리한 것을 제외하고는 실시예 24와 동일하게 수행하여 가돌리니아 첨가 세리아(GDC)/가돌리니아(Gd_2O_3) 과립을 제조하였다.

[0110] <실시예 26> 가돌리니아 첨가 세리아(GDC)/가돌리니아(Gd_2O_3) 과립의 제조 3

[0111] 실시예 24의 가돌리니아(Gd_2O_3) 분말을 10 중량%의 비율로 혼합한 것을 제외하고는 실시예 24와 동일하게 수행하

여 가돌리니아 첨가 세리아(GDC)/가돌리니아(Gd_2O_3) 과립을 제조하였다.

[0112] <실시예 27> 가돌리니아 첨가 세리아(GDC)/가돌리니아(Gd_2O_3) 과립의 제조 4

[0113] 실시예 26의 가돌리니아 첨가 세리아(GDC)/가돌리니아(Gd_2O_3) 과립을 800 ℃에서 2시간 동안 열처리한 것을 제외하고는 실시예 26과 동일하게 수행하여 가돌리니아 첨가 세리아(GDC)/가돌리니아(Gd_2O_3) 과립을 제조하였다.

[0114] <실시예 28> 가돌리니아 첨가 세리아(GDC)/가돌리니아(Gd_2O_3) 과립의 제조 5

[0115] 실시예 26의 가돌리니아 첨가 세리아(GDC)/가돌리니아(Gd_2O_3) 과립을 1000 ℃에서 2시간 동안 열처리한 것을 제외하고는 실시예 26과 동일하게 수행하여 가돌리니아 첨가 세리아(GDC)/가돌리니아(Gd_2O_3) 과립을 제조하였다.

[0116] <실시예 29> 텅스텐 카바이드(WC) 과립의 제조 1

[0117] 텅스텐 카바이드(WC) 분말과 유기용매인 에탄올을 1:1의 무게비로 혼합하고, 결합제로 폴리비닐부티랄(polyvinyl butyral, PVB)을 텅스텐 카바이드 분말에 대하여 1 중량%의 비율로 첨가하여 슬러리를 제조하였다. 제조된 슬러리를 분무건조하여 텅스텐 카바이드(WC) 과립을 제조하였다.

[0118] <실시예 30> 텅스텐 카바이드(WC) 과립의 제조 2

[0119] 실시예 29의 텅스텐 카바이드(WC) 과립을 700 ℃에서 3시간 동안 초고순도 아르곤 분위기에서 열처리한 것을 제외하고는 실시예 29와 동일하게 수행하여 텅스텐 카바이드(WC) 과립을 제조하였다.

[0120] <실시예 31> 질화 알루미늄(AlN) 과립의 제조 1

[0121] 텅스텐 카바이드(WC) 분말 대신 질화 알루미늄(AlN) 분말을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 29와 동일하게 수행하여 질화 알루미늄(AlN) 과립을 제조하였다.

[0122] <실시예 32> 질화 알루미늄(AlN) 과립의 제조 2

[0123] 실시예 31의 질화 알루미늄(AlN) 과립을 500 ℃에서 2시간 동안 질소 분위기에서 열처리한 것을 제외하고는 실시예 31과 동일하게 수행하여 질화 알루미늄(AlN) 과립을 제조하였다.

[0124] <실시예 33> 질화 알루미늄(AlN) 과립의 제조 3

[0125] 600 ℃에서 2시간 동안 질소 분위기에서 열처리한 것을 제외하고는 실시예 32와 동일하게 수행하여 질화 알루미늄(AlN) 과립을 제조하였다.

[0126] <실시예 34> 질화 알루미늄(AlN) 과립의 제조 4

[0127] 800 ℃에서 2시간 동안 질소분위기에서 열처리한 것을 제외하고는 실시예 32와 동일하게 수행하여 질화 알루미늄(AlN) 과립을 제조하였다.

[0128] <실시예 35> 질화 알루미늄(AlN) 과립의 제조 5

[0129] 1000 ℃에서 2시간 동안 질소분위기에서 열처리한 것을 제외하고는 실시예 32와 동일하게 수행하여 질화 알루미

늄(AlN) 과립을 제조하였다.

[0130] <실시예 36> 붕소화 알루미늄(AlB_{12}) 과립의 제조 1

[0131] 텅스텐 카바이드(WC) 분말 대신 붕소화 알루미늄(AlB_{12}) 분말을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 29와 동일하게 수행하여 붕소화 알루미늄(AlB_{12}) 과립을 제조하였다.

[0132] <실시예 37> 붕소화 알루미늄(AlB_{12}) 과립의 제조 2

[0133] 실시예 36의 붕소화 알루미늄(AlB_{12}) 과립을 700 ℃에서 3시간 동안 초고순도 아르곤 분위기에서 열처리한 것을 제외하고는 실시예 36과 동일하게 수행하여 붕소화 알루미늄(AlB_{12}) 과립을 제조하였다.

[0134] <실시예 38> 붕소화 란탄(LaB_6) 과립의 제조 1

[0135] 텅스텐 카바이드(WC) 분말 대신 붕소화 란탄(LaB_6) 분말을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 29와 동일하게 수행하여 붕소화 란탄(LaB_6) 과립을 제조하였다.

[0136] <실시예 39> 붕소화 란탄(LaB_6) 과립의 제조 2

[0137] 실시예 38의 붕소화 란탄(LaB_6) 과립을 700 ℃에서 3시간 동안 초고순도 아르곤 분위기에서 열처리한 것을 제외하고는 실시예 38과 동일하게 수행하여 붕소화 란탄(LaB_6) 과립을 제조하였다.

[0138] <실시예 40> 실리콘(Si) 과립의 제조 1

[0139] $Pb(Zr,Ti)O_3$ 분말 대신 실리콘(Si) 분말을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 실리콘(Si) 과립을 제조하였다.

[0140] <실시예 41> 실리콘(Si) 과립의 제조 2

[0141] 실시예 40의 실리콘(Si) 과립을 700 ℃에서 2시간 동안 초고순도 아르곤 분위기에서 열처리한 것을 제외하고는 실시예 40과 동일하게 수행하여 실리콘(Si) 과립을 제조하였다.

[0142] <실시예 42> 이황화몰리브덴(MoS_2) 과립의 제조

[0143] 텅스텐 카바이드(WC) 분말 대신 이황화몰리브덴(MoS_2) 분말을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 29와 동일하게 수행하여 이황화몰리브덴(MoS_2) 과립을 제조하였다.

[0144] <실시예 43> 이트리아(Y_2O_3) 과립의 제조 1

[0145] $Pb(Zr,Ti)O_3$ 분말 대신 이트리아(Y_2O_3) 분말을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 이트리아(Y_2O_3) 과립을 제조하였다.

[0146] <실시예 44> 이트리아(Y_2O_3) 과립의 제조 2

[0147] 실시예 43의 이트리아(Y_2O_3) 과립을 1000 ℃에서 2시간 동안 열처리한 것을 제외하고는 실시예 40과 동일하게 수행하여 이트리아(Y_2O_3) 과립을 제조하였다.

[0148] <실시예 45> 이트리아(Y_2O_3) 과립의 제조 3

[0149] 1050 ℃에서 열처리한 것을 제외하고는 실시예 44와 동일하게 수행하여 이트리아(Y_2O_3) 과립을 제조하였다.

[0150] <실시예 46> 이트리아(Y_2O_3) 과립의 제조 4

[0151] 1100 ℃에서 열처리한 것을 제외하고는 실시예 44와 동일하게 수행하여 이트리아(Y_2O_3) 과립을 제조하였다.

[0152] <실시예 47> 이트리아(Y_2O_3) 과립의 제조 5

[0153] 1150 ℃에서 열처리한 것을 제외하고는 실시예 44와 동일하게 수행하여 이트리아(Y_2O_3) 과립을 제조하였다.

[0154] <실시예 48> 이트리아(Y_2O_3) 과립의 제조 6

[0155] 1200 ℃에서 열처리한 것을 제외하고는 실시예 44와 동일하게 수행하여 이트리아(Y_2O_3) 과립을 제조하였다.

[0156] <실시예 49> 수산화인회석(hydroxyapatite, HA) 과립의 제조 1

[0157] $Pb(Zr,Ti)O_3$ 분말 대신 수산화인회석 분말을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 수산화인회석 과립을 제조하였다.

[0158] <실시예 50> 수산화인회석(hydroxyapatite, HA) 과립의 제조 2

[0159] 실시예 49의 수산화인회석(hydroxyapatite, HA) 과립을 600 ℃에서 1 시간 동안 열처리한 것을 제외하고는 상기 실시예 49와 동일하게 수행하여 수산화인회석 과립을 제조하였다.

[0160] <실시예 51> 수산화인회석(hydroxyapatite, HA) 과립의 제조 3

[0161] 실시예 49의 수산화인회석(hydroxyapatite, HA) 과립을 1100 ℃에서 2 시간 동안 열처리한 것을 제외하고는 상기 실시예 49와 동일하게 수행하여 수산화인회석 과립을 제조하였다.

[0162] <실시예 52> 수산화인회석(hydroxyapatite, HA) 과립의 제조 4

[0163] 수산화인회석 분말 및 폴리메틸메타크릴레이트(polymethyl methacrylate, PMMA)를 혼합하여 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 50과 동일하게 수행하여 수산화인회석 과립을 제조하였다. 이때, 제조된 수산화인회석 과립은 열처리 과정 중 폴리메틸메타크릴레이트가 제거되어 다공성 과립으로 제조되었다.

[0164] <실시예 53> 산화알루미늄(Al_2O_3) 과립의 제조 1

[0165] $Pb(Zr,Ti)O_3$ 분말 대신 산화알루미늄(Al_2O_3) 분말을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여

산화알루미늄(Al_2O_3) 과립을 제조하였다.

[0166] 실시예 1 내지 53에서 취성재료 과립을 제조한 조건(원료의 종류, 열처리 온도 및 열처리시간)을 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

[0167]

	원료분말의 종류	열처리온도 (℃)	열처리시간 (hr)
실시예 1	$Pb(Zr,Ti)O_3$	-	-
실시예 2	$Pb(Zr,Ti)O_3$	500	5
실시예 3	$Pb(Zr,Ti)O_3$	500	10
실시예 4	$Pb(Zr,Ti)O_3$	600	5
실시예 5	$Pb(Zr,Ti)O_3$	600	10
실시예 6	$Pb(Zr,Ti)O_3$	650	5
실시예 7	$Pb(Zr,Ti)O_3$	700	5
실시예 8	$Pb(Zr,Ti)O_3$	700	6
실시예 9	$Pb(Zr,Ti)O_3$	800	5
실시예 10	$Pb(Zr,Ti)O_3$	900	5
실시예 11	$Pb(Zr,Ti)O_3$	1200	5
실시예 12	TiO_2	-	-
실시예 13	TiO_2	500	5
실시예 14	TiO_2	600	5
실시예 15	TiO_2	700	2
실시예 16	TiO_2	800	2
실시예 17	TiO_2	900	5
실시예 18	TiO_2	1000	5
실시예 19	이트리아 안정화 지르코니아(YSZ)	-	-
실시예 20	이트리아 안정화 지르코니아(YSZ)	600	2
실시예 21	이트리아 안정화 지르코니아(YSZ)	800	2
실시예 22	이트리아 안정화 지르코니아(YSZ)	1000	2
실시예 23	GDC	-	-
실시예 24	GDC/Gd_2O_3	-	-
실시예 25	GDC/Gd_2O_3	600	2
실시예 26	GDC/Gd_2O_3	-	-
실시예 27	GDC/Gd_2O_3	800	2
실시예 28	GDC/Gd_2O_3	1000	2
실시예 29	텅스텐 카바이드(WC)	-	-
실시예 30	텅스텐 카바이드(WC)	700	3
실시예 31	질화 알루미늄(AlN)	-	-
실시예 32	질화 알루미늄(AlN)	500	2

실시예 33	질화 알루미늄(AlN)	600	2
실시예 34	질화 알루미늄(AlN)	800	2
실시예 35	질화 알루미늄(AlN)	1000	2
실시예 36	붕소화 알루미늄(AlB_{12})	-	-
실시예 37	붕소화 알루미늄(AlB_{12})	700	3
실시예 38	붕소화 란탄(LaB_6)	-	-
실시예 39	붕소화 란탄(LaB_6)	700	3
실시예 40	실리콘(Si)	-	-
실시예 41	실리콘(Si)	700	2
실시예 42	이황화몰리브덴(MoS_2)	-	-
실시예 43	이트리아(Y_2O_3)	-	-
실시예 44	이트리아(Y_2O_3)	1000	2
실시예 45	이트리아(Y_2O_3)	1050	2
실시예 46	이트리아(Y_2O_3)	1100	2
실시예 47	이트리아(Y_2O_3)	1150	2
실시예 48	이트리아(Y_2O_3)	1200	2
실시예 49	수산화인회석(HA)	-	-
실시예 50	수산화인회석(HA)	600	1
실시예 51	수산화인회석(HA)	1100	2
실시예 52	수산화인회석(HA)	600	1
실시예 53	산화알루미늄(Al_2O_3)	-	-

[0168] <실시예 54 ~ 실시예 82> 취성재료 코팅층의 제조

[0169] 상기 실시예에서 제조된 취성재료 과립을 도 2에 개략적으로 나타낸 상온진공분사 장치에 투입하였고, 노즐을 통해 상기 취성재료 과립을 기판으로 분사하여 취성재료 코팅층을 제조하였다.

[0170] 이때, 상기 취성재료 코팅층의 제조하는 상온진공분사 조건을 하기 표 2에 나타내었다.

표 2

[0171]

	취성재료 과립의 종류	운반가스 유량 (L/분)	기판이송속도 (㎜/초)	기판왕복횟수	노즐면적 ($㎜^2$)
실시예 54	$Pb(Zr,Ti)O_3$ (실시예 2)	5	1.0	5	5
실시예 55	$Pb(Zr,Ti)O_3$ (실시예 7)	13.5	1.7	7	5
실시예 56	$Pb(Zr,Ti)O_3$ (실시예 9)	13.5	1.7	3	5
실시예 57	$Pb(Zr,Ti)O_3$ (실시예 10)	13.5	1.7	3	5
실시예 58	$Pb(Zr,Ti)O_3$ (실시예 11)	6.8	1.7	3	5
실시예 59	TiO_2 (실시예 12)	6.8	1.7	5	5
실시예 60	TiO_2 (실시예 13)	6.8	1.7	5	5
실시예 61	TiO_2 (실시예 13)	13.5	1.7	5	5
실시예 62	TiO_2 (실시예 14)	13.5	1.7	5	5
실시예 63	TiO_2 (실시예 15)	6.8	0.5	5	5
실시예 64	TiO_2 (실시예 15)	13.5	1.7	5	5
실시예 65	TiO_2 (실시예 16)	2.1	0.5	5	5
실시예 66	TiO_2 (실시예 17)	6.8	1.7	5	5
실시예 67	TiO_2 (실시예 18)	6.8	1.7	5	5
실시예 68	YSZ (실시예 20)	6.8	1.7	10	5
실시예 69	YSZ (실시예 21)	3.4	1.7	5	5
실시예 70	YSZ (실시예 21)	6.8	1.7	5	5

실시예 71	YSZ (실시예 21)	13.5	1.7	5	5
실시예 72	YSZ (실시예 21)	6.8	1.7	10	5
실시예 73	YSZ (실시예 22)	6.8	1.7	10	5
실시예 74	WC (실시예 30)	13.5	0.5	5	5
실시예 75	AlN (실시예 32)	13.5	0.5	5	5
실시예 76	AlN (실시예 33)	6.8	0.5	5	5
실시예 77	AlB_{12} (실시예 37)	6.8	0.5	5	5
실시예 78	LaB_6 (실시예 39)	1.37	0.5	5	5
실시예 79	Si (실시예 41)	3.4	0.03	3	2.5
실시예 80	Si (실시예 41)	3.4	0.03	3	5
실시예 81	MoS_2 (실시예 42)	0.69	0.5	5	5
실시예 82	HA (실시예 51)	30	2	3	25.4

[0172] <실험예 1> 원료분말의 평균입경 분석

[0173] 본 발명에 따른 취성재료 과립 및 취성재료 과립의 원료로 사용될 수 있는 재료분말들의 평균입경을 분석하기 위하여 입도분석기(particle size analyzer) 및 주사전자현미경을 이용하여 각각의 재료분말들의 입경을 분석하였고, 그 결과를 도 3 ~ 도 6에 나타내었다.

[0174] 도 3에 나타낸 바와 같이, $Pb(Zr,Ti)O_3$ 원료분말의 평균입경(d50)은 약 1.36 ㎛인 것을 알 수 있고, 도 4에 나타낸 바와 같이 TiO_2 원료분말의 평균입경은 약 2.2 ㎛인 것을 알 수 있다. 또한, 도 5에 나타낸 바와 같이 취성재료 과립을 제조하기 위한 원료로 사용될 수 있는 원료분말들의 평균입경은 0.1 내지 6 ㎛인 것을 알 수 있다.

[0175] 나아가, 도 6에 나타낸 바와 같이, 본 발명에 따른 실시예 12, 실시예 43 및 실시예 49에서 제조된 취성재료 과립과 원료분말의 입도를 분석한 결과, 취성재료 과립의 크기가 원료분말 입자의 크기보다 큰 것을 알 수 있다. 이를 통해 원료분말 입자들이 결합하여 취성재료 과립이 이루어짐을 유추해낼 수 있다.

[0176] <실험예 2> 취성재료 과립의 유동성 분석

[0177] 본 발명에 따른 취성재료 과립의 유동성을 분석하기 위하여, 홀 플로우미터(Hall Flowmeter)를 이용하여 유동성 분석을 수행하였고, 그 결과를 표 3에 나타내었다.

표 3

[0178]

과립의 종류	유동도 (g/초)
$Pb(Zr,Ti)O_3$ (실시예 1)	1.67
Al_2O_3 (실시예 53)	0.94
YB_6 (열처리하기 전의 과립)	0.66
AlB_{12} (실시예 36)	0.32
HA (실시예 49)	0.46
Si (실시예 40)	0.13

[0179] 표 3에 나타낸 바와 같이, 본 발명에 따른 취성재료 과립은 우수한 유동성을 나타내는 것을 알 수 있다. 반면, 종래의 에어로졸 데포지션에 사용되었던 분말은 어떠한 흐름도 나타나지 않아 유동도를 측정할 수 없었다. 이를 통해 본 발명에 따른 취성재료 과립이 우수한 유동도를 나타내며, 상대적으로 소량의 운반가스로도 연속적으로 이송될 수 있음을 알 수 있다.

[0180] <실험예 3> 취성재료 원료분말의 코팅가능 여부 분석

[0181] 본 발명에 따른 실시예 53에서 제조된 취성재료 과립(Al_2O_3) 및 취성재료 과립과 평균입경이 유사한 원료분말(Al_2O_3)의 코팅가능 여부를 비교하기 위하여, 취성재료 과립 및 원료분말을 상온진공분사하였고 그 결과를 도 7 및 도 8에 나타내었다.

[0182] 도 7에 나타낸 바와 같이, 본 발명에 따른 취성재료 과립은 상온진공분사를 통해 코팅층을 형성할 수 있음을 알 수 있다. 반면, 상기 과립과 비슷한 크기인 원료분말은 도 8에 나타낸 바와 같이 상온진공분사를 통해 코팅층을 형성할 수 없음을 알 수 있다. 즉, 본 발명에 따른 취성재료 과립을 상온진공분사하여 코팅층을 형성할 수 있음을 알 수 있었고, 단순히 크기만 큰 원료분말은 코팅층을 형성할 수 없음을 알 수 있다. 이를 통해, 본 발명에 따른 취성재료 과립이 상온진공분사를 통한 코팅층 형성에 적합한 재료임을 확인하였다.

[0183] <실험예 4> 압축강도 분석

[0184] (1) $Pb(Zr,Ti)O_3$ 과립의 압축강도 분석

[0185] 본 발명에 따른 $Pb(Zr,Ti)O_3$ 과립의 열처리 온도에 따른 압축강도 변화 측정하기 위하여 논문(J. Kor. Ceram. Soc. Vol.3, No. 6, 660-664 (1996))에 기재된 방법을 이용하여 $Pb(Zr,Ti)O_3$ 과립의 압축강도를 측정하였고, 그 결과를 하기 표 4 및 도 9에 나타내었다.

표 4

[0186]

	압축강도 (MPa)
실시예 1	0.86
실시예 2	0.22
실시예 3	0.23
실시예 4	0.34
실시예 5	0.36
실시예 7	1.2
실시예 9	4.26
실시예 10	5.4
실시예 11	14

[0187] 표 4에 나타낸 바와 같이, 본 발명에 따른 $Pb(Zr,Ti)O_3$ 과립의 압축강도는 실시예 1 내지 5, 7, 9, 10 및 11에서의 열처리 온도에 따라 변화하는 것을 알 수 있으며, 열처리 온도가 높을수록 압축강도가 상승하는 것을 알 수 있었다. 또한, 도 9의 그래프 및 사진에 나타낸 바와 같이, 열처리 온도에 따라 $Pb(Zr,Ti)O_3$ 과립의 압축강도가 변화하여도 코팅층을 형성할 수 있음을 알 수 있으며, 이를 통해, 본 발명에 따른 취성재료 과립의 열처리 온도를 적절히 조절하여 압축강도 값을 제어할 수 있음을 확인하였다.

[0188] (2) TiO_2 과립의 압축강도 분석

[0189] 본 발명에 따른 TiO_2 과립의 열처리 온도에 따른 압축강도 변화 측정하기 위하여 논문(J. Kor. Ceram. Soc. Vol.3, No. 6, 660-664 (1996))에 기재된 방법을 이용하여 TiO_2 과립의 압축강도를 측정하였고, 그 결과를 하기 표 5 및 도 10에 나타내었다.

표 5

[0190]

	압축강도 (MPa)
실시예 12	0.58
실시예 13	0.12

실시예 14	0.16
실시예 15	0.24
실시예 16	0.28
실시예 17	1.00
실시예 18	1.90

[0191] 표 5에 나타낸 바와 같이, 본 발명에 따른 TiO_2 과립의 압축강도는 실시예 12 내지 18에서의 열처리 온도에 따라 변화하는 것을 알 수 있으며, 열처리 온도가 높은 실시예 17 및 실시예 18의 TiO_2 과립은 상대적으로 압축강도가 더욱 높은 것을 알 수 있었다. 또한, 도 10의 그래프 및 사진에 나타낸 바와 같이, 열처리 온도에 따라 TiO_2 과립의 압축강도가 변화하여도 코팅층을 형성할 수 있음을 알 수 있으며, 이를 통해, 본 발명에 따른 취성재료 과립의 열처리온도를 적절히 조절하여 압축강도 값을 제어할 수 있음을 확인하였다.

[0192] (3) 이트리아 안정화 지르코니아(YSZ) 과립의 압축강도 분석

[0193] 본 발명에 따른 이트리아 안정화 지르코니아(YSZ) 과립의 열처리 온도에 따른 압축강도 변화 측정하기 위하여 논문(J. Kor. Ceram. Soc. Vol.3, No. 6, 660-664 (1996))에 기재된 방법을 이용하여 이트리아-지르코니아 과립의 압축강도를 측정하였고, 그 결과를 하기 표 6 및 도 11에 나타내었다.

표 6

[0194]

	압축강도 (MPa)
실시예 20	0.15
실시예 21	0.18
실시예 22	0.20

[0195] 표 6에 나타낸 바와 같이, 본 발명에 따른 이트리아 안정화 지르코니아(YSZ) 과립의 압축강도는 실시예 20 내지 22에서의 열처리 온도에 따라 변화하는 것을 알 수 있으며, 열처리 온도가 높아질수록 압축강도가 높은 것을 알 수 있었다. 또한, 도 11의 그래프 및 사진에 나타낸 바와 같이, 열처리 온도에 따라 이트리아 안정화 지르코니아(YSZ) 과립의 압축강도가 변화하여도 코팅층을 형성할 수 있음을 알 수 있으며, 이를 통해, 본 발명에 따른 취성재료 과립의 열처리온도를 적절히 조절하여 압축강도 값을 제어할 수 있음을 확인하였다.

[0196] (4) GDC 및 GDC/Gd_2O_3 과립의 압축강도 분석

[0197] 본 발명에 따른 GDC 과립 및 GDC/Gd_2O_3 과립의 열처리 온도에 따른 압축강도 변화 측정하기 위하여 논문(J. Kor. Ceram. Soc. Vol.3, No. 6, 660-664 (1996))에 기재된 방법을 이용하여 GDC 및 GDC/Gd_2O_3 과립의 압축강도를 측정하였고, 그 결과를 하기 표 7에 나타내었다.

표 7

[0198]

	압축강도 (MPa)
실시예 23	0.34
실시예 24	0.37
실시예 25	0.07
실시예 26	0.48
실시예 27	0.1
실시예 28	0.27

[0199] 표 7에 나타낸 바와 같이, 본 발명에 따른 GDC 과립 및 GDC/Gd_2O_3 과립의 압축강도는 첨가된 Gd_2O_3 비율 및 열처리 온도에 따라 변화하는 것을 알 수 있으며, 이를 통해, 본 발명에 따른 취성재료 과립의 열처리온도를 적절히 조절하여 압축강도 값을 제어할 수 있음을 확인하였다.

[0200] (5) 이트리아(Y_2O_3) 과립의 압축강도 분석

[0201] 본 발명에 따른 이트리아(Y_2O_3)의 열처리 온도에 따른 압축강도 변화 측정하기 위하여 논문(J. Kor. Ceram. Soc. Vol.3, No. 6, 660-664 (1996))에 기재된 방법을 이용하여 이트리아 과립의 압축강도를 측정하였고, 그 결과를 하기 표 8에 나타내었다.

표 8

[0202]

	압축강도 (MPa)
실시예 44	0.055
실시예 45	0.081
실시예 46	0.080
실시예 47	0.085
실시예 48	0.081

[0203] 표 8에 나타낸 바와 같이, 본 발명에 따른 이트리아 과립의 압축강도는 첨가된 열처리 온도에 따라 변화하는 것을 알 수 있으며, 실시예 44 내지 48에서 열처리 온도가 높아짐에 따라 압축강도가 증가하는 추세를 나타내었다. 이를 통해, 본 발명에 따른 취성재료 과립의 열처리온도를 적절히 조절하여 압축강도 값을 제어할 수 있음을 확인하였다.

[0204] <실험예 5> 취성재료 과립의 압축강도에 따른 코팅가능 여부 분석

[0205] 본 발명에 따른 취성재료 과립의 강도 변화에 따른 코팅가능 여부를 분석하기 위하여, 산화알루미늄(Al_2O_3) 취성재료 과립의 압축강도를 변화시키며 상온진공분사를 통한 코팅을 수행하였고, 그 결과를 도 12에 나타내었다.

[0206] 도 12에 나타낸 바와 같이, 압축강도가 0.72 MPa인 취성재료 과립 및 압축강도가 3 MPa인 취성재료 과립은 상온진공분사를 통해 코팅층을 형성하는 것을 알 수 있다. 반면, 압축강도가 27 MPa를 초과하는 취성재료 과립은 코팅층을 형성하지 못하는 것을 알 수 있다. 이를 통해, 본 발명에 따른 취성재료 과립이 0.05 내지 20 MPa의 압축강도 값을 가짐에 따라 상온진공분사를 통해 코팅층을 형성할 수 있음을 확인하였다.

[0207] <실험예 6> 이황화 몰리브덴 과립 및 분말의 상온진공분사 코팅가능여부 분석

[0208] 본 발명에 따른 실시예 42에서 제조된 이황화몰리브덴(MoS_2) 과립, 및 이황화몰리브덴 과립의 원료로 사용된 이황화몰리브덴 분말(입자크기 : 0.6 ㎛, 실험예 1 참조)을 상온진공분사하여 코팅층을 형성하였고, 그 결과를 도 13에 나타내었다.

[0209] 도 13에 나타낸 바와 같이, 본 발명에 따른 이황화몰리브덴 과립을 상온진공분사하여 코팅층을 형성할 수 있음을 알 수 있었다. 반면, 이황화몰리브덴 분말을 상온진공분사하는 경우, 코팅층이 제대로 형성되지 않았으며, 코팅된 부분 역시 쉽게 세척되는 것을 알 수 있다. 또한, 본 발명에 따른 이황화몰리브덴 과립은 유량이 0.69 L/min인 경우임에도 코팅이 원활하게 진행되었으나, 이황화몰리브덴 분말의 경우 과립과 동일한 유량에서는 압분체가 형성되었다. 나아가, 상대적으로 많은 유량을 공급하여도 코팅이 원활하게 진행되지 않음을 알 수 있다. 이를 통해 종래의 상온진공분사를 통해 코팅층을 형성할 수 없었던 분말(이황화몰리브덴)을 본 발명에 따른 취성재료 과립으로 과립화하는 경우, 상온진공분사를 통해 코팅층을 형성할 수 있음을 확인하였다.

[0210] <실험예 7> X-선 회절분석

[0211] (1) 취성재료 과립의 결정상 분석

[0212] 본 발명에 따른 취성재료 과립의 열처리 온도에 따른 결정상 변화를 알아보기 위해 실시예 1에서 제조된 $Pb(Zr,Ti)O_3$ 과립 및 실시예 31에서 제조된 질화 알루미늄(AlN)을 질소분위기에서 열처리한 후, X-선 회절분석(XRD)하였고, 그 결과를 도 14 및 도 15에 나타내었다.

[0213] 도 14에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 $Pb(Zr,Ti)O_3$ 과립은 열처리 온도를 500 ℃, 600 ℃, 650 ℃, 700 ℃, 800 ℃, 900 ℃로 수행하고 열처리 시간을 5시간, 6시간, 24시간으로 수행하여도 결정상이 변화하지 않는 것을 알 수 있다.

[0214] 또한, 도 15에 나타낸 바와 같이, 본 발명에 따른 질화 알루미늄(AlN) 과립은 열처리 온도를 600 ℃, 800 ℃, 1000 ℃로 수행하여도 결정상이 변화하지 않는 것을 알 수 있다. 이를 통하여 본 발명에 따른 취성재료 과립은 열처리 후에도 결정구조 변화가 없음을 확인하였다.

[0215] (2) 취성재료 코팅층의 결정상 분석

[0216] 본 발명에 따른 실시예 2 및 8에서 제조된 $Pb(Zr,Ti)O_3$ 과립을 상온진공분사하여 코팅층을 형성한 후 형성된 코팅층을 열처리하였고, 이를 X-선 회절분석(XRD)하여 결정상 변화를 알아보았으며, 그 결과를 도 16에 나타내었다.

[0217] 도 16에 나타낸 바와 같이, 본 발명에 따른 $Pb(Zr,Ti)O_3$ 과립을 코팅한 후, 후열처리한 코팅층은 이차상의 발생이나 결정구조의 변화가 발생하지 않는 것을 알 수 있으며, 이를 통해 과립제조 시의 열처리조건에 따른 코팅층의 결정구조의 변화는 나타나지 않는 것을 알 수 있다.

[0218] <실험예 8> 주사전자현미경 관찰

[0219] (1) $Pb(Zr,Ti)O_3$ 과립의 미세구조 분석

[0220] 본 발명에 따른 실시예 1에서 제조된 $Pb(Zr,Ti)O_3$(PZT) 과립의 열처리 온도에 따른 미세구조 변화를 관찰하기 위하여 주사전자현미경을 통해 관찰하였고, 그 결과를 도 17 및 도 18에 나타내었다.

[0221] 도 17에 나타낸 바와 같이, 본 발명에 따른 $Pb(Zr,Ti)O_3$(PZT) 과립은 구형의 과립으로 제조된 것을 알 수 있다. 또한, 도 18에 나타낸 바와 같이, 700 ℃, 800 ℃, 900 ℃, 1200 ℃의 온도로 과립을 열처리한 결과, 열처리 온도가 높을수록 거대입자가 결합된 과립형상을 나타내는 것을 알 수 있었다.

[0222] (2) $Pb(Zr,Ti)O_3$ 코팅층의 미세구조 분석

[0223] 본 발명에 따른 실시예 8에서 제조된 $Pb(Zr,Ti)O_3$(PZT) 과립을 상온진공분사하여 코팅층을 형성하였고, 형성된 코팅층을 700 ℃의 온도로 1시간 동안 열처리하여 열처리 전후의 미세구조 변화를 주사전자현미경을 통해 관찰하였고, 그 결과를 도 19에 나타내었다.

[0224] 도 19에 나타낸 바와 같이, $Pb(Zr,Ti)O_3$(PZT) 과립을 상온진공분사하여 형성된 코팅층은 균열의 발생없이 건전한 미세구조를 나타내는 것을 알 수 있으며, 층상구조(lamella)가 이루어지지 않은 균일한 미세구조를 가지는 것을 알 수 있다. 또한, 코팅층의 열처리 후에도 코팅층으로 균열이 발생하지 않는 것을 알 수 있으며, 이를 통해 본 발명에 따른 취성재료 과립을 상온진공분사함으로써 코팅층을 형성할 수 있으며, 형성된 코팅층의 미세구조가 건전함을 확인하였다.

[0225] (3) GDC 및 GDC/Gd_2O_3 코팅층의 미세구조 분석

[0226] 본 발명에 따른 실시예 23에서 제조된 GDC 과립과 실시예 25 및 27에서 제조된 GDC/Gd_2O_3 과립을 상온진공분사하여 형성된 코팅층을 주사전자현미경으로 관찰하였고, 그 결과를 도 20에 나타내었다.

[0227] 도 20에 나타낸 바와 같이, 실시예 23에서 제조된 GDC 과립을 상온진공분사하여 코팅층을 형성할 수 있음을 알 수 있고, 실시예 25 및 27에서 제조된 GDC와 Gd_2O_3를 혼합하여 제조된 GDC/Gd_2O_3 과립을 상온진공분사함으로써 코팅층을 형성할 수 있음을 알 수 있다. 이를 통해 본 발명에 따른 취성재료 과립이 혼합분말을 이용하여 제조되어도 코팅층 형성에 용이함을 확인하였다.

[0228] (4) 수산화인회석(HA) 과립 및 코팅층의 미세구조 분석

[0229] 본 발명에 따른 실시예 49 및 52에서 제조된 수산화인회석(HA) 과립의 미세구조와 수산화인회석 코팅층의 미세구조를 분석하기 위하여, 주사전자현미경으로 관찰하였고, 그 결과를 도 21 내지 23에 나타내었다.

[0230] 도 21에 나타낸 바와 같이, 본 발명에 따른 실시예 49에서 제조된 수산화인회석 과립은 구형의 과립형태로 제조되는 것을 알 수 있다. 또한, 도 22에 나타낸 바와 같이 실시예 52에서 제조된 수산화인회석 과립은 열처리 전 PMMA 입자를 포함하고 있으나, 열처리를 통해 PMMA 입자를 제거함으로써 PMMA 입자가 위치하던 자리에 기공이 생성되는 것을 알 수 있다. 나아가, 도 23에 나타낸 바와 같이, 실시예 49의 수산화인회석 과립을 이용하여 형성된 코팅층은 수산화인회석 분말을 이용하여 형성된 코팅층과 미세구조 상의 차이가 없는 것을 알 수 있다. 상기 결과를 통하여 수산화인회석 과립이 구형으로 제조되고, 고분자 재료를 첨가함에 따라 기공을 형성시킬 수 있음을 알 수 있으며, 또한, 본 발명에 따른 취성재료 과립은 종래의 분말을 이용하여 형성된 코팅층과 비교하여 구조 상의 차이가 없는 코팅층을 형성할 수 있음을 확인하였다.

[0231] <실험예 9> 취성재료 과립의 코팅조건에 따른 코팅특성 분석

[0232] 본 발명에 따른 취성재료 과립의 유량 및 기판 왕복횟수에 따른 코팅특성을 분석하기 위하여 실시예 21에서 제조된 이트리아 안정화 지르코니아(YSZ) 과립을 유량 및 기판 왕복횟수를 변화시키며 상온진공분사하여 코팅하였고, 그 결과를 도 24 및 도 25에 나타내었다.

[0233] 도 24에 나타낸 바와 같이, 본 발명에 따른 이트리아 안정화 지르코니아(YSZ) 과립을 상온진공분사함에 있어서, 유량을 변화시키며 수행하였고 유량의 변화에 따른 코팅층의 표면을 관찰하였다. 그 결과, 이트리아 안정화 지르코니아(YSZ) 과립의 유량이 증가할수록 성막되는 과립의 양이 증가하여 사진 상으로 더욱 진하게 표현되는 것을 알 수 있다. 또한, 도 25에 나타낸 바와 같이, 기판의 왕복횟수를 5회에서 10회로 증가시킨 결과 더욱 많은 양의 과립이 성막되어 사진 상에 더욱 진하게 표현되는 것을 알 수 있다. 이를 통해, 본 발명에 따른 취성재료 과립을 상온진공분사하여 코팅층을 형성할 수 있음을 확인하였고, 코팅조건의 적절한 제어를 통해 코팅을 원활하게 수행할 수 있음을 확인하였다.

[0234] <실험예 10> 취성재료 과립의 대면적 코팅능력 분석

[0235] 본 발명에 따른 취성재료 과립을 이용하여 대면적 기판을 코팅할 수 있는지 여부를 확인하기 위하여, 실시예 12에서 제조된 TiO_2 과립 및 TiO_2 원료분말을 600 × 650 (mm^2) 면적의 기판에 코팅하였다. 이때, TiO_2 과립 및 TiO_2 분말의 코팅조건은 동일하게 수행하였으며, 그 결과는 도 26에 나타내었다.

[0236] 도 26에 나타낸 바와 같이, 일반적인 TiO_2 분말을 이용하여 대면적 기판을 코팅하는 경우, 기판의 가로방향으로 나타난 선들과 같이 불균일한 패턴이 관찰되었다. 반면, 본 발명에 따른 TiO_2 과립의 경우 대면적 기판 표면에 균일한 코팅층을 형성함을 알 수 있으며, 이를 통해 본 발명에 따른 취성재료 과립은 상온진공분사를 통한 연속 과립 공급이 가능하여 대면적 기판의 코팅에 적합한 특성을 나타냄을 확인하였다.

[0237] <실험예 11> 취성재료 과립의 코팅전후 입자상태 분석

[0238] 본 발명에 따른 취성재료 과립의 상온진공분사 전후의 상태를 분석하기 위하여, 상온진공분사장치로 공급하기

전의 과립(실시예 1), 노즐로 운반되지 않고 혼합용기 내에 잔류하는 과립 및 노즐을 통해 분사되어 진공챔버 내에 잔류하는 과립을 주사전자현미경으로 관찰하였고, 그 결과를 도 27에 나타내었다.

[0239] 도 27에 나타낸 바와 같이, 노즐로 운반되지 않고 잔류하는 과립 및 노즐을 통해 분사되어 진공챔버 내에 잔류하는 과립은 모두 과립형태를 유지하는 것을 알 수 있으며, 이는 상온진공분사장치로 공급하기 전의 과립 형태와 일치하는 것을 알 수 있다. 이를 통해, 본 발명에 따른 취성재료 과립은 상온진공과립분사공정에 있어서, 해쇄되지 않은 상태에서 노즐을 통해 분사되며, 노즐을 통해 분사된 후에도 과립의 형태를 그대로 유지하는 것을 확인하였다.

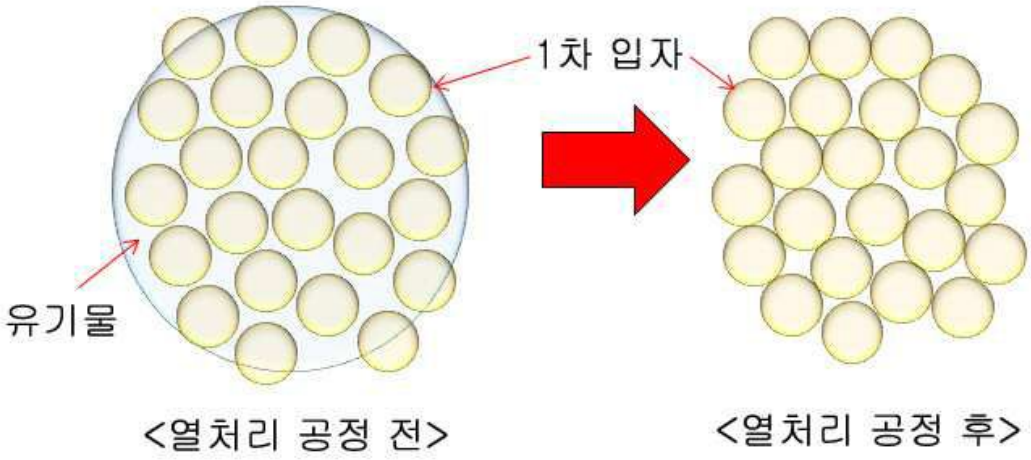
[0240] <실험예 12> 취성재료 코팅층의 전기적 특성 분석

[0241] 본 발명에 따른 실시예 7에서 제조된 $Pb(Zr,Ti)O_3$ 과립을 이용하여 코팅층을 형성한 후 700 ℃ 온도로 후열처리하여 $Pb(Zr,Ti)O_3$ 코팅층을 제조하였고, 제조된 $Pb(Zr,Ti)O_3$ 코팅층의 전기적 특성을 유전상수 및 P-E 강유전성 측정방법으로 분석하였으며, 그 결과를 도 28에 나타내었다.

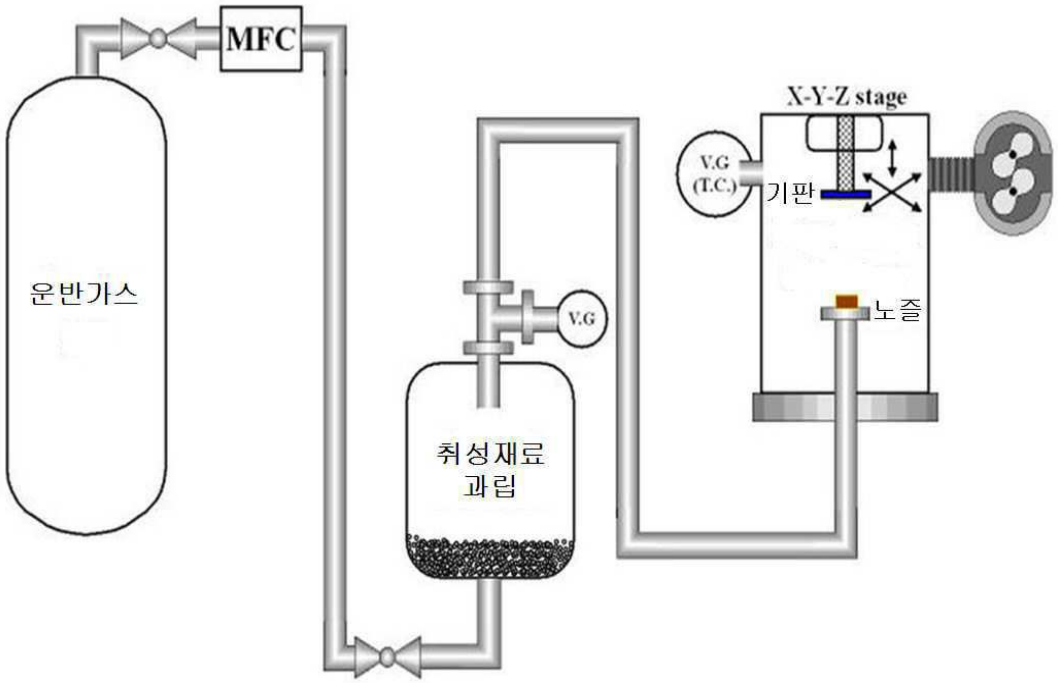
[0242] 도 28에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 $Pb(Zr,Ti)O_3$ 과립을 이용하여 제조된 $Pb(Zr,Ti)O_3$ 코팅층의 유전특성(도 23의 (a))과 강유전 이력곡선(도 23의 (b))을 분석한 결과 전형적인 강유전체 코팅층의 특성을 나타내는 것을 알 수 있다.

도면

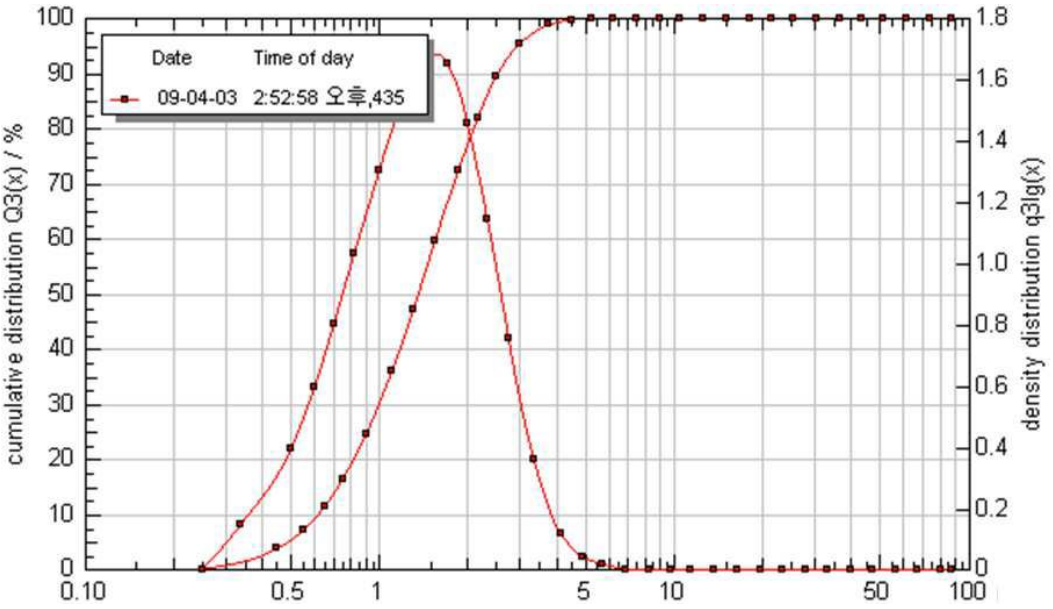
도면1



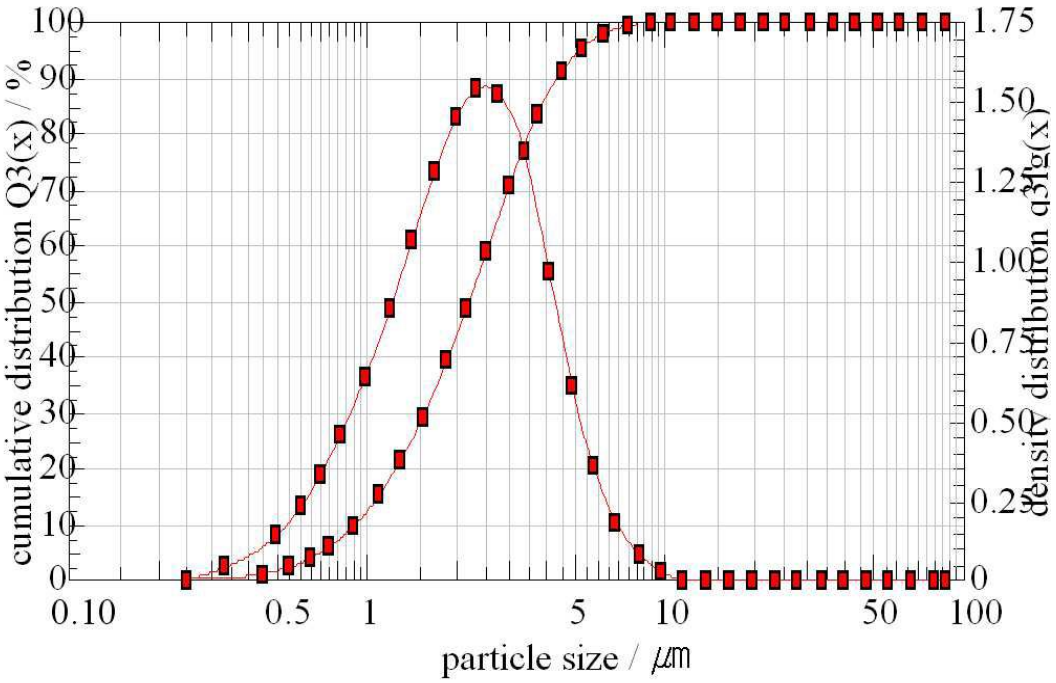
도면2


MFC
운반가스
V.G
취성재료
과립
X-Y-Z stage
V.G
(T.C.)
기판
노즐

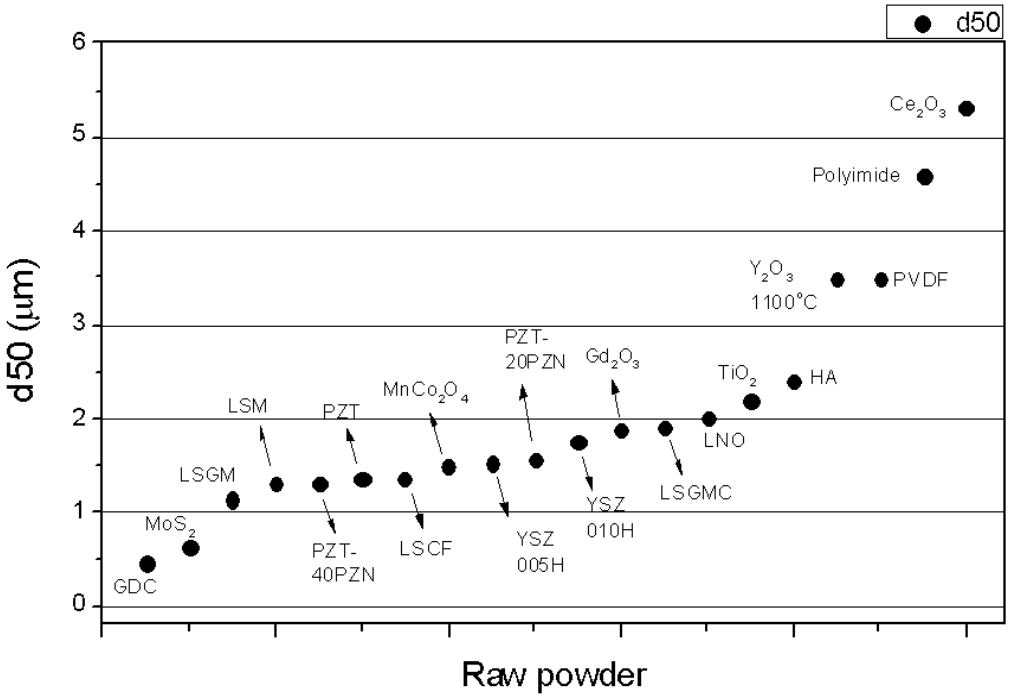
도면3


Date
Time of day
09-04-03 2:52:58 오후,435
cumulative distribution Q3(x) / %
density distribution q3lg(x)
0.10
0.5
1
5
10
50
100

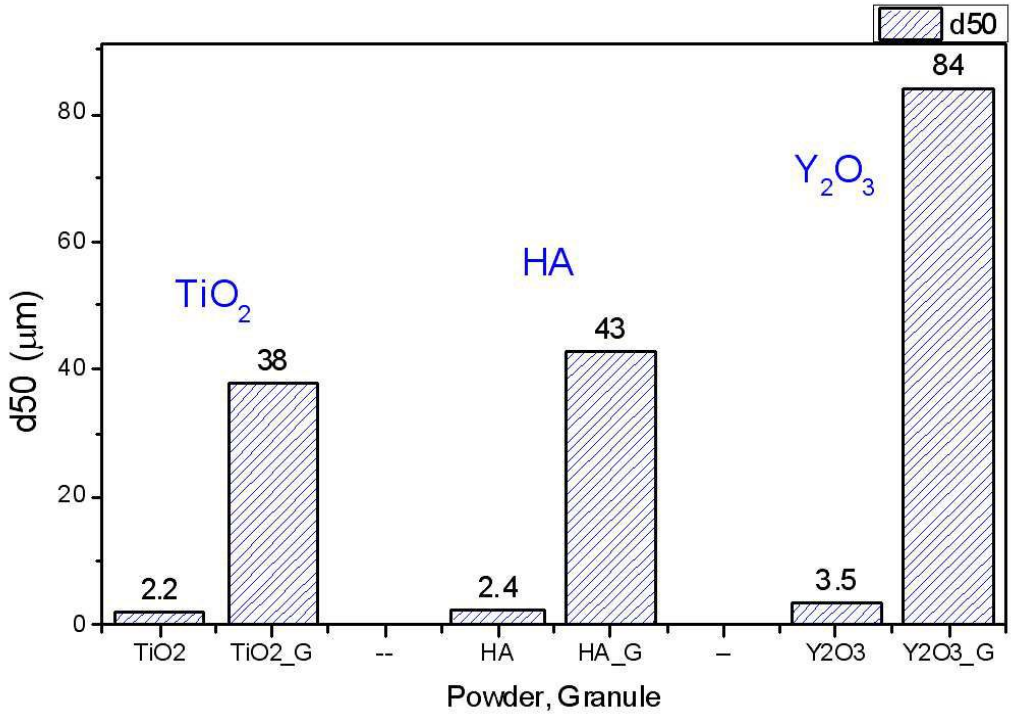
도면4


cumulative distribution Q3(x) / %
density distribution q3(x)
particle size / μm
0.10
0.5
1
5
10
50
100

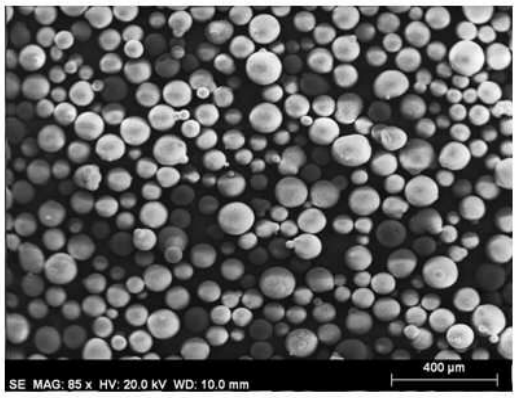
도면5

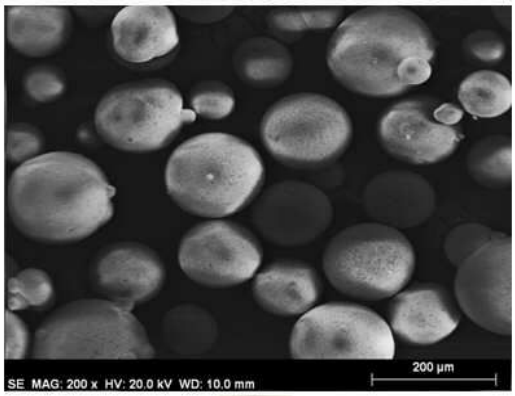

d50
d50 (μm)
Raw powder
GDC
MoS2
LSGM
LSM
PZT-
40PZN
PZT
LSCF
MnCo2O4
YSZ
005H
PZT-
20PZN
Gd2O3
YSZ
010H
LSGMC
TiO2
LNO
HA
Y2O3
1100°C
PVDF
Polyimide
Ce2O3

도면6


d50
84
80
60
40
20
0
Y_2O_3
HA
TiO_2
43
38
2.2
2.4
3.5
d50 (μm)
TiO2
TiO2_G
--
HA
HA_G
–
Y2O3
Y2O3_G
Powder, Granule

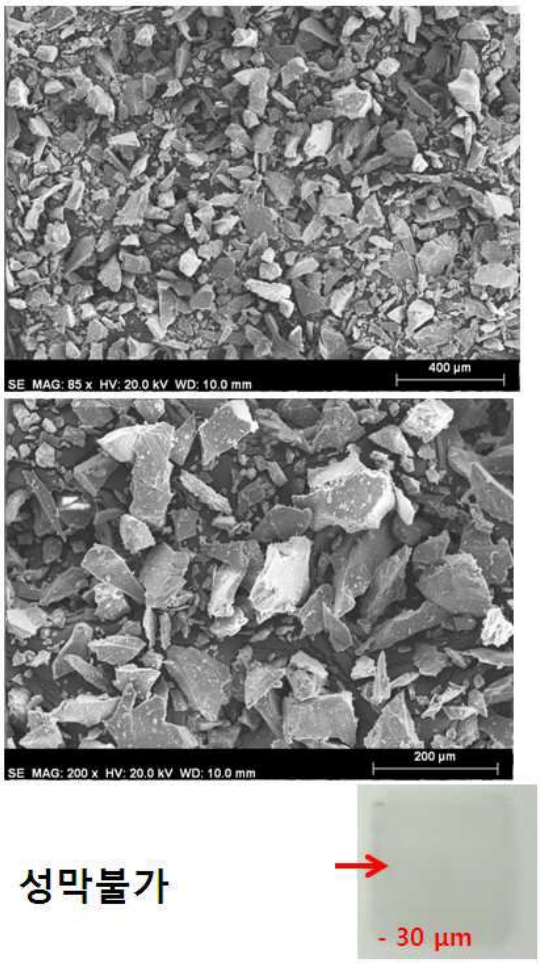
도면7


400 μm
SE MAG: 85 x HV: 20.0 kV WD: 10.0 mm

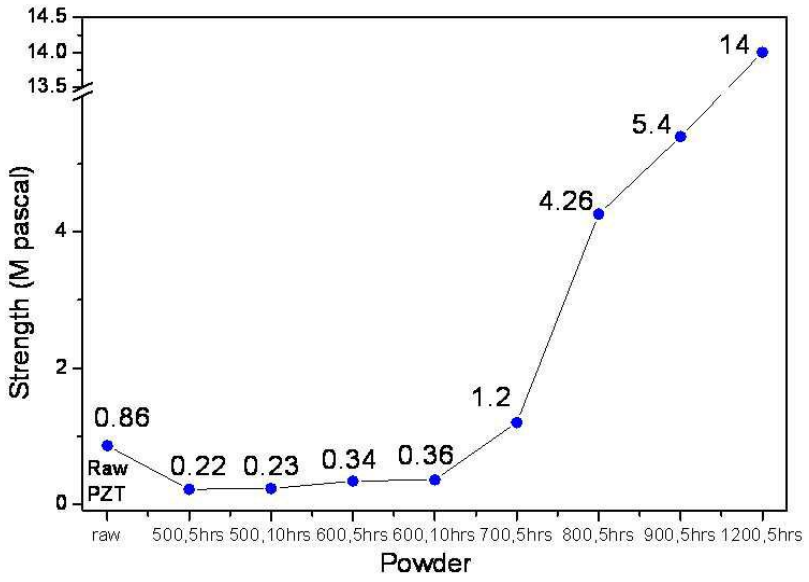

200 μm
SE MAG: 200 x HV: 20.0 kV WD: 10.0 mm


성막가능

도면8


400 μm
SE MAG: 85 x HV: 20.0 kV WD: 10.0 mm
200 μm
SE MAG: 200 x HV: 20.0 kV WD: 10.0 mm
성막불가
- 30 μm

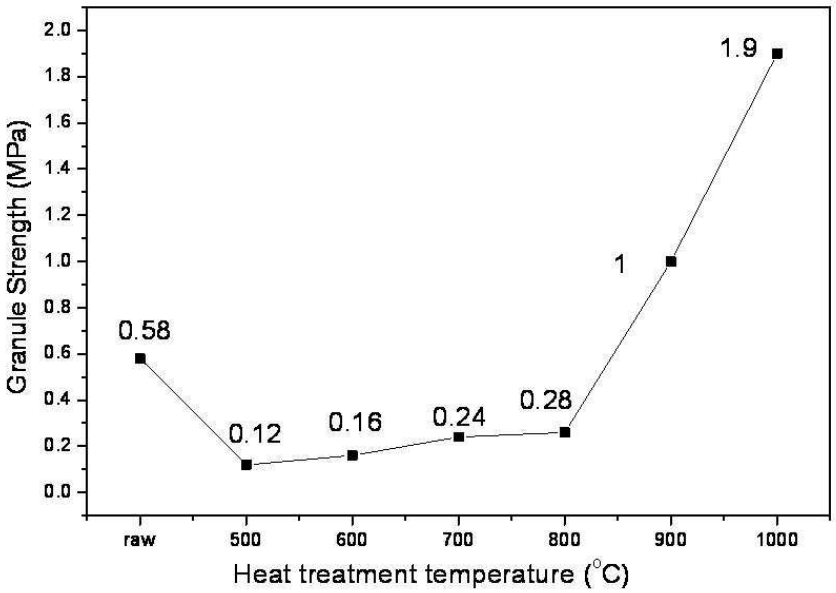
도면9

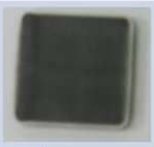
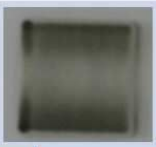


압축강도	코팅층	압축강도	코팅층
0.22 MPa		4.26 MPa	
1.2 MPa		5.4 MPa	

압축강도	코팅층
14 MPa	

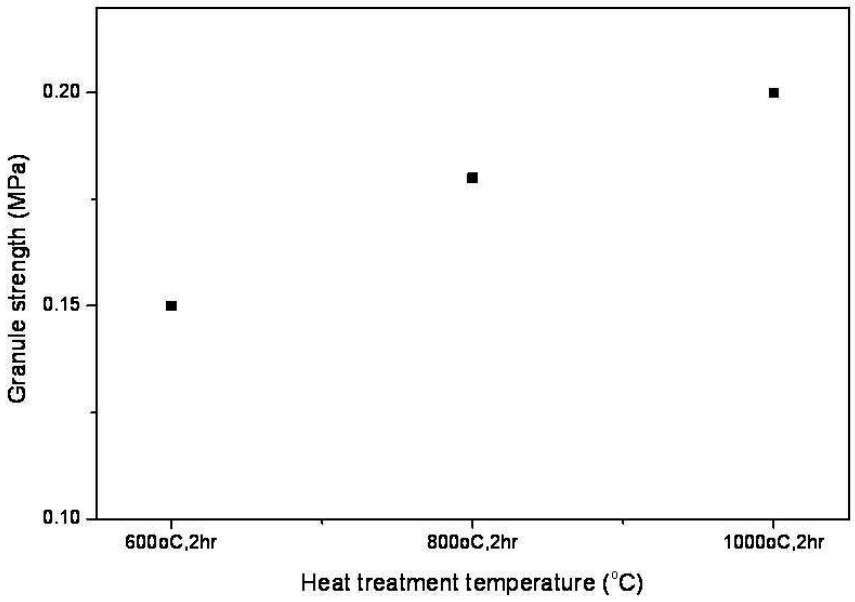
도면10

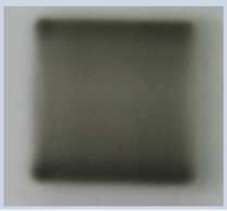
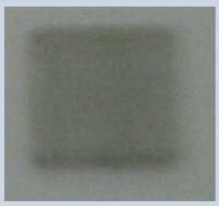


압축강도	코팅층	압축강도	코팅층
0.58 MPa		0.24 MPa	
0.12 MPa		0.28 MPa	
0.16 MPa		1.00 MPa	

압축강도	코팅층
14 MPa	

도면11



압축강도	코팅층
0.15 Mpa	
0.18 Mpa	
0.20 MPa	

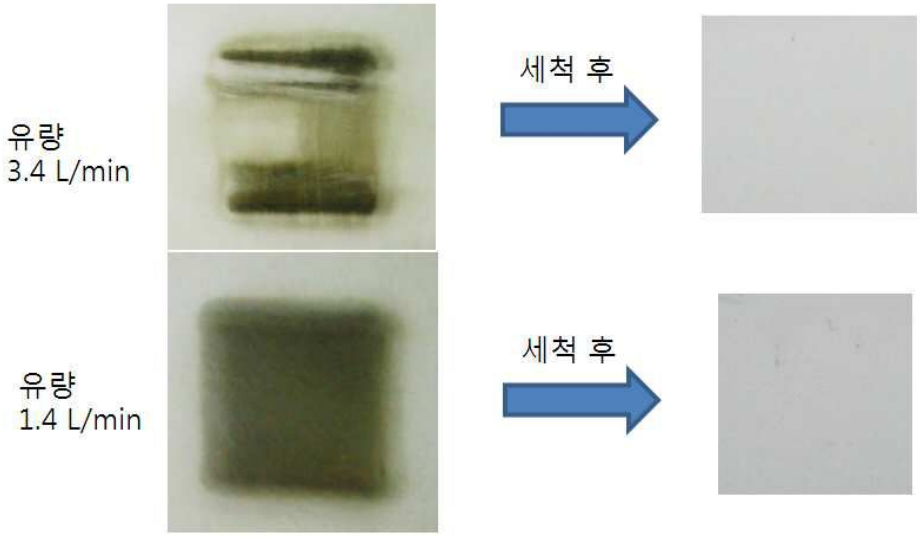
도면12

압축강도	코팅면
0.72 MPa	 코팅가능
3 MPa	 코팅가능
27 MPa	 **코팅불가**

도면13

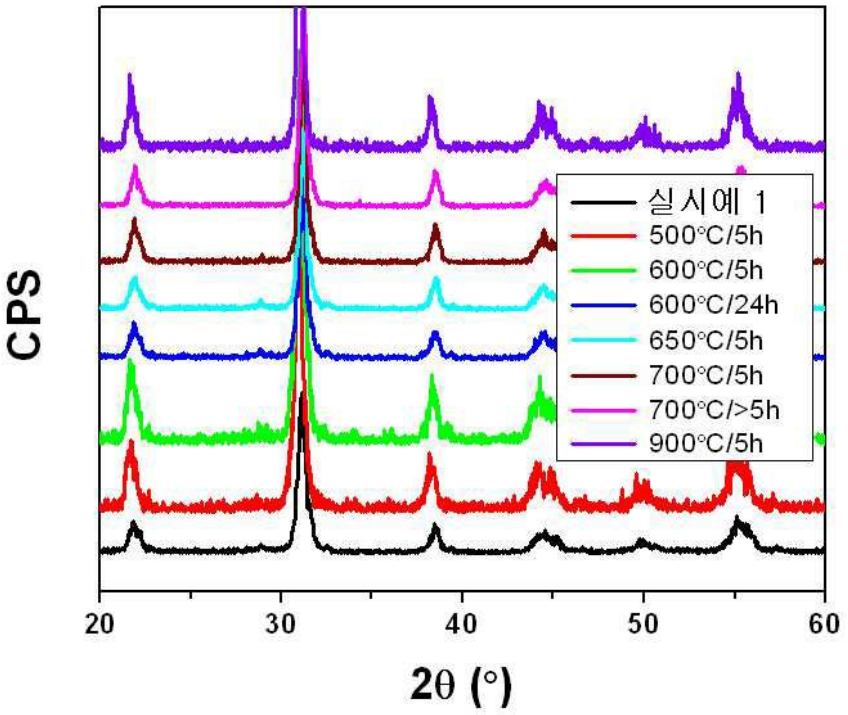


<MoS_2 과립을 이용한 코팅결과>
(유량 0.63L/분)

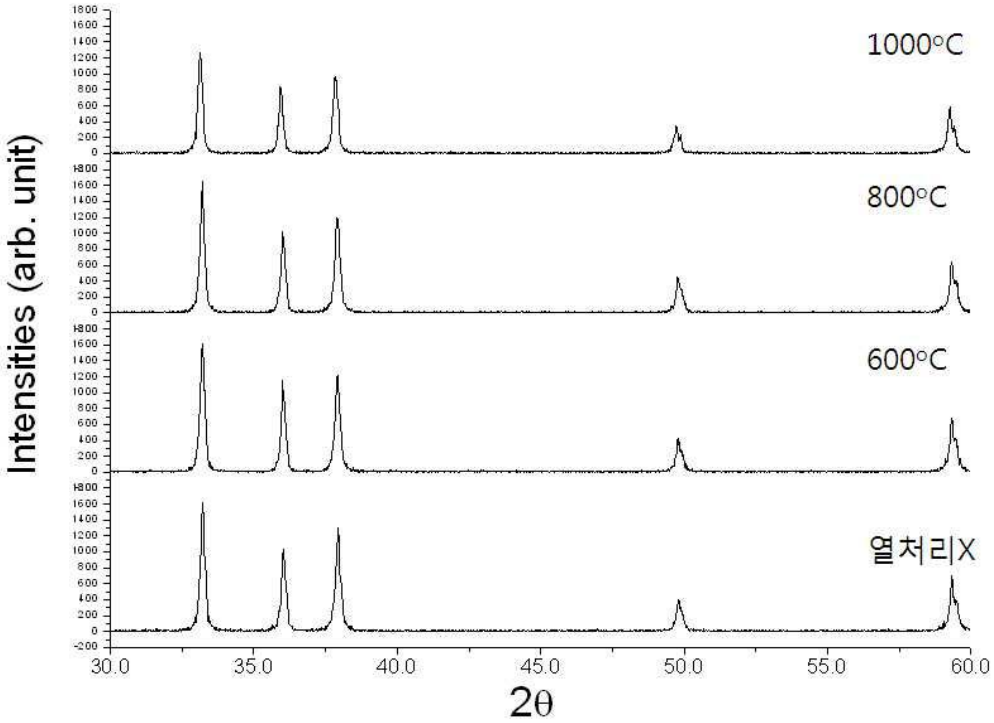


<MoS_2 원료분말을 이용한 코팅결과>

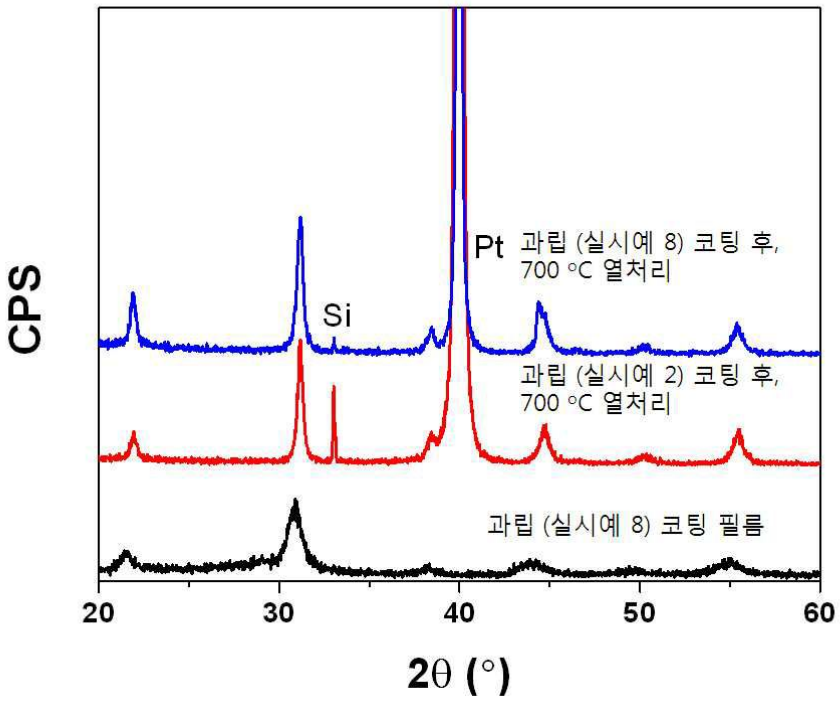
도면14


CPS
실시예 1
500°C/5h
600°C/5h
600°C/24h
650°C/5h
700°C/5h
700°C/>5h
900°C/5h
20
30
40
50
60
2θ (°)

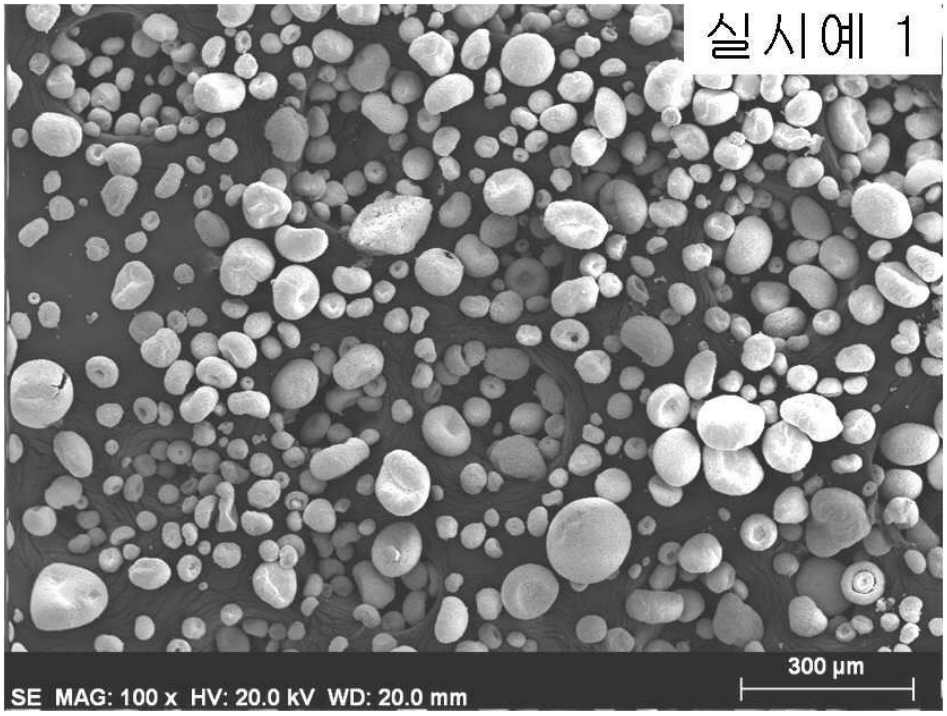
도면15


Intensities (arb. unit)
1000°C
800°C
600°C
열처리X
30.0
35.0
40.0
45.0
50.0
55.0
60.0
2θ

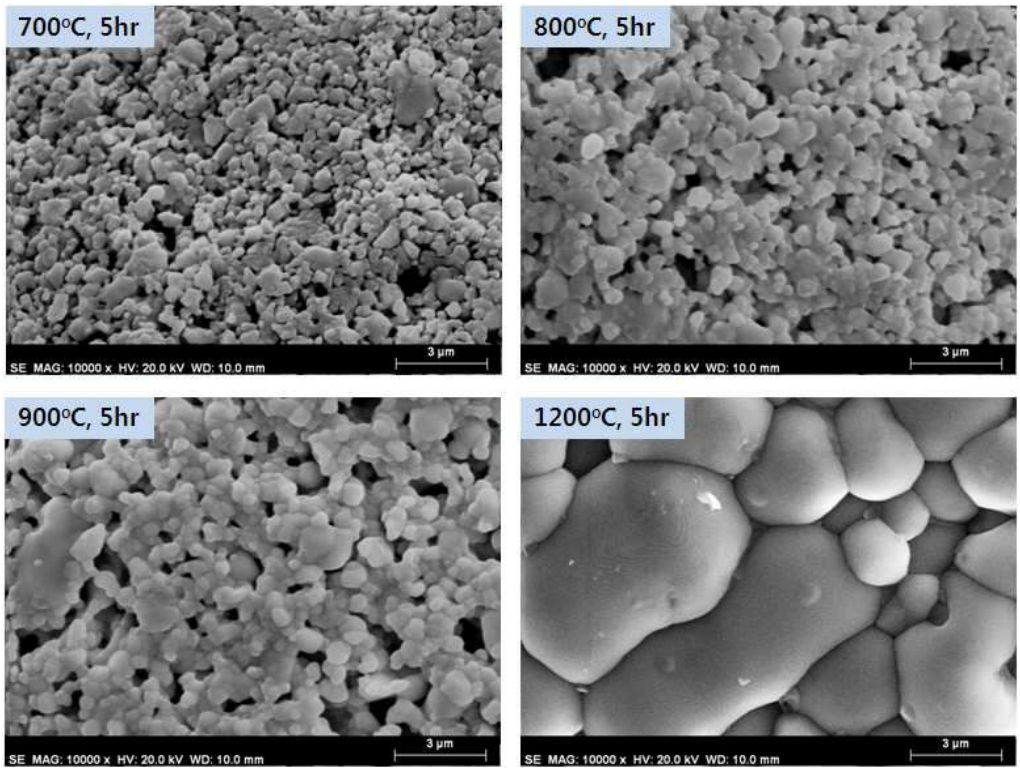
도면16


CPS
Si
Pt
과립 (실시예 8) 코팅 후,
700 °C 열처리
과립 (실시예 2) 코팅 후,
700 °C 열처리
과립 (실시예 8) 코팅 필름
20
30
40
50
60
2θ (°)

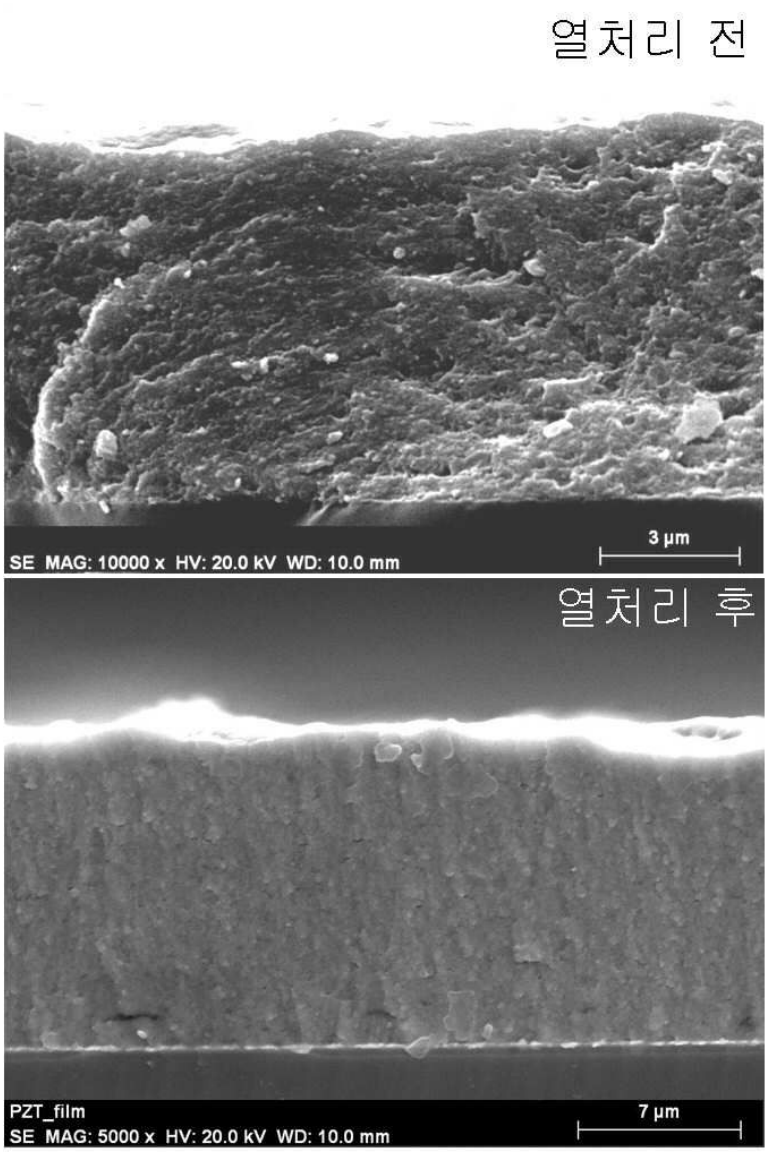
도면17


실시예 1
300 μm
SE MAG: 100 x HV: 20.0 kV WD: 20.0 mm

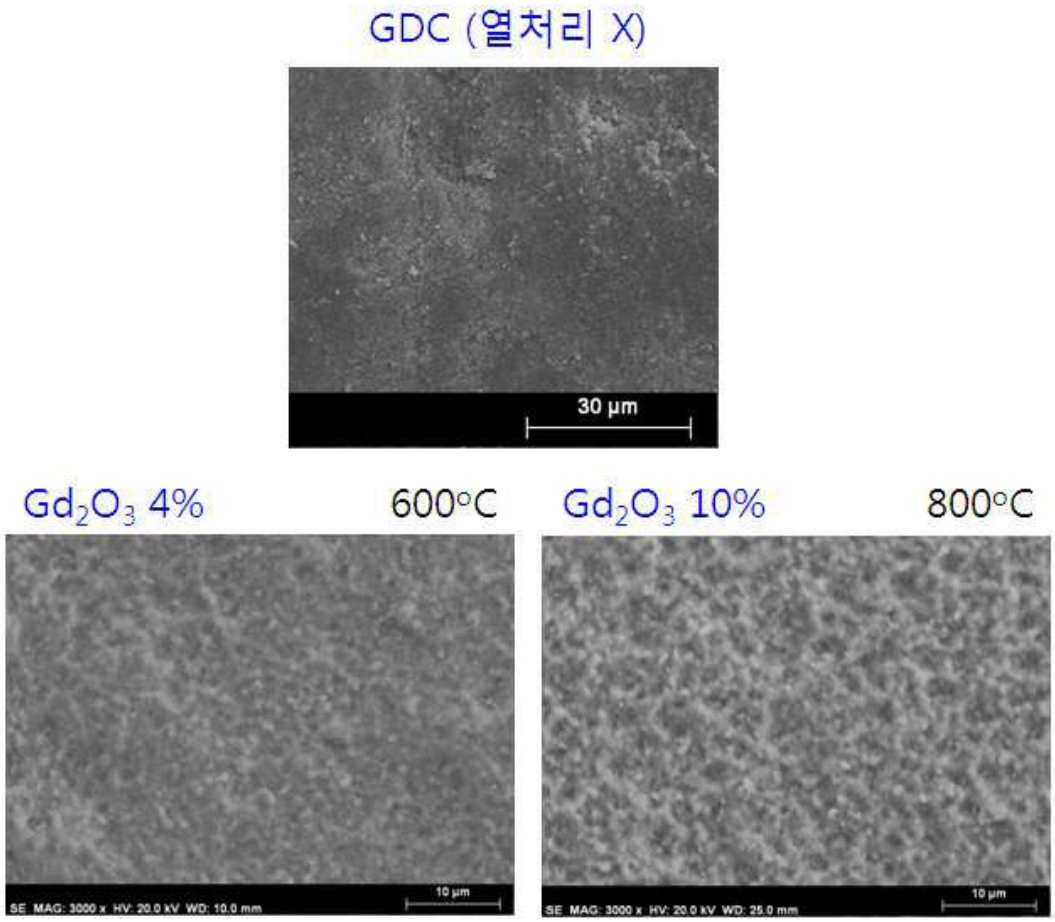
도면18


700°C, 5hr
800°C, 5hr
900°C, 5hr
1200°C, 5hr
SE MAG: 10000 x HV: 20.0 kV WD: 10.0 mm
3 μm

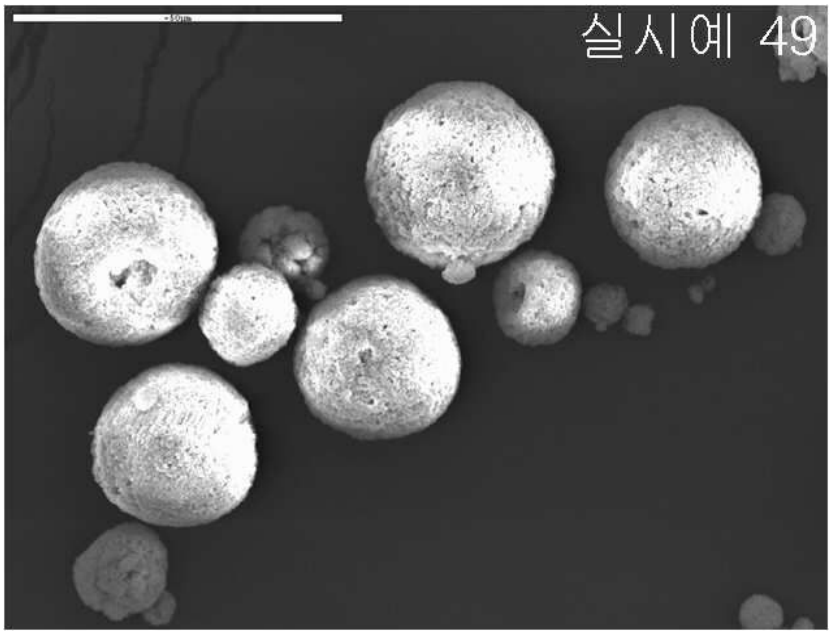
도면19


열처리 전
SE MAG: 10000 x HV: 20.0 kV WD: 10.0 mm
3 μm
열처리 후
PZT_film
SE MAG: 5000 x HV: 20.0 kV WD: 10.0 mm
7 μm

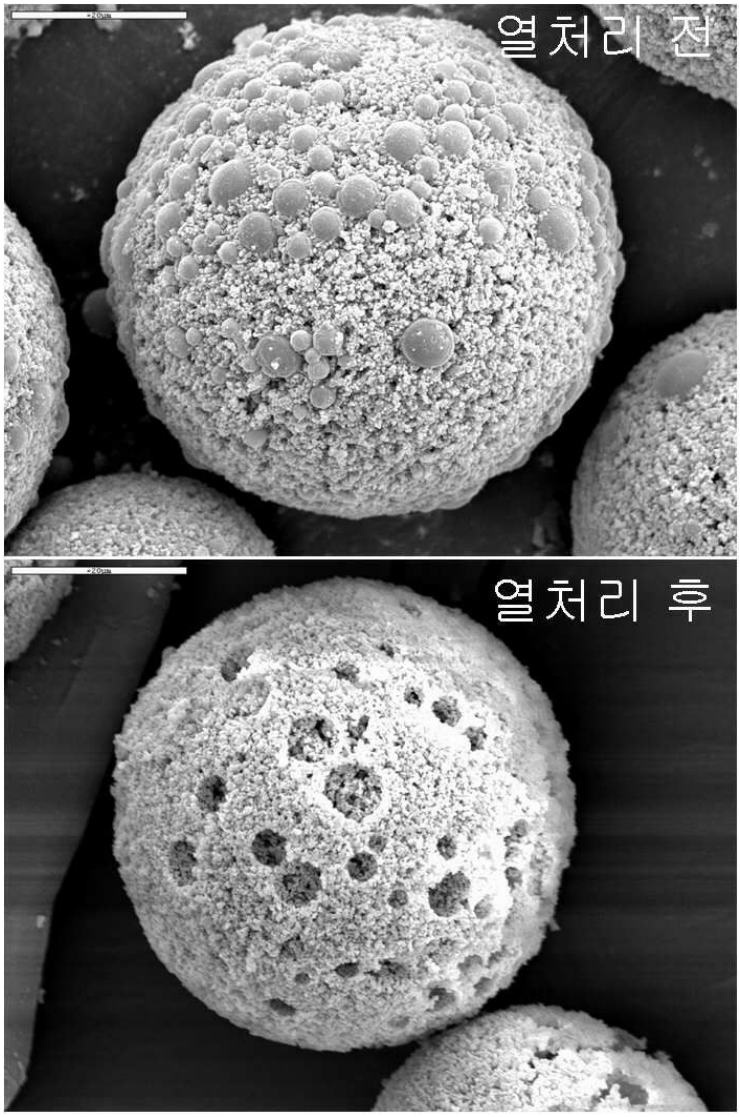
도면20



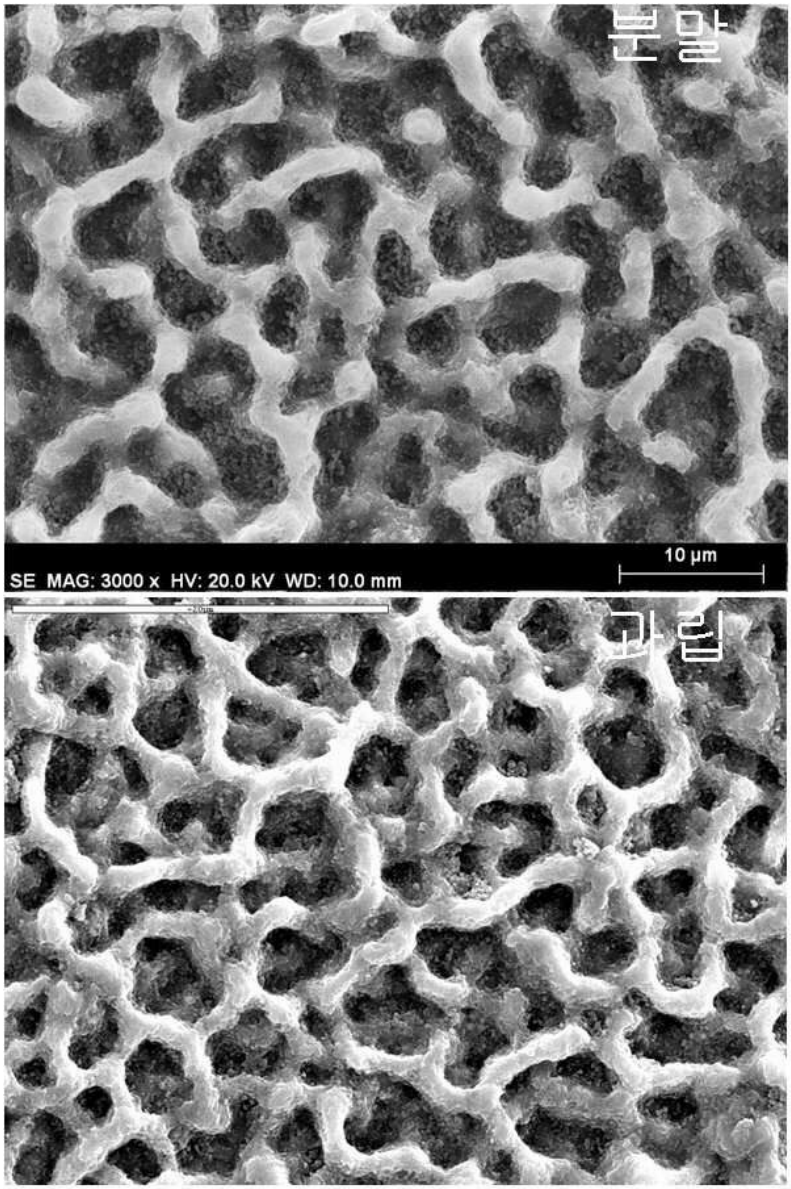
도면21



도면22



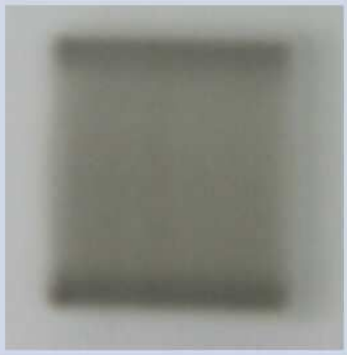
도면23



도면24

유량	3.4 L/min	6.8 L/min	13.5 L/min
코팅막			

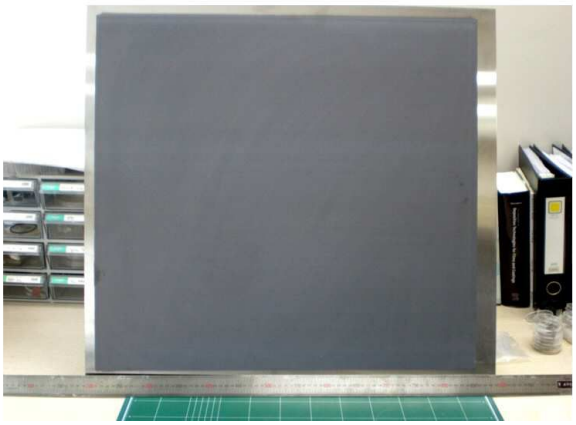
도면25

왕복횟수	5회	10회
코팅막		

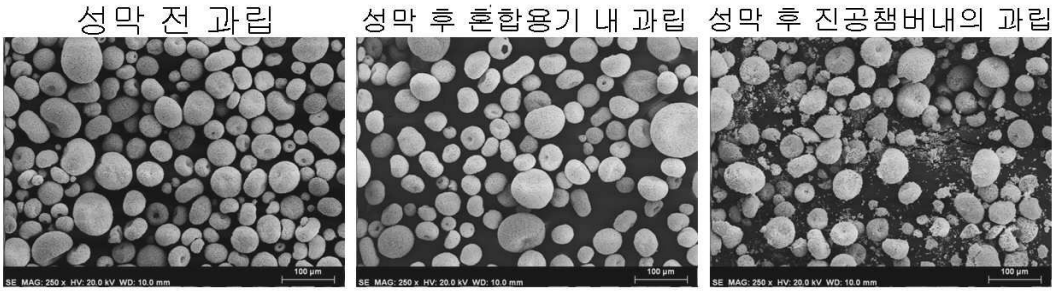
도면26

<코팅조건>
유량 : 350 L/min,
기판 왕복 횟수 : 3회
기판이동속도 : 300mm/min

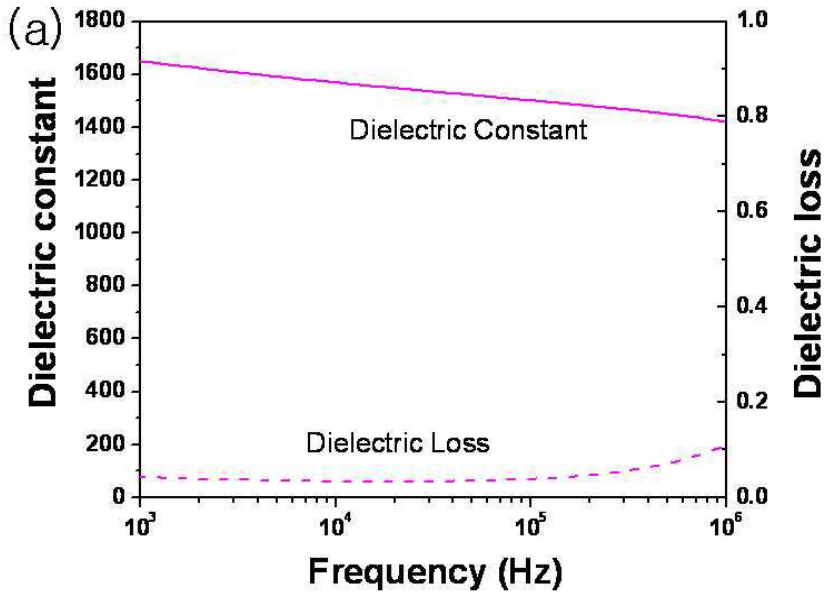


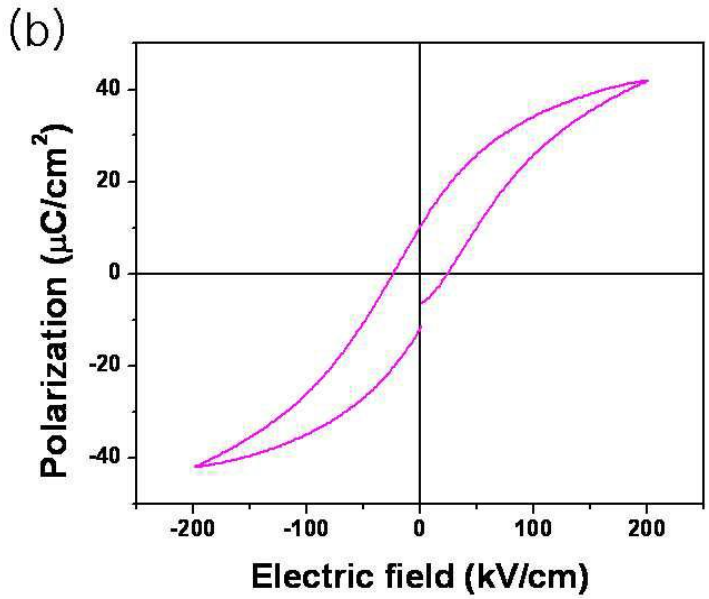


도면27



도면28


(a)
Dielectric constant
Dielectric loss
Dielectric Constant
Dielectric Loss
Frequency (Hz)
1800
1600
1400
1200
1000
800
600
400
200
0
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
10^3
10^4
10^5
10^6


(b)
Polarization (μC/cm²)
Electric field (kV/cm)
40
20
0
-20
-40
-200
-100
0
100
200