



(51) 국제특허분류:

C04B 35/453 (2006.01) H01L 41/187 (2006.01)
C04B 35/495 (2006.01) C04B 35/622 (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2011/002739

(22) 국제출원일: 2011년 4월 18일 (18.04.2011)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:

10-2011-0011023 2011년 2월 8일 (08.02.2011) KR

(71) 출원인 (US 을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): 한국
기계연구원 (KOREA INSTITUTE OF MACHINERY
AND MATERIALS) [KR/KR]; 대전시 유성구 장동
171, 305-343 Daejeon (KR).

(72) 발명자; 겸

(75) 발명자/출원인 (US 에 한하여): 전재호 (JEON, Jae-Ho)
[KR/KR]; 경상남도 창원시 성산구 성주동 유니온빌리
지아파트 105-403, 642-939 Gyeongsangnam-do (KR). 최
시영 (CHOI, Si-Young) [KR/KR]; 경상남도 김해시 구
산동 한라비발디아파트 109-201, 621-730 Gyeongsang-
nam-do (KR).

(74) 대리인: 이원희 (LEE, Won-Hee); 서울시 강남구 역삼
동 642-16 성지하이츠 2차 8층, 135-080 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, 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, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA,
LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK,
MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE,
PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의
역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM,
KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

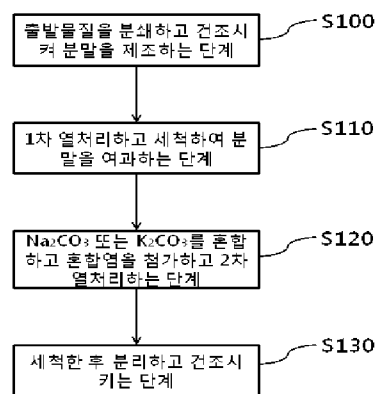
공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

(54) Title: TEMPLATE FOR ORIENTING THE CRYSTALS OF LEAD-FREE PIEZOELECTRIC CERAMICS, AND METHOD
FOR MANUFACTURING SAME

(54) 발명의 명칭: 무연 압전 세라믹스의 결정 배향용 템플레이트 및 이의 제조방법

[Fig. 1]



S100 ... Step of crushing and drying a starting

material to manufacture powder

S110 ... Step of performing a first heat treatment

and washing to filter the powder

S120 ... Step of mixing Na₂CO₃ or K₂CO₃,

adding mixing salt, and performing a second

heat treatment

S130 ... Step of washing and then separating

and drying

(57) Abstract: The present invention relates to a template for orienting the crystals of lead-free piezoelectric ceramics, and to a method for manufacturing same. According to the template for orienting the crystals of lead-free piezoelectric ceramics and the method for manufacturing same of the present invention, since the template does not have Pb added thereto, the template is environmentally friendly and can be manufactured even through a low-temperature heat treatment, and since the template has good crystallinity and can have dielectric properties, it can be effectively used to manufacture piezoelectric ceramics for sound wave devices, image devices, audio devices, communication devices, sensors, ultrasonic oscillators, electric machine transducers, actuators, etc.

(57) 요약서: 본 발명은 무연 압전 세라믹스의 결정 배향용 템플레이트 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 본 발명에 따른 무연 압전 세라믹스의 결정 배향용 템플레이트 및 이의 제조방법은 Pb가 첨가되지 않아 친환경적이며 낮은 열처리 온도에서도 제조할 수 있고 결정성이 우수하여 높은 압전 및 유전 특성을 구현할 수 있으므로, 음파 기기, 영상기기, 음향기기, 통신기기, 센서, 초음파 진동자, 전자기계 트랜스듀서, 액추에이터 등의 압전 세라믹스 제조에 유용하게 사용할 수 있다.

명세서

발명의 명칭: 무연 압전 세라믹스의 결정 배향용 템플레이트 및 이의 제조방법

기술분야

- [1] 본 발명은 무연 압전 세라믹스의 결정 배향용 템플레이트 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

[2]

배경기술

- [3] 압전 세라믹스는 초음파 기기, 영상기기, 음향기기, 통신기기, 센서 등의 광범위한 분야에 이용되는 초음파 진동자, 전자기계 트랜스듀서(transducer), 액추에이터(actuator) 부품들의 재료로 널리 사용되고 있다.

- [4] 지금까지는 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ (이하, PZT) 계열의 재료가 높은 압전 특성으로 인해 대부분의 압전부품 재료로 활용되고 있다. 하지만 납(Pb)은 독성이 강한 물질이고, 소결과정에 휘발성이 강해서 심각한 환경오염을 일으키고 있다.

[5]

- [6] 한편, 환경오염은 이미 오랜전부터 큰 문제점으로 인식되고 있었으며 그 일례로 미국의 캘리포니아 주에서는 1986년부터 약 800 종의 유해물질, 그 중에서도 Pb 사용을 300 ppm 이하로 규제하는 Proposition 65를 제정하여 실행하고 있었다. 나아가, 2003년 2월에 EU(European Union)에서 발표한 전자산업에 관한 규제 사항 중 하나인 위험물질 사용에 관한 지침(Restriction of Hazardous Substance, RoHS)에 의하면, 2006년 7월부터 전기전자 제품에 있어서의 위험 물질인 Pb를 포함한 중금속 물질(카드뮴, 수은, 6가 크롬, 브롬계 난연제)의 사용을 금지한다는 내용을 발표하였다. 또한, 가전제품과 관련하여서는 대표적으로 유럽 위원회 환경 총국에 의한 WEEE지령(Directive on Waste Electric Equipment, 폐 전기전자기기 지령)이 있다. WEEE지령이란, 간단하게 말하면 유해물질을 분별회수하고 재활용한다는 것이다.

- [7] 비록 전자세라믹 부품에 함유된 Pb는 예외 사항으로 두었지만 대체 가능한 물질이 개발되면 전자세라믹 부품에서도 Pb의 사용을 금지한다는 조항이 있다. 이와 같이 Pb가 환경에 미치는 영향 때문에 무연계열 압전 세라믹스 재료에 대한 개발이 전 세계적으로 활발히 진행되고 있다.

[8]

- [9] 이에, 본 발명자들은 압전 세라믹스 재료를 연구하던 중 기존 환경 규제 물질인 납계의 압전 세라믹스 조성물을 대체할 수 있는 환경 친화적 압전 세라믹스 템플레이트 및 이의 제조방법을 개발하고 본 발명을 완성하였다.

[10]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [11] 본 발명의 목적은 무연 압전 세라믹스의 결정 배향용 템플레이트를 제공하는 데 있다.
- [12] 또한, 본 발명의 다른 목적은 무연 압전 세라믹스의 결정 배향용 템플레이트의 제조방법을 제공하는 데 있다.

[13]

과제 해결 수단

- [14] 상기 목적을 달성하기 위해, 본 발명은 출발물질인 Bi_2O_3 , Na_2CO_3 및 Nb_2O_5 와 NaCl 를 평량한 후 지르코니아 볼과 에탄올을 사용하여 분쇄하고 건조시켜 분말을 제조하는 단계(단계 1); 상기 단계 1에서 제조된 분말을 1차 열처리한 후 증류수에 용해시켜 세척하고 분말을 분리하는 단계(단계 2); 상기 단계 2에서 분리된 분말에 Na_2CO_3 또는 K_2CO_3 를 혼합하고 혼합염을 첨가한 후 교반기를 사용하여 혼합하고 건조시킨 후 2차 열처리하는 단계(단계 3); 및 상기 단계 3에서 2차 열처리된 분말을 증류수에 용해시켜 혼합염이 검출되지 않을 때까지 세척한 후 분말을 분리하고 건조시키는 단계(단계 4);를 포함하는 무연 압전 세라믹스의 결정 배향용 템플레이트의 제조방법을 제공한다.
- [15] 또한, 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 무연 압전 세라믹스의 결정 배향용 템플레이트를 제공한다.
- [16] <화학식 1>
- [17] $\text{Na}(\text{Nb}_y\text{Ta}_{1-y})\text{O}_3$
- [18] (여기서, y는 0 과 1 사이의 양의 실수이다.)
- [19] 또한, 본 발명은 하기 화학식 2로 표시되는 무연 압전 세라믹스의 결정 배향용 템플레이트를 제공한다.
- [20] <화학식 2>
- [21] $(\text{K}_{1-x}\text{Na}_x)(\text{Nb}_y\text{Ta}_{1-y})\text{O}_3$
- [22] (여기서, x와 y는 0 과 1 사이의 양의 실수이다.)
- [23] 나아가, 본 발명은 출발물질인 Bi_2O_3 , Na_2CO_3 , Nb_2O_5 및 Ta_2O_5 와 NaCl 를 평량한 후 지르코니아 볼과 에탄올을 사용하여 분쇄하고 건조시켜 분말을 제조하는 단계(단계 A); 상기 단계 A에서 제조된 분말을 1차 열처리한 후 증류수에 용해시켜 세척하고 분말을 분리하는 단계(단계 B); 상기 단계 B에서 분리된 분말에 Na_2CO_3 를 혼합하고 염을 첨가한 후 교반기를 사용하여 혼합하고 건조시킨 후 2차 열처리하는 단계(단계 C); 및 상기 단계 C에서 2차 열처리된 분말을 증류수에 용해시켜 염이 검출되지 않을 때까지 세척한 후 분말을 분리하고 건조시키는 단계(단계 D);를 포함하는 무연 압전 세라믹스의 결정 배향용 템플레이트의 제조방법을 제공한다.

[24]

발명의 효과

- [25] 본 발명에 따른 무연 압전 세라믹스의 결정 배향용 템플레이트 및 이의 제조방법은 Pb가 첨가되지 않아 친환경적이며 낮은 열처리 온도에서도 제조할 수 있고 결정성이 우수하여 높은 압전 및 유전 특성을 구현할 수 있으므로, 음파 기기, 영상기기, 음향기기, 통신기기, 센서, 초음파 진동자, 전기기계 트랜스듀서, 액추에이터 등의 압전 세라믹스 제조에 유용하게 사용할 수 있다.

[26]

도면의 간단한 설명

- [27] 도 1은 본 발명에 따른 무연 압전 세라믹스의 결정 배향용 템플레이트인 실시예 1 및 2의 제조방법을 나타낸 순서도이고;
- [28] 도 2는 본 발명에 따른 무연 압전 세라믹스의 결정 배향용 템플레이트인 실시예 3 및 4의 제조방법을 나타낸 순서도이고;
- [29] 도 3은 본 발명에 따른 무연 압전 세라믹스의 결정 배향용 템플레이트인 실시예 1에서 BNN 템플레이트의 X-선 회절분석 결과(XRD) 및 주사전자현미경(SEM) 사진이고;
- [30] 도 4는 본 발명에 따른 무연 압전 세라믹스의 결정 배향용 템플레이트인 실시예 1 및 2의 X-선 회절분석 결과(XRD) 및 주사전자현미경(SEM) 사진이고;
- [31] 도 5는 본 발명에 따른 무연 압전 세라믹스의 결정 배향용 템플레이트인 실시예 3에서 5개 온도구간(1100 °C, 1125 °C, 1150 °C, 1175 °C, 1200 °C)에 따른 BNNT 템플레이트의 X-선 회절분석 결과이고;
- [32] 도 6은 본 발명에 따른 무연 압전 세라믹스의 결정 배향용 템플레이트인 실시예 3에서 5개 온도구간(1100 °C, 1125 °C, 1150 °C, 1175 °C, 1200 °C)에 따른 BNNT 템플레이트의 주사전자현미경(SEM) 사진이고;
- [33] 도 7은 본 발명에 따른 무연 압전 세라믹스의 결정 배향용 템플레이트인 실시예 3 KNNT 템플레이트의 X선 회절분석 결과이고;
- [34] 도 8은 본 발명에 따른 무연 압전 세라믹스의 결정 배향용 템플레이트인 실시예 3 KNNT 템플레이트의 Ta 고용에 따른 (100), (110) 및 (200)면의 X선 회절분석 결과이고;
- [35] 도 9는 본 발명에 따른 무연 압전 세라믹스의 결정 배향용 템플레이트인 실시예 3의 주사전자현미경(SEM) 사진이고;
- [36] 도 10은 본 발명에 따른 무연 압전 세라믹스의 결정 배향용 템플레이트인 실시예 4 NNT 템플레이트의 X선 회절분석 결과이고;
- [37] 도 11은 본 발명에 따른 무연 압전 세라믹스의 결정 배향용 템플레이트인 실시예 4 NNT 템플레이트와 NN 템플레이트의 Ta 고용에 따른 (100), (110) 및 (200)면의 X선 회절분석 결과이고; 및
- [38] 도 12는 본 발명에 따른 무연 압전 세라믹스의 결정 배향용 템플레이트인 실시예 4 NNT 템플레이트의 주사전자현미경(SEM) 사진이다.
- [39]

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [40] 이하, 본 발명에 따른 무연 압전 세라믹스의 결정 배향용 템플레이트에 대해 상세히 설명한다.
- [41]
- [42] 본 발명은 출발물질인 Bi_2O_3 , Na_2CO_3 및 Nb_2O_5 와 NaCl 를 평량한 후 지르코니아 불과 에탄올을 사용하여 분쇄하고 건조시켜 분말을 제조하는 단계(단계 1);
- [43] 상기 단계 1에서 제조된 분말을 1차 열처리한 후 증류수에 용해시켜 세척하고 분말을 분리하는 단계(단계 2);
- [44] 상기 단계 2에서 분리된 분말에 Na_2CO_3 또는 K_2CO_3 를 혼합하고 혼합염을 첨가한 후 교반기를 사용하여 혼합하고 건조시킨 후 2차 열처리하는 단계(단계 3); 및
- [45] 상기 단계 3에서 2차 열처리된 분말을 증류수에 용해시켜 혼합염이 검출되지 않을 때까지 세척한 후 분리하고 건조시키는 단계(단계 4);를 포함하는 무연 압전 세라믹스의 결정 배향용 템플레이트의 제조방법을 제공한다(도 1 참조).
- [46]
- [47] 본 발명에 따른 무연 압전 세라믹스의 결정 배향용 템플레이트의 제조방법에 있어서, 단계 1은 출발물질인 Bi_2O_3 , Na_2CO_3 및 Nb_2O_5 와 NaCl 를 평량한 후 지르코니아 불과 에탄올을 사용하여 분쇄하고 건조시켜 분말을 제조하는 단계이다(S100).
- [48] 상기 출발물질인 Bi_2O_3 , Na_2CO_3 및 Nb_2O_5 의 함량은 $\text{Bi}_{2.5}\text{Na}_{3.5}\text{Nb}_5\text{O}_{18}$ 조성을 형성할 수 있도록 평량하여 혼합되며, 상기 NaCl 의 함량은 $\text{Bi}_{2.5}\text{Na}_{3.5}\text{Nb}_5\text{O}_{18}$ 에 대하여 물비로 1.0~2.0 배인 것이 바람직하다. 만약, 상기 NaCl 의 함량이 1.0 배 미만인 경우에는 분말 합성반응이 원활하게 이루어지지 않아 미반응 물질이 발생하는 문제가 있고, 2.0 배를 초과하는 경우에는 NaCl 이 과잉으로 첨가되어 NaCl 을 제거하기 위한 소요시간이 길어지고 생산성이 감소하는 문제가 있다.
- [49] 상기 출발물질과 NaCl 의 혼합물은 지르코니아 불과 용매로 에탄올을 사용하여 분쇄하고 건조시킨다.
- [50]
- [51] 다음으로, 본 발명에 따른 무연 압전 세라믹스의 결정 배향용 템플레이트의 제조방법에 있어서, 단계 2는 상기 단계 1에서 제조된 분말을 1차 열처리한 후 증류수에 용해시켜 세척하고 분말을 분리하는 단계이다(S110).
- [52] 상기 1차 열처리는 1100~1200 °C에서 5~7 시간 동안 수행하는 것이 바람직하다. 만약, 상기 1차 열처리 온도가 1100 °C 미만인 경우에는 반응이 원활하게 이루어지지 않아 Bi_2O_3 와 Nb_2O_5 가 반응물질인 $\text{Bi}_{2.5}\text{Na}_{3.5}\text{Nb}_5\text{O}_{18}$ 과 혼재하게 되는 문제가 있고, 1200 °C를 초과하는 경우에는 판상의 이방성이 감소하여 입자가 두꺼워지는 문제가 있다.
- [53] 상기 1차 열처리된 분말은 50~80 °C 온도 범위인 증류수에 용해되는 것이

바람직하며, 50 °C 미만인 경우에는 1차 열처리 후 남아있는 NaCl를 제거할 수 없는 문제가 있고, 80 °C를 초과하는 경우에는 에너지 효율의 측면에서 과량의 에너지가 소모되는 문제가 있다. 상기 온도 범위의 증류수에 용해시키면 1차 열처리 후 남아있는 NaCl를 제거할 수 있고, 상기 용액에서의 NaCl 잔류상태는 세척한 용액에 AgNO₃ 수용액을 첨가하였을 때 생성되는 AgCl의 침전 또는 물의 흐려짐을 파악하여 완전히 제거됨을 확인할 수 있다. 하기 반응식 1은 NaCl과 AgNO₃ 수용액에서 발생하는 반응을 나타낸다.

[54] <반응식 1>

[55] $\text{Na}^+ + \text{Cl}^- + \text{Ag}^+ + \text{NO}_3^- \rightarrow \text{Na}^+ + \text{NO}_3^- + \text{AgCl} \downarrow$

[56] 상기 단계 2를 통해 Bi_{2.5}Na_{3.5}Nb₅O₁₈(BNN)무연 압전 세라믹스의 결정 배향용 템플레이트를 제조할 수 있다.

[57]

[58] 다음으로, 본 발명에 따른 무연 압전 세라믹스의 결정 배향용 템플레이트의 제조방법에 있어서, 단계 3은 상기 단계 2에서 분리된 분말에 Na₂CO₃ 또는 K₂CO₃를 혼합하고 혼합염을 첨가한 후 교반기를 사용하여 혼합하고 건조시킨 후 2차 열처리하는 단계이다(S120).

[59] 상기 단계 2에서 혼합되는 Na₂CO₃ 또는 K₂CO₃의 함량은 Bi_{2.5}Na_{3.5}Nb₅O₁₈에 대하여 몰비로 1.5~2.5 배인 것이 바람직하며, 상기 함량이 1.5 배 미만인 경우에는 분말 합성반응이 원활하게 일어나지 않아 미반응 물질이 발생하는 문제가 있고, 2.5 배를 초과하는 경우에는 원료물질인 Na₂CO₃ 또는 K₂CO₃의 과도한 첨가로 입자의 이방성이 감소하거나 제조된 판상 입자의 조성이 불균일해지는 문제가 있다.

[60] 또한, 상기 혼합염은 KCl과 NaCl이 7:3의 비율로 혼합된 것이고, Bi_{2.5}Na_{3.5}Nb₅O₁₈에 대하여 몰비로 1.0~2.0 배로 첨가되는 것이 바람직하다. 만약, 상기 혼합염의 첨가량이 1 배 미만인 경우에는 분말 합성반응이 원활하게 일어나지 않아 미반응 물질이 발생하는 문제가 있고, 2 배를 초과하는 경우에는 판상 입자의 크기가 작아지고 제조된 판상 입자의 수율이 감소하는 문제가 있다.

[61] 또한, 상기 2차 열처리는 950~1050 °C에서 4~6 시간 동안 수행하는 것이 바람직하다. 만약, 상기 2차 열처리가 950 °C 미만인 경우에는 반응이 원활하게 일어나지 않는 문제가 있고, 1050 °C를 초과하는 경우에는 판상 입자의 이방성이 감소하여 두께가 두꺼워지고 구 형상으로 제조되는 문제가 있다.

[62]

[63] 다음으로, 본 발명에 따른 무연 압전 세라믹스의 결정 배향용 템플레이트의 제조방법에 있어서, 단계 4는 상기 단계 3에서 2차 열처리된 분말을 증류수에 용해시켜 혼합염이 검출되지 않을 때까지 세척한 후 분리하고 건조시키는 단계이다(S130).

[64] 상기 2차 열처리된 분말은 50~80 °C 온도 범위인 증류수에 용해되는 것이 바람직하며, 염이 검출되지 않을 때까지 세척한 후 상기 2차 열처리시 석출된 Bi₂

O₃는 질산(HNO₃)에 용해시켜 용액을 제거하고 건조시켜 판상의 분말을 제조할 수 있다. 만약, 상기 증류수의 온도 범위가 50 °C 미만인 경우에는 1차 열처리 공정 후 남아있는 NaCl를 제거할 수 없는 문제가 있고, 80 °C를 초과하는 경우에는 에너지 효율의 측면에서 과량의 에너지가 소모되는 문제가 있다.

[65]

[66] 또한, 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 무연 압전 세라믹스의 결정 배향용 템플레이트를 제공한다.

[67] <화학식 1>

[68] $\text{Na}(\text{Nb}_y\text{Ta}_{1-y})\text{O}_3$

[69] (여기서, y는 0 과 1 사이의 양의 실수이다.)

[70]

[71] 나아가, 본 발명은 하기 화학식 2로 표시되는 무연 압전 세라믹스의 결정 배향용 템플레이트를 제공한다.

[72] <화학식 2>

[73] $(\text{K}_{1-x}\text{Na}_x)(\text{Nb}_y\text{Ta}_{1-y})\text{O}_3$

[74] (여기서, x와 y는 0 과 1 사이의 양의 실수이다.)

[75]

[76] 또한, 본 발명은 출발물질인 Bi₂O₃, Na₂CO₃, Nb₂O₅ 및 Ta₂O₅와 NaCl를 평량한 후 지르코니아 볼과 에탄올을 사용하여 분쇄하고 건조시켜 분말을 제조하는 단계(단계 A);

[77] 상기 단계 A에서 제조된 분말을 1차 열처리한 후 증류수에 용해시켜 세척하고 분말을 분리하는 단계(단계 B);

[78] 상기 단계 B에서 분리된 분말에 Na₂CO₃를 혼합하고 염을 첨가한 후 교반기를 사용하여 혼합하고 건조시킨 후 2차 열처리하는 단계(단계 C); 및

[79] 상기 단계 C에서 2차 열처리된 분말을 증류수에 용해시켜 염이 검출되지 않을 때까지 세척한 후 분리하고 건조시키는 단계(단계 D);를 포함하는 무연 압전 세라믹스의 결정 배향용 템플레이트의 제조방법을 제공한다(도 2 참조).

[80]

[81] 본 발명에 따른 무연 압전 세라믹스의 결정 배향용 템플레이트의 제조방법에 있어서, 단계 A은 출발물질인 Bi₂O₃, Na₂CO₃, Nb₂O₅, Ta₂O₃ 및 NaCl를 평량한 후 지르코니아 볼과 에탄올을 사용하여 분쇄하고 건조시켜 분말을 제조하는 단계이다(200).

[82] 상기 출발물질인 Bi₂O₃, Na₂CO₃, Nb₂O₅ 및 Ta₂O₃의 함량은 Bi_{2.5}Na_{3.5}(Nb_{0.5}Ta_{0.5})₅O₁₈ 조성을 형성할 수 있도록 평량하여 혼합되며, 상기 NaCl의 함량은 Bi_{2.5}Na_{3.5}(Nb_{0.5}Ta_{0.5})₅O₁₈에 대하여 몰비로 1.0~2.0 배인 것이 바람직하다. 만약, 상기 NaCl의 함량이 1.0 배 미만인 경우에는 분말 합성반응이 원활하게 이루어지지 않아 미반응 물질이 발생하는 문제가 있고, 2.0 배를 초과하는 경우에는 NaCl 제거하기 위한 공정시간이 길어지고 생산성이 감소하는 문제가 있다.

- [83] 상기 출발물질과 NaCl의 혼합물은 지르코니아 볼과 용매로 에탄올을 사용하여 분쇄하고 건조시킨다.
- [84]
- [85] 다음으로, 본 발명에 따른 무연 압전 세라믹스의 결정 배향용 템플레이트의 제조방법에 있어서, 단계 B는 상기 단계 A에서 제조된 분말을 1차 열처리한 후 증류수에 용해시켜 세척하고 분말을 여과시키는 단계이다(S210).
- [86] 상기 1차 열처리는 1100~1200 °C에서 5~7 시간 동안 수행하는 것이 바람직하다. 만약, 상기 1차 열처리 온도가 1100 °C 미만인 경우에는 반응이 원활하게 이루어지지 않아 Bi₂O₃와 Nb₂O₅가 반응물질인 Bi_{2.5}Na_{3.5}Nb₅O₁₈과 혼재하게 되는 문제가 있고, 1200 °C를 초과하는 경우에는 판상의 이방성이 감소하여 입자가 두꺼워지는 문제가 있다.
- [87] 상기 1차 열처리된 분말은 50~80 °C 온도 범위인 증류수에 용해되는 것이 바람직하며, 상기 온도 범위의 증류수에 용해시키면 1차 열처리 후 남아있는 NaCl를 제거할 수 있다. 상기 용액에서의 NaCl 잔류상태는 세척한 용액에 AgNO₃ 수용액을 첨가하였을 때 생성되는 AgCl의 침전 또는 물의 흐려짐을 파악하여 완전히 제거됨을 확인할 수 있다. 하기 반응식 1은 NaCl과 AgNO₃ 수용액에서 발생하는 반응을 나타낸다.
- [88] <반응식 1>
- [89]
$$\text{Na}^+ + \text{Cl}^- + \text{Ag}^+ + \text{NO}_3^- \rightarrow \text{Na}^+ + \text{NO}_3^- + \text{AgCl} \downarrow$$
- [90] 상기 단계 B를 통해 Bi_{2.5}Na_{3.5}(Nb_{0.5}Ta_{0.5})₅O₁₈(BNNT)무연 압전 세라믹스의 결정 배향용 템플레이트를 제조할 수 있다.
- [91]
- [92] 다음으로, 본 발명에 따른 무연 압전 세라믹스의 결정 배향용 템플레이트의 제조방법에 있어서, 단계 C는 상기 단계 B에서 여과된 분말에 Na₂CO₃를 혼합하고 염을 첨가한 후 교반기를 사용하여 혼합하고 건조시킨 후 2차 열처리하는 단계이다(S220).
- [93] 상기 단계 C에서 혼합되는 Na₂CO₃의 함량은 Bi_{2.5}Na_{3.5}(Nb_{0.5}Ta_{0.5})₅O₁₈에 대하여 몰비로 1.5~2.5 배인 것이 바람직하며, 상기 함량이 1.5 배 미만인 경우에는 분말 합성반응이 원활하게 이루어지지 않아 미반응 물질이 발생하는 문제가 있고, 2.5 배를 초과하는 경우에는 Na⁺가 과도하게 첨가되어 입자의 이방성을 감소시키고 제조된 판상 입자의 조성이 불균일해지는 문제가 있다.
- [94] 상기 염은 NaCl 단독, 또는 KCl과 NaCl이 7:3의 비율로 혼합된 혼합염이고, Bi_{2.5}Na_{3.5}(Nb_{0.5}Ta_{0.5})₅O₁₈에 대하여 몰비로 1.0~2.0 배로 첨가되는 것이 바람직하다. 만약, 상기 염의 첨가량이 1 배 미만인 경우에는 분말 합성반응이 원활하게 이루어지지 않아 미반응 물질이 발생하는 문제가 있고, 2 배를 초과하는 경우에는 NaCl이 과잉으로 첨가되어 잔류 NaCl를 제거하기 위한 소요시간이 길어지고 생산성이 감소하는 문제가 있다.
- [95] 상기 염의 종류에 따라 제조되는 무연 압전 세라믹스의 결정 배향용

템플레이트의 조성이 달라지는데 NaCl 염을 사용한 경우에는 $\text{Na}(\text{Nb}_y\text{Ta}_{1-y})\text{O}_3$ (NNT, 여기서 y는 양의 실수이다.) 템플레이트가 제조되고, KCl과 NaCl이 혼합된 혼합염을 사용한 경우에는 $(\text{K}_{1-x}\text{Na}_x)(\text{Nb}_y\text{Ta}_{1-y})\text{O}_3$ (KNNT, 여기서, x와 y는 양의 실수이다.) 템플레이트가 제조된다.

[96] 또한, 상기 2차 열처리는 950~1050 °C에서 4~6 시간 동안 수행하는 것이 바람직하다. 만약, 상기 2차 열처리가 950 °C 미만인 경우에는 반응이 원활하게 이루어지지 않는 미반응 물질이 발생하는 문제가 있고, 1050 °C를 초과하는 경우에는 판상 입자의 이방성이 감소하여 두께가 두꺼워지고 구 형상으로 제조되는 문제가 있다.

[97]

[98] 다음으로, 본 발명에 따른 무연 압전 세라믹스의 결정 배향용 템플레이트의 제조방법에 있어서, 단계 4는 상기 단계 3에서 열처리된 분말을 증류수에 용해시켜 혼합염이 검출되지 않을 때까지 세척한 후 분리하고 건조시키는 단계이다(S230).

[99] 상기 2차 열처리된 분말은 50~80 °C 온도 범위인 증류수에 용해되는 것이 바람직하며, 염이 검출되지 않을 때까지 세척한 후 상기 2차 열처리시 석출된 Bi_2O_3 는 질산(HNO_3)에 용해시켜 용액을 제거하고 건조시켜 판상의 분말을 제조할 수 있다. 만약, 상기 증류수의 온도 범위가 50 °C 미만인 경우에는 1차 열처리 공정 후 남아있는 NaCl를 제거할 수 없는 문제가 있고, 80 °C를 초과하는 경우에는 에너지 효율의 측면에서 과량의 에너지가 소모되는 문제가 있다.

[100]

발명의 실시를 위한 형태

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

[102]

[103] <실시예 1> 판상 페로브스카이트 구조인 $(\text{K}_{1-x}\text{Na}_x)\text{NbO}_3$ (KNN) 무연 압전 세라믹스의 결정 배향용 템플레이트의 제조 1

[104] $\text{Bi}_{2.5}\text{Na}_{3.5}\text{Nb}_5\text{O}_{18}$ 의 조성에 맞게 Bi_2O_3 , Na_2CO_3 , Nb_2O_5 의 원료분말을 각각 평량하고 몰비율로 $\text{Bi}_{2.5}\text{Na}_{3.5}\text{Nb}_5\text{O}_{18}$ 의 1.5 배의 NaCl을 평량하여 첨가한 후 지르코니아 볼과 에탄올을 용매로 사용하여 분쇄, 건조 후 알루미늄 도가니에 넣어 1125 °C에서 6 시간 동안 열처리하였다. 상기 열처리된 분말을 뜨거운(온도 범위) 증류수에 녹인 후 세척하여 $\text{Bi}_{2.5}\text{Na}_{3.5}\text{Nb}_5\text{O}_{18}$ 분말을 분리하였다. 뜨거운 증류수에 녹이는 것은 열처리 후 남아있는 NaCl를 제거하기 위함이며 NaCl을 증류수에 녹이면 Na^+ , Cl^- 로 각각 이온화되고 이를 제거하기 위해 세척을 수행한다. NaCl의 잔류상태는 하기 반응식 1과 같이 세척한 용액에 AgNO_3 수용액을 첨가하였을 때 생성되는 AgCl의 침전 또는 물의 흐려짐을 인지하여

확인할 수 있다.

[105] <반응식 1>

[106] $\text{Na}^+ + \text{Cl}^- + \text{Ag}^+ + \text{NO}_3^- \rightarrow \text{Na}^+ + \text{NO}_3^- + \text{AgCl} \downarrow$

[107] 상기에서 제조된 $\text{Bi}_{2.5}\text{Na}_{3.5}\text{Nb}_5\text{O}_{18}$ (BNN)에 Na_2CO_3 (Sigma-Aldrich, 99.5%)를 1:1.5 mol 비율로 혼합하고 여기에 염을 1.5 배 첨가한 후 혼합하였으며, 이때의 염은 KCl과 NaCl이 각각 7:3(KCl:NaCl)의 비율로 혼합된 혼합염이다($\{\text{Bi}_{2.5}\text{Na}_{3.5}\text{Nb}_5\text{O}_{18}:\text{Na}_2\text{CO}_3=1:1.5\}$:혼합염=1:1.5). 상기에서 혼합된 분말을 에탄올을 용매로 사용하여 교반기에 4 시간 동안 혼합하고 건조시킨 후 알루미늄 도가니에 담아 975 °C에서 6 시간 동안 열처리하였다. 열처리한 분말은 뜨거운 증류수에 용해시켜 염이 검출되지 않을 때까지 세척한 후 열처리시 석출된 BiO_3 를 질산(HNO_3)에 용해시켜 기름종이로 분말과 용액을 분리시키고 제거한 후 분말을 건조시켜 판상 페로브스카이트 구조인 $(\text{K}_{1-x}\text{Na}_x)\text{NbO}_3$ (KNN) 무연 압전 세라믹스의 결정 배향용 템플레이트를 제조하였다.

[108]

[109] <실시에 2> 판상 페로브스카이트 구조인 $(\text{K}_{1-x}\text{Na}_x)\text{NbO}_3$ (KNN) 무연 압전 세라믹스의 결정 배향용 템플레이트의 제조 2

[110] 상기 실시예 1에서 제조된 BNN 분말에 Na_2CO_3 대신 K_2CO_3 를 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 판상 페로브스카이트 구조인 $(\text{K}_{1-x}\text{Na}_x)\text{NbO}_3$ (KNN) 무연 압전 세라믹스의 결정 배향용 템플레이트를 제조하였다.

[111]

[112] <실시에 3> 판상의 $\text{Na}(\text{Nb}_y\text{Ta}_{1-y})\text{O}_3$ (NNT) 무연 압전 세라믹스의 결정 배향용 템플레이트 제조

[113] $\text{Bi}_{2.5}\text{Na}_{3.5}(\text{Nb}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})_5\text{O}_{18}$ 의 조성에 맞게 Bi_2O_3 , Na_2CO_3 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 의 원료분말을 각각 평량하고 몰비율로 $\text{Bi}_{2.5}\text{Na}_{3.5}(\text{Nb}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})_5\text{O}_{18}$ 의 1.5 배의 NaCl을 평량하여 첨가한 후 지르코니아 볼과 에탄올을 용매로 사용하여 분쇄하고 건조시킨 후 알루미늄 도가니에 넣어 1100 °C, 1125 °C, 1150 °C, 1175 °C 및 1200 °C의 5개 온도구간에서 6 시간 동안 열처리하였다. 상기 열처리된 분말을 뜨거운 증류수에 용해시킨 후 세척하여 $\text{Bi}_{2.5}\text{Na}_{3.5}(\text{Nb}_y\text{Ta}_{1-y})_5\text{O}_{18}$ 분말을 분리하였다. 뜨거운 증류수에 녹이는 것은 열처리 후 남아있는 NaCl를 제거하기 위함이며 NaCl을 증류수에 녹이면 Na^+ , Cl^- 로 각각 이온화되고 이를 제거하기 위해 세척을 수행한다. NaCl의 잔류상태는 하기 반응식 1과 같이 세척한 용액에 AgNO_3 수용액을 첨가하였을 때 생성되는 AgCl의 침전 또는 물의 흐려짐을 인지하여 확인할 수 있다.

[114] 상기에서 제조된 $\text{Bi}_{2.5}\text{Na}_{3.5}(\text{Nb}_y\text{Ta}_{1-y})_5\text{O}_{18}$ (BNNT)에 Na_2CO_3 를 1:1.5 mol 비율로 혼합하고 여기에 NaCl을 1.5 mol 비율로 첨가한 후 혼합하였다($\{\text{Bi}_{2.5}\text{Na}_{3.5}(\text{Nb}_y\text{Ta}_{1-y})_5\text{O}_{18}:\text{Na}_2\text{CO}_3=1:1.5\}:\text{NaCl}=1:1.5$). 상기에서 혼합된 분말을 에탄올을 용매로 사용하여 교반기에 4 시간 동안 혼합하고 건조시킨 후 알루미늄 도가니에 담아 1000 °C에서 6 시간 동안 열처리하였다. 열처리한 분말은 뜨거운 증류수에

용해시켜 염이 검출되지 않을 때까지 세척한 후 열처리시 석출된 BiO_3 를 질산(HNO_3)에 용해시켜 거름종이로 분말과 용액을 분리시키고 제거한 후 분말을 건조시켜 판상의 $\text{Na}(\text{Nb}_y\text{Ta}_{1-y})\text{O}_3$ (NNT) 무연 압전 세라믹스의 결정 배향용 템플레이트를 제조하였다.

[115]

[116] <실시예 4> 판상의 $(\text{K}_{1-x}\text{Na}_x)(\text{Nb}_y\text{Ta}_{1-y})\text{O}_3$ (KNNT) 무연 압전 세라믹스의 결정 배향용 템플레이트 제조

[117] $\text{Bi}_{2.5}\text{Na}_{3.5}(\text{Nb}_y\text{Ta}_{1-y})_5\text{O}_{18}$ (BNNT)에 KCl과 NaCl이 각각 7:3(KCl:NaCl)으로 혼합된 혼합염을 1.5 배 첨가한 것을 제외하고는, 상기 실시예 3과 동일한 방법을 수행하여 판상의 $(\text{K}_{1-x}\text{Na}_x)(\text{Nb}_y\text{Ta}_{1-y})\text{O}_3$ (KNNT) 무연 압전 세라믹스의 결정 배향용 템플레이트를 제조하였다.

[118] 표 1

[Table 1]

예	출발물질	1차 열처리 온도(°C)	혼합물	2차 열처리 온도(°C)	사용된 염
실시예 1	Bi_2O_3 , Na_2CO_3 , Nb_2O_5	1125	Na_2CO_3	975	$\text{KCl}+\text{NaCl}$
실시예 2	Bi_2O_3 , Na_2CO_3 , Nb_2O_5	1125	K_2CO_3	975	$\text{KCl}+\text{NaCl}$
실시예 3	Bi_2O_3 , Na_2CO_3 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5	1100	Na_2CO_3	1000	NaCl
		1125	Na_2CO_3	1000	NaCl
		1150	Na_2CO_3	1000	NaCl
		1175	Na_2CO_3	1000	NaCl
		1200	Na_2CO_3	1000	NaCl
실시예 4	Bi_2O_3 , Na_2CO_3 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5	1100	Na_2CO_3	1000	$\text{KCl}+\text{NaCl}$
		1125	Na_2CO_3	1000	$\text{KCl}+\text{NaCl}$
		1150	Na_2CO_3	1000	$\text{KCl}+\text{NaCl}$
		1175	Na_2CO_3	1000	$\text{KCl}+\text{NaCl}$
		1200	Na_2CO_3	1000	$\text{KCl}+\text{NaCl}$

[119] 상기 표 1은 본 발명에 따른 실시예 1 및 4의 출발물질, 1차 열처리 온도, 중간 혼합물, 2차 열처리 온도 및 사용된 염을 개략적으로 나타내었다.

[120]

[121] <실험예 1> 무연 압전 세라믹스의 결정 배향용 템플레이트의 결정구조, 미세구조 및 특정 원소의 정량·정성 분석 1

- [122] 본 발명에 따른 무연 압전 세라믹스의 결정 배향용 템플레이트의 결정구조, 미세구조 및 특정 원소의 정량·정성 분석을 위해 X-선 회절 분석(XRD), 주사전자현미경(SEM) 및 유도결합 플라즈마 방출 분광기(Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometer)로 분석 및 관찰하였다.
- [123] 도 3의 (a)는 본 발명에 따른 무연 압전 세라믹스의 결정 배향용 템플레이트인 실시예 1에서 BNN 템플레이트의 X-선 회절분석 결과를 나타내고, 도 3의 (b)는 본 발명에 따른 무연 압전 세라믹스의 결정 배향용 템플레이트인 실시예 1에서 BNN 템플레이트의 주사전자현미경 사진이다.
- [124] 도 4의 (a)는 본 발명에 따른 무연 압전 세라믹스의 결정 배향용 템플레이트인 실시예 1 및 실시예 2의 X-선 회절 분석 결과를 나타내고, 도 4의 (b)는 본 발명에 따른 무연 압전 세라믹스의 결정 배향용 템플레이트인 실시예 1 및 실시예 2의 주사전자현미경 사진이다. 도 4의 (a)에 나타난 바와 같이, K_2CO_3 를 사용한 실시예 2는 KNN 주피크의 강도가 상대적으로 높게 나타나지만, 극히 일부분에서 변환되지 않은 BNN 피크가 관찰되었다.
- [125] 표 2
[Table 2]
- | 원자%(At%) | K_2CO_3 | Na_2CO_3 |
|----------|-----------|------------|
| K | 22.5763 | 21.4344 |
| Na | 77.4237 | 78.5656 |
- [126] 상기 표 2는 K_2CO_3 , Na_2CO_3 분말을 각각 사용하여 제조된 상기 실시예 1 및 실시예 2인 무연 압전 세라믹스의 결정 배향용 템플레이트의 K와 Na의 비율을 유도결합 플라즈마 방출 분석기로 분석한 결과를 나타낸다.
- [127]
- [128] <실험예 2> 무연 압전 세라믹스의 결정 배향용 템플레이트의 결정구조, 미세구조 및 특정 원소의 정량·정성 분석 2
- [129] 본 발명에 따른 무연 압전 세라믹스의 결정 배향용 템플레이트의 결정구조, 미세구조 및 특정 원소의 정량·정성 분석을 위해 X-선 회절 분석(XRD), 주사전자현미경(SEM) 및 유도결합 플라즈마 방출 분광기(Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometer)로 분석 및 관찰하였다.
- [130] 도 5는 본 발명에 따른 무연 압전 세라믹스의 결정 배향용 템플레이트인 실시예 3에서 5개 온도구간(1100 °C, 1125 °C, 1150 °C, 1175 °C, 1200 °C)에 따른 BNNT 템플레이트의 X-선 회절분석 결과를 나타내고, 도 6은 본 발명에 따른 무연 압전 세라믹스의 결정 배향용 템플레이트인 실시예 3에서 5개 온도구간(1100 °C, 1125 °C, 1150 °C, 1175 °C, 1200 °C)에 따른 BNNT 템플레이트의 주사전자현미경 사진이다.
- [131] 표 3

[Table 3]

원자%(At%)	BNNT 1100 °C	BNNT 1125 °C	BNNT 1150 °C	BNNT 1175 °C	BNNT 1200 °C
Nb	46.86	46.77	46.35	46.74	46.61
Ta	53.14	53.23	53.65	53.26	53.39

[132] 상기 표 3은 본 발명에 따른 무연 압전 세라믹스의 결정 배향용 템플레이트인 실시예 3에서 5개 온도구간(1100 °C, 1125 °C, 1150 °C, 1175 °C, 1200 °C)에 따른 BNNT 템플레이트의 Kb와 Ta의 비율을 유도결합 플라즈마 방출 분석기로 분석한 결과를 나타낸다.

[133] 도 7은 본 발명에 따른 무연 압전 세라믹스의 결정 배향용 템플레이트인 실시예 3 KNNT 템플레이트의 X선 회절분석 결과를 나타내고, 도 8은 실시예 3인 KNNT 템플레이트의 Ta 고용에 따른 (100), (110) 및 (200)면의 X선 회절 분석결과를 나타낸다. 도 8의 (a)는 KNNT 템플레이트와 KNN 템플레이트의 (100)면에서의 X선 회절분석 결과를 나타내고, 도 8의 (b)는 (110)면에서의 X선 회절분석 결과를 나타내며, 도 8의 (c)는 (200)면에서의 X선 회절분석 결과를 나타낸다. 도 8에 나타난 바와 같이, BNNT 템플레이트에서 KNNT 템플레이트로의 변환온도는 1000 °C로 모두 같은 것을 알 수 있고, KNN 1125 °C는 BNN 템플레이트의 제조온도를 나타내며, 실제 BNN 템플레이트에서 KNNT로의 전환온도는 975 °C였다.

[134] 도 9는 본 발명에 따른 무연 압전 세라믹스의 결정 배향용 템플레이트인 실시예 3 KNNT 템플레이트의 주사전자현미경(SEM) 사진이다.

[135] 표 4

[Table 4]

원자%(At%)	KNNT 1125 °C	KNNT 1150 °C	KNNT 1175 °C	KNNT 1200 °C
Nb	60.97	58.57	57.32	55.68
Ta	39.03	41.43	42.68	44.32

[136] 상기 표 4는 본 발명에 따른 무연 압전 세라믹스의 결정 배향용 템플레이트인 실시예 3 KNNT 템플레이트의 Kb와 Ta의 비율을 유도결합 플라즈마 방출 분석기로 분석한 결과를 나타낸다.

[137]

[138] <실험예 3> 무연 압전 세라믹스의 결정 배향용 템플레이트의 결정구조, 미세구조 및 특정 원소의 정량·정성 분석 3

[139] 본 발명에 따른 무연 압전 세라믹스의 결정 배향용 템플레이트의 결정구조, 미세구조 및 특정 원소의 정량·정성 분석을 위해 X-선 회절 분석(XRD), 주사전자현미경(SEM) 및 유도결합 플라즈마 방출 분광기(Inductively Coupled

Plasma Atomic Emission Spectrometer)로 분석 및 관찰하였다.

- [140] 도 10은 본 발명에 따른 무연 압전 세라믹스의 결정 배향용 템플레이트인 실시예 4 NNT 템플레이트의 X선 회절분석 결과를 나타내고, 도 11은 본 발명에 따른 실시예 4인 NNT 템플레이트와 NN 템플레이트(NaNbO_3)의 Ta 고용에 따른 (100), (110) 및 (200)면의 X선 회절 분석결과를 나타낸다. 도 11의 (a)는 NNT 템플레이트와 NN 템플레이트의 (100)면에서의 X선 회절분석 결과를 나타내고, 도 11의 (b)는 (110)면에서의 X선 회절분석 결과를 나타내며, 도 11의 (c)는 (200)면에서의 X선 회절분석 결과를 나타낸다. 도 11에 나타난 바와 같이, BNNT 템플레이트에서 NNT 템플레이트로의 변환온도는 모두 1000°C 인 것을 알 수 있고, NN 1125°C 는 NN 템플레이트의 제조온도를 나타내며, 실제 BNN 템플레이트에서 NN 템플레이트로의 전환온도는 975°C 였다.

- [141] 도 12는 본 발명에 따른 무연 압전 세라믹스의 결정 배향용 템플레이트인 실시예 4 NNT 템플레이트의 주사전자현미경(SEM) 사진이다.

- [142] 표 5

[Table 5]

원자%(At%)	NNT 1125°C	NNT 1150°C	NNT 1175°C	NNT 1200°C
Nb	48.38	47.35	47.10	45.84
Ta	51.62	52.65	52.90	54.16

- [143] 상기 표 5는 본 발명에 따른 무연 압전 세라믹스의 결정 배향용 템플레이트인 실시예 4 NNT 템플레이트의 Nb와 Ta의 비율을 유도결합 플라즈마 방출 분석기로 분석한 결과를 나타낸다.

- [144]

- [145]

청구범위

- [청구항 1] 출발물질인 Bi_2O_3 , Na_2CO_3 및 Nb_2O_5 와 NaCl 를 평량한 후 지르코니아 불과 에탄올을 사용하여 분쇄하고 건조시켜 분말을 제조하는 단계(단계 1);
상기 단계 1에서 제조된 분말을 1차 열처리한 후 증류수에 용해시켜 세척하고 분말을 분리하는 단계(단계 2);
상기 단계 2에서 분리된 분말에 Na_2CO_3 또는 K_2CO_3 를 혼합하고 혼합염을 첨가한 후 교반기를 사용하여 혼합하고 건조시킨 후 2차 열처리하는 단계(단계 3); 및
상기 단계 3에서 2차 열처리된 분말을 증류수에 용해시켜 혼합염이 검출되지 않을 때까지 세척한 후 분리하고 건조시키는 단계(단계 4);를 포함하는 무연 압전 세라믹스의 결정 배향용 템플레이트 제조방법.
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 단계 1의 출발물질인 Bi_2O_3 , Na_2CO_3 및 Nb_2O_5 의 함량은 $\text{Bi}_{2.5}\text{Na}_{3.5}\text{Nb}_5\text{O}_{18}$ 조성을 형성할 수 있도록 평량되는 것을 특징으로 하는 무연 압전 세라믹스의 결정 배향용 템플레이트 제조방법.
- [청구항 3] 제1항에 있어서, 상기 단계 1의 NaCl 함량은 $\text{Bi}_{2.5}\text{Na}_{3.5}\text{Nb}_5\text{O}_{18}$ 에 대하여 몰비로 1.0~2.0 배인 것을 특징으로 하는 무연 압전 세라믹스의 결정 배향용 템플레이트 제조방법.
- [청구항 4] 제1항에 있어서, 상기 단계 2의 1차 열처리는 1100~1200 °C에서 5~7 시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 무연 압전 세라믹스의 결정 배향용 템플레이트 제조방법.
- [청구항 5] 제1항에 있어서, 상기 단계 2에서 1차 열처리된 분말은 50~80 °C 온도범위인 증류수에 용해되는 것을 특징으로 하는 무연 압전 세라믹스의 결정 배향용 템플레이트 제조방법.
- [청구항 6] 제1항에 있어서, 상기 단계 3에서 Na_2CO_3 또는 K_2CO_3 의 함량은 $\text{Bi}_{2.5}\text{Na}_{3.5}\text{Nb}_5\text{O}_{18}$ 에 대하여 몰비로 1.5~2.5 배인 것을 특징으로 하는 무연 압전 세라믹스의 결정 배향용 템플레이트 제조방법.
- [청구항 7] 제1항에 있어서, 상기 단계 3의 혼합염은 KCl 과 NaCl 이 7:3의 비율로 혼합된 것이고, $\text{Bi}_{2.5}\text{Na}_{3.5}\text{Nb}_5\text{O}_{18}$ 에 대하여 몰비로 1.0~2.0 배로 첨가되는 것을 특징으로 하는 무연 압전 세라믹스의 결정 배향용 템플레이트 제조방법.
- [청구항 8] 제1항에 있어서, 상기 단계 3의 2차 열처리는 950~1050 °C에서 4~6 시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 무연 압전 세라믹스의 결정 배향용 템플레이트 제조방법.
- [청구항 9] 하기 화학식 1로 표시되는 무연 압전 세라믹스의 결정 배향용

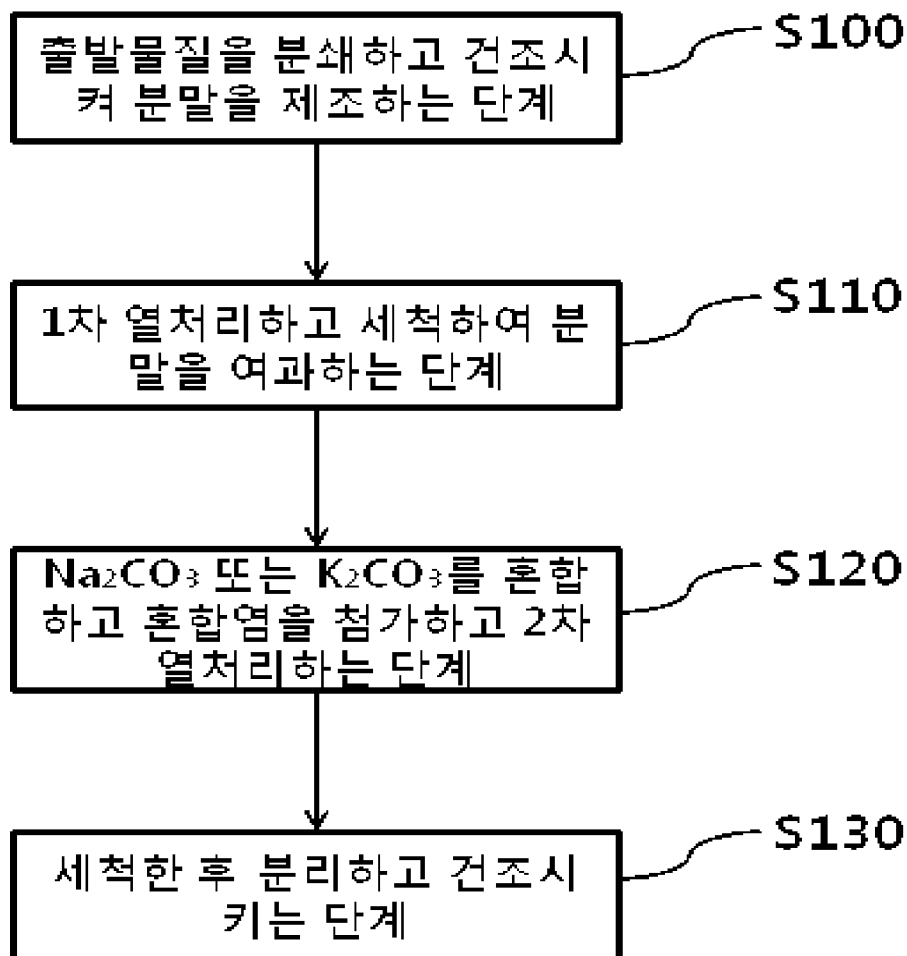
- 템플레이트.
<화학식 1>
 $\text{Na}(\text{Nb}_y\text{Ta}_{1-y})\text{O}_3$
(여기서, y는 0 과 1 사이의 양의 실수이다.)
- [청구항 10] 하기 화학식 2로 표시되는 무연 압전 세라믹스의 결정 배향용 템플레이트.
<화학식 2>
 $(\text{K}_{1-x}\text{Na}_x)(\text{Nb}_y\text{Ta}_{1-y})\text{O}_3$
(여기서, x와 y는 0 과 1 사이의 양의 실수이다.)
- [청구항 11] 출발물질인 Bi_2O_3 , Na_2CO_3 , Nb_2O_5 및 Ta_2O_5 와 NaCl 를 평량한 후 지르코니아 불과 에탄올을 사용하여 분쇄하고 건조시켜 분말을 제조하는 단계(단계 A);
상기 단계 A에서 제조된 분말을 1차 열처리한 후 증류수에 용해시켜 세척하고 분말을 분리하는 단계(단계 B);
상기 단계 B에서 분리된 분말에 Na_2CO_3 를 혼합하고 염을 첨가한 후 교반기를 사용하여 혼합하고 건조시킨 후 2차 열처리하는 단계(단계 C); 및
상기 단계 C에서 2차 열처리된 분말을 증류수에 용해시켜 염이 검출되지 않을 때까지 세척한 후 분말을 분리하고 건조시키는 단계(단계 D);를 포함하는 무연 압전 세라믹스의 결정 배향용 템플레이트 제조방법.
- [청구항 12] 제11항에 있어서, 상기 단계 A의 출발물질인 Bi_2O_3 , Na_2CO_3 , Nb_2O_5 및 Ta_2O_5 의 함량은 $\text{Bi}_{2.5}\text{Na}_{3.5}(\text{Nb}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{O}_{18}$ 를 형성할 수 있도록 평량되는 것을 특징으로 하는 무연 압전 세라믹스의 결정 배향용 템플레이트 제조방법.
- [청구항 13] 제11항에 있어서, 상기 단계 A의 NaCl 함량은 $\text{Bi}_{2.5}\text{Na}_{3.5}(\text{Nb}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{O}_{18}$ 에 대하여 몰비로 1.0~2.0 배인 것을 특징으로 하는 무연 압전 세라믹스의 결정 배향용 템플레이트 제조방법.
- [청구항 14] 제11항에 있어서, 상기 단계 B의 1차 열처리는 1100~1200 °C에서 5~7 시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 무연 압전 세라믹스의 결정 배향용 템플레이트 제조방법.
- [청구항 15] 제11항에 있어서, 상기 단계 B에서 1차 열처리된 분말은 50~80 °C 온도범위인 증류수에 용해되는 것을 특징으로 하는 무연 압전 세라믹스의 결정 배향용 템플레이트 제조방법.
- [청구항 16] 제11항에 있어서, 상기 단계 C에서 혼합되는 Na_2CO_3 의 함량은 $\text{Bi}_{2.5}\text{Na}_{3.5}(\text{Nb}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{O}_{18}$ 에 대하여 몰비로 1.5~2.5 배인 것을 특징으로 하는 무연 압전 세라믹스의 결정 배향용 템플레이트 제조방법.
- [청구항 17] 제11항에 있어서, 상기 단계 C의 염은 순수한 NaCl , 또는 KCl 과

NaCl이 7:3의 비율로 혼합된 혼합염이고, $\text{Bi}_{2.5}\text{Na}_{3.5}(\text{Nb}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{O}_{18}$ 에 대하여 몰비로 1.0~2.0 배인 것을 특징으로 하는 무연 압전 세라믹스의 결정 배향용 템플레이트 제조방법.

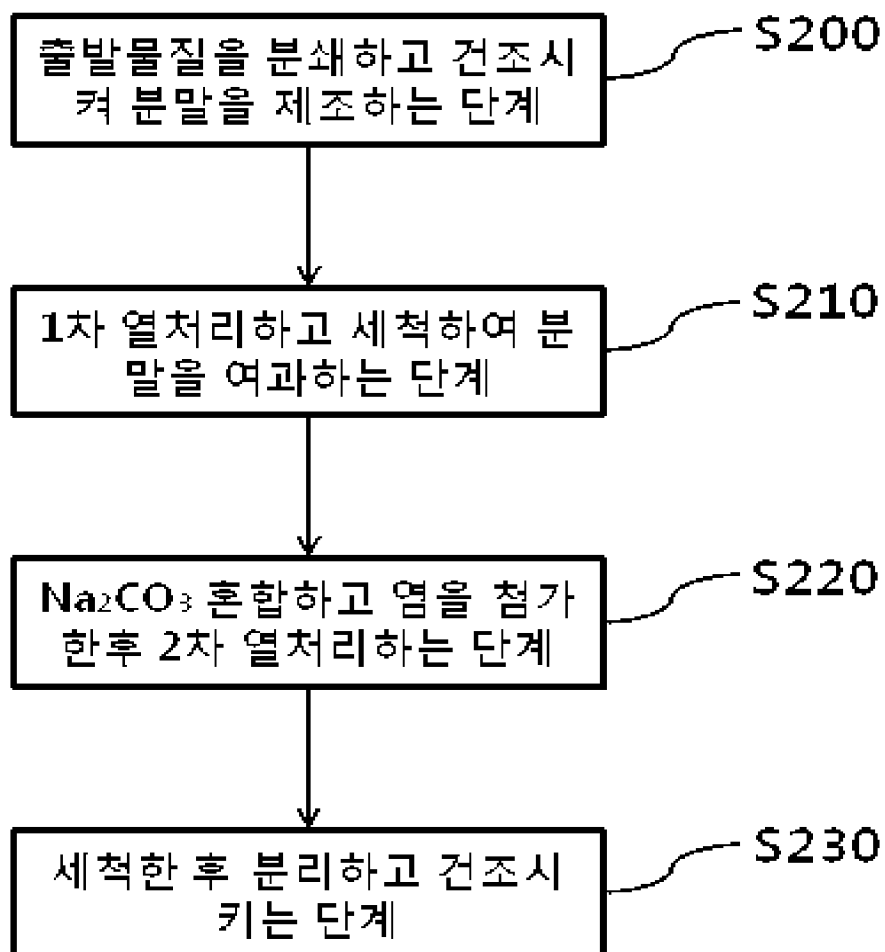
[청구항 18]

제11항에 있어서, 상기 단계 C의 2차 열처리는 950~1050 °C에서 4~6 시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 무연 압전 세라믹스의 결정 배향용 템플레이트 제조방법.

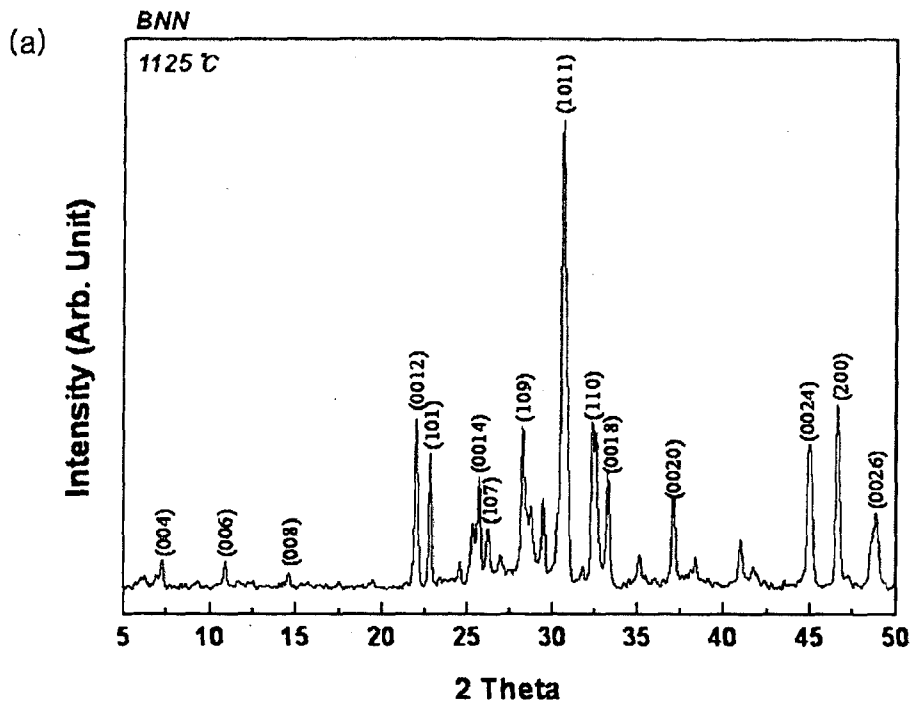
[Fig. 1]



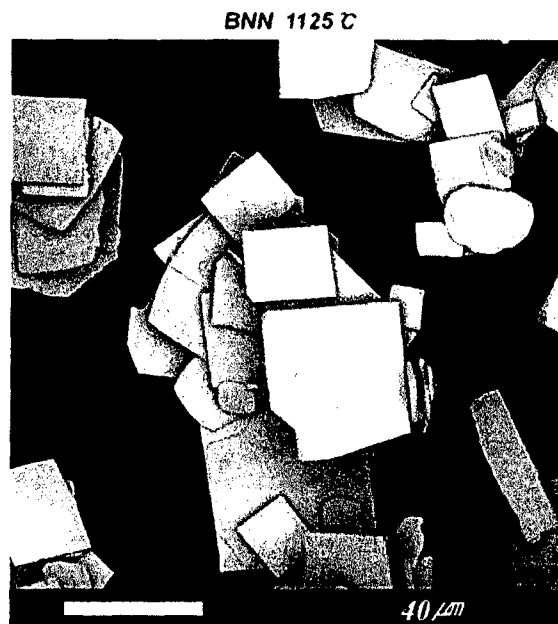
[Fig. 2]



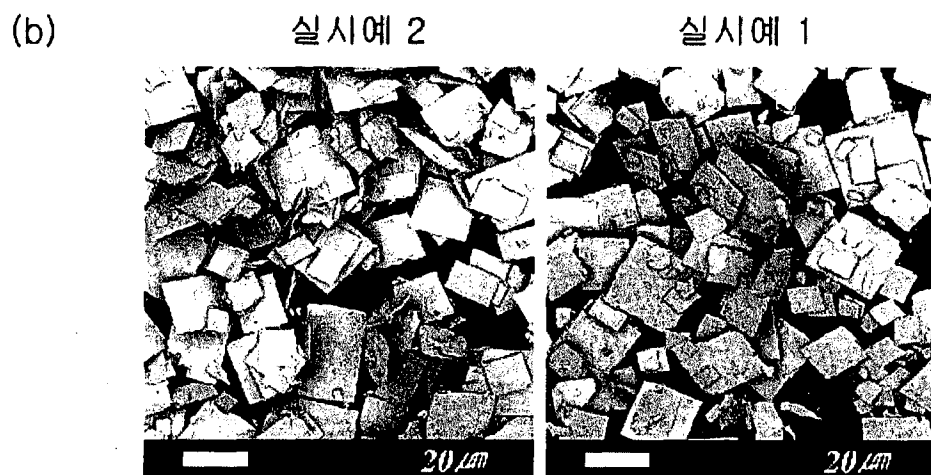
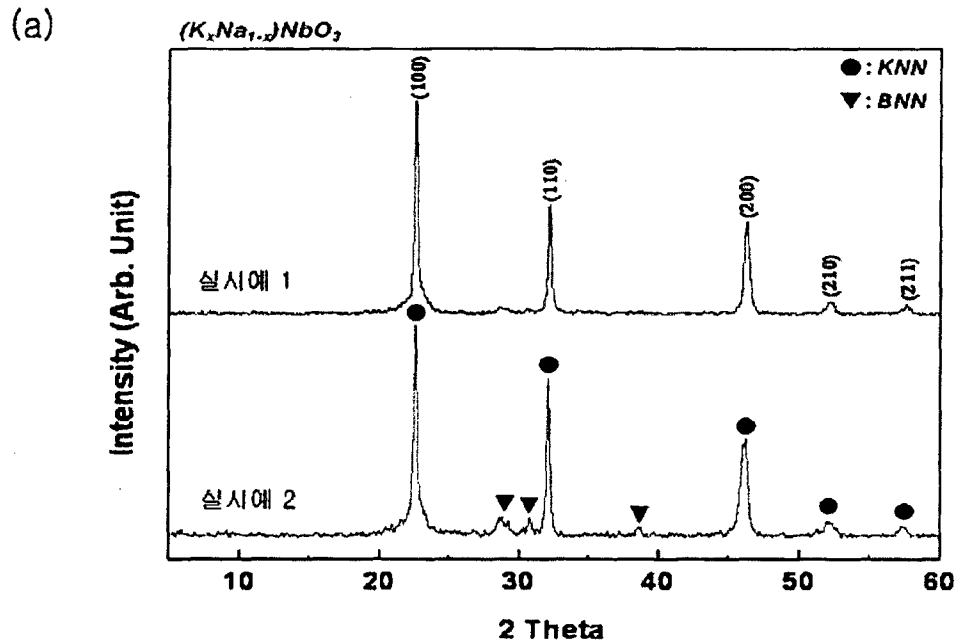
[Fig. 3]



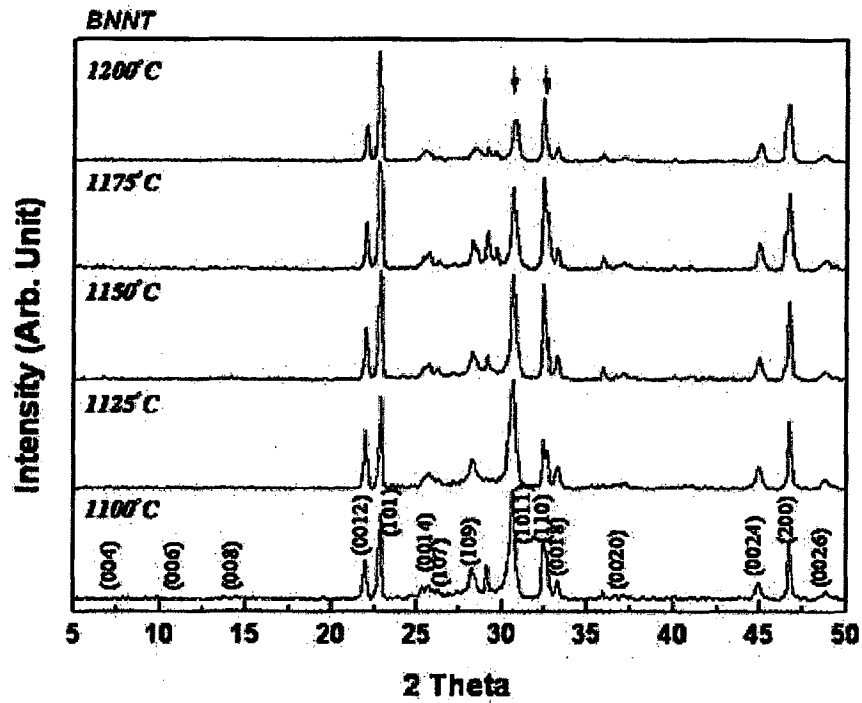
(b)



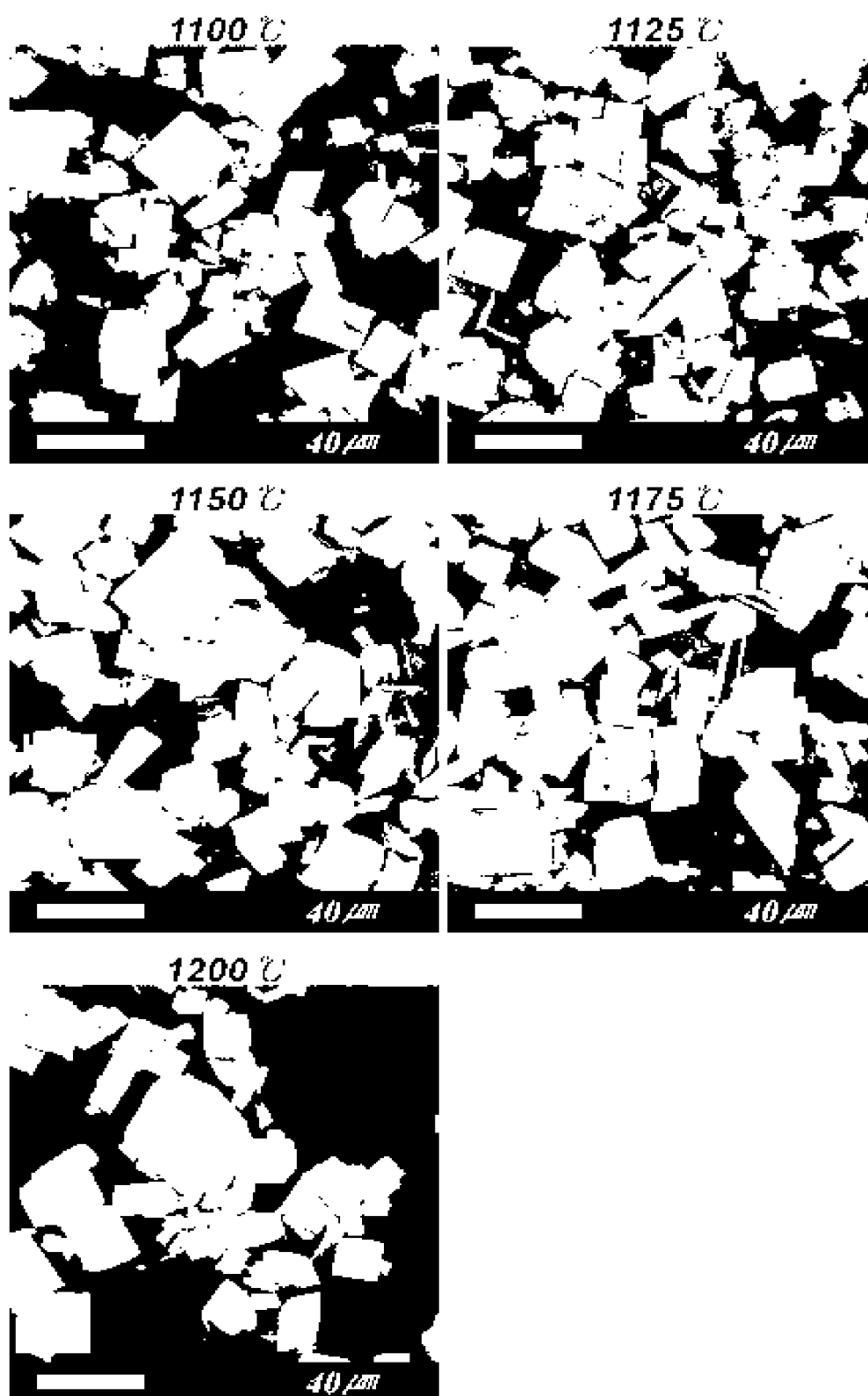
[Fig. 4]



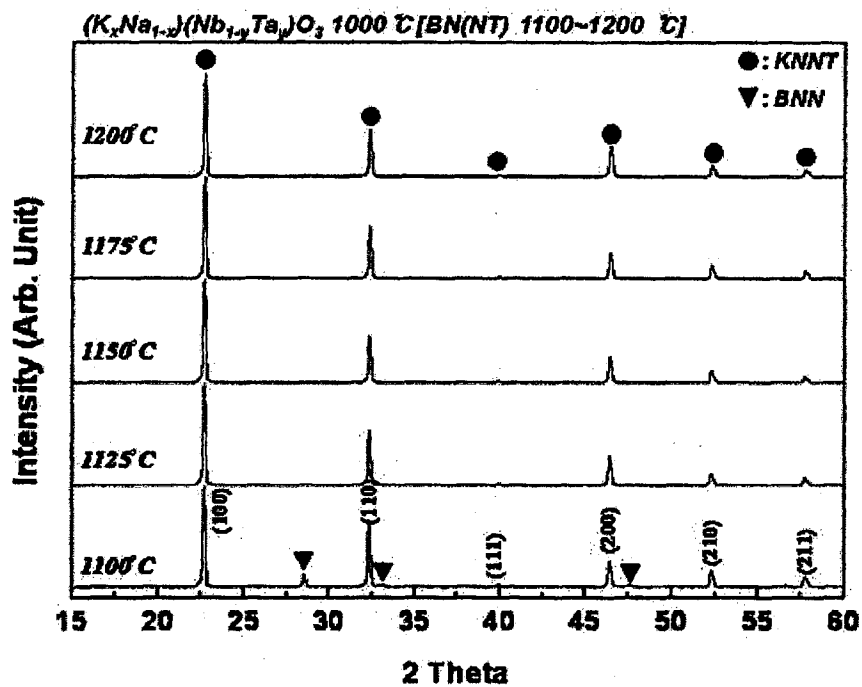
[Fig. 5]



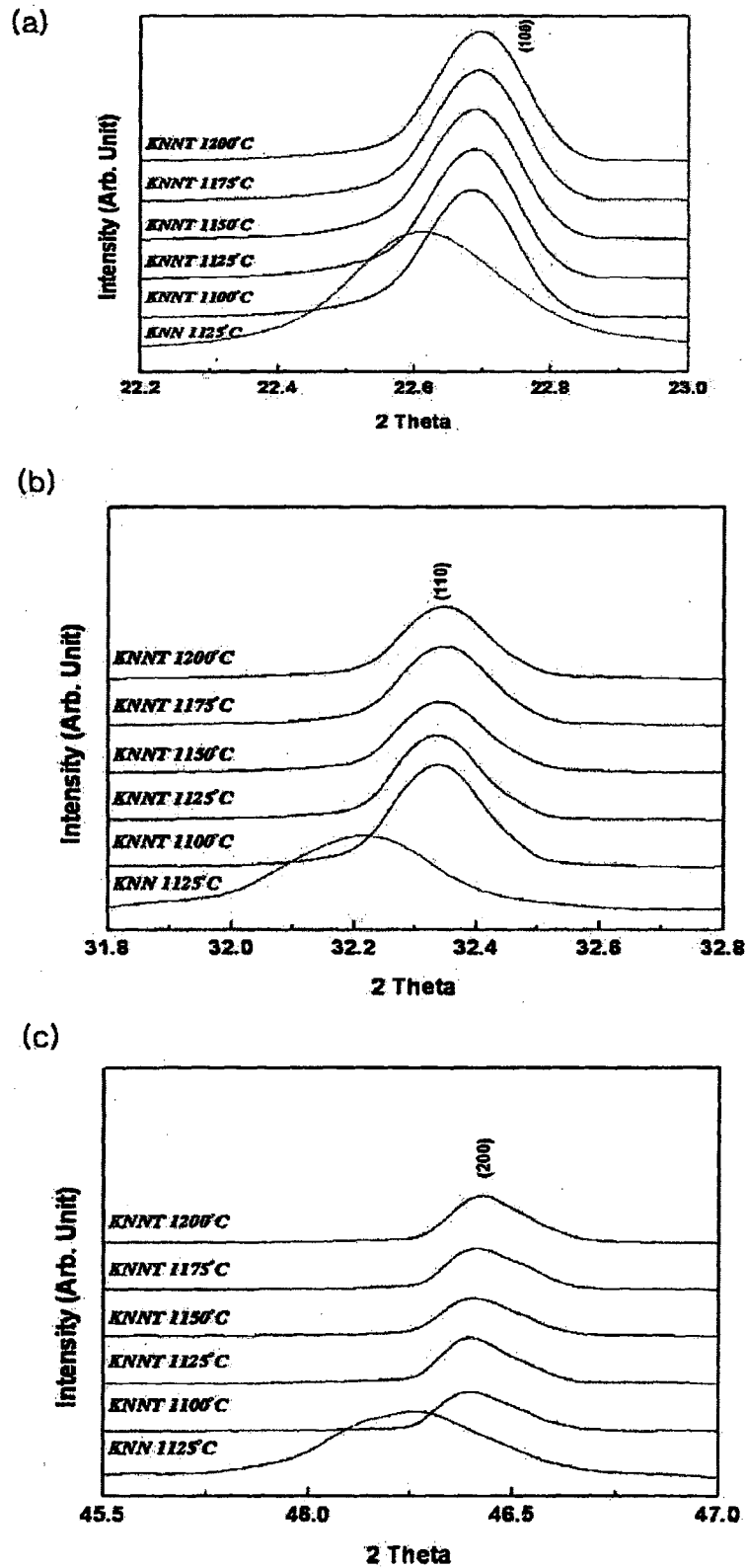
[Fig. 6]



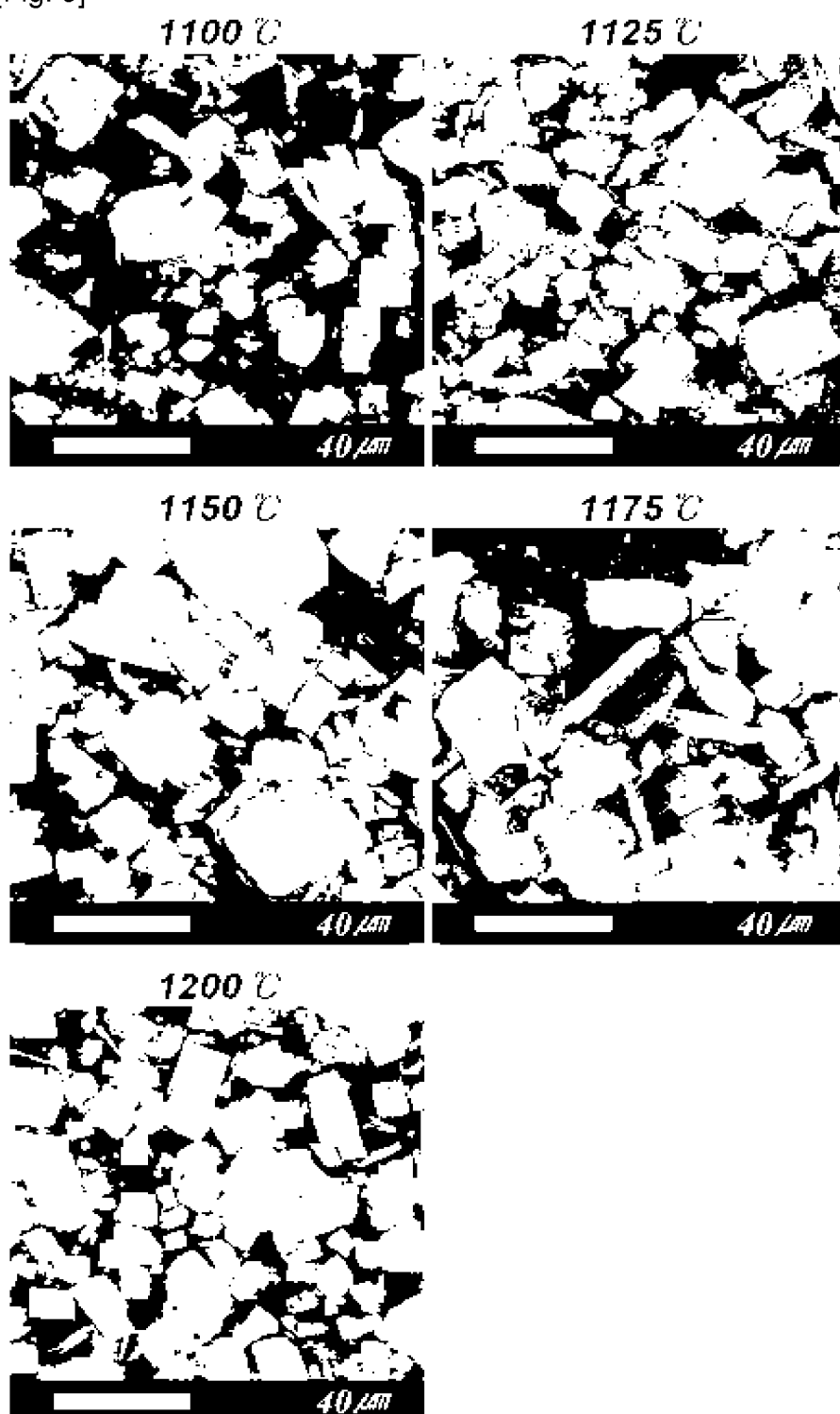
[Fig. 7]



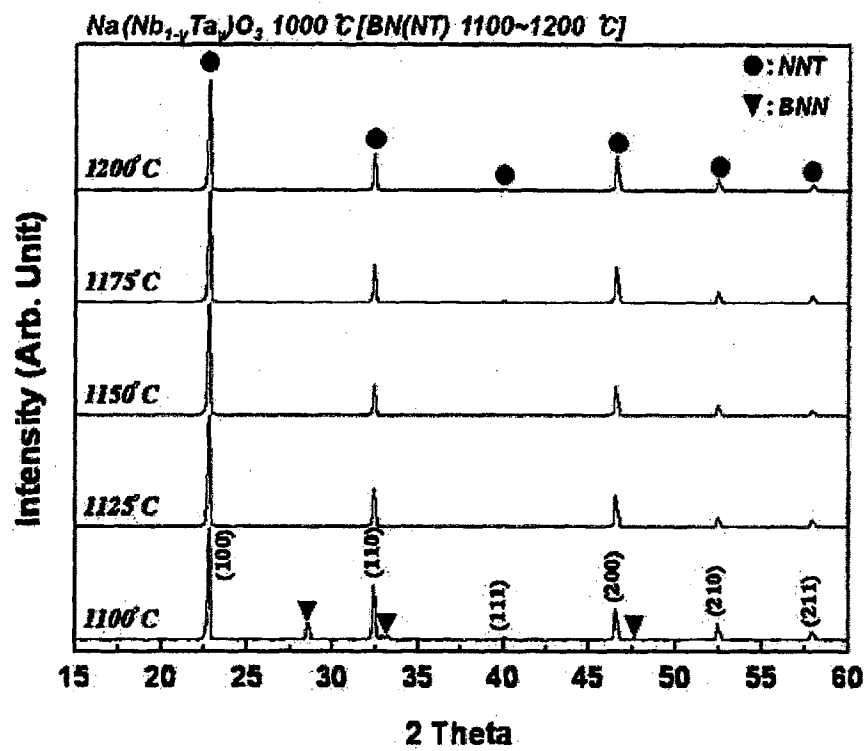
[Fig. 8]



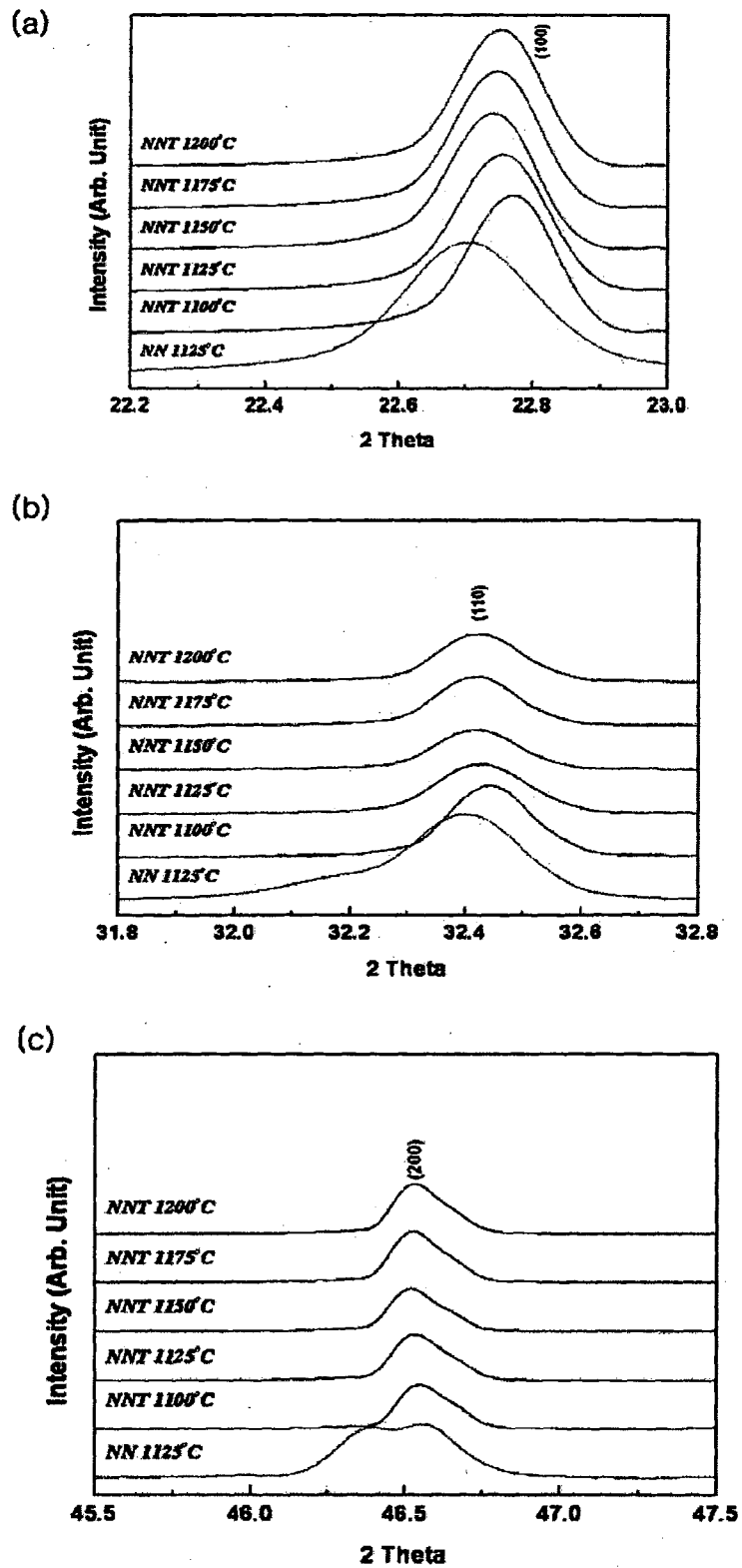
[Fig. 9]



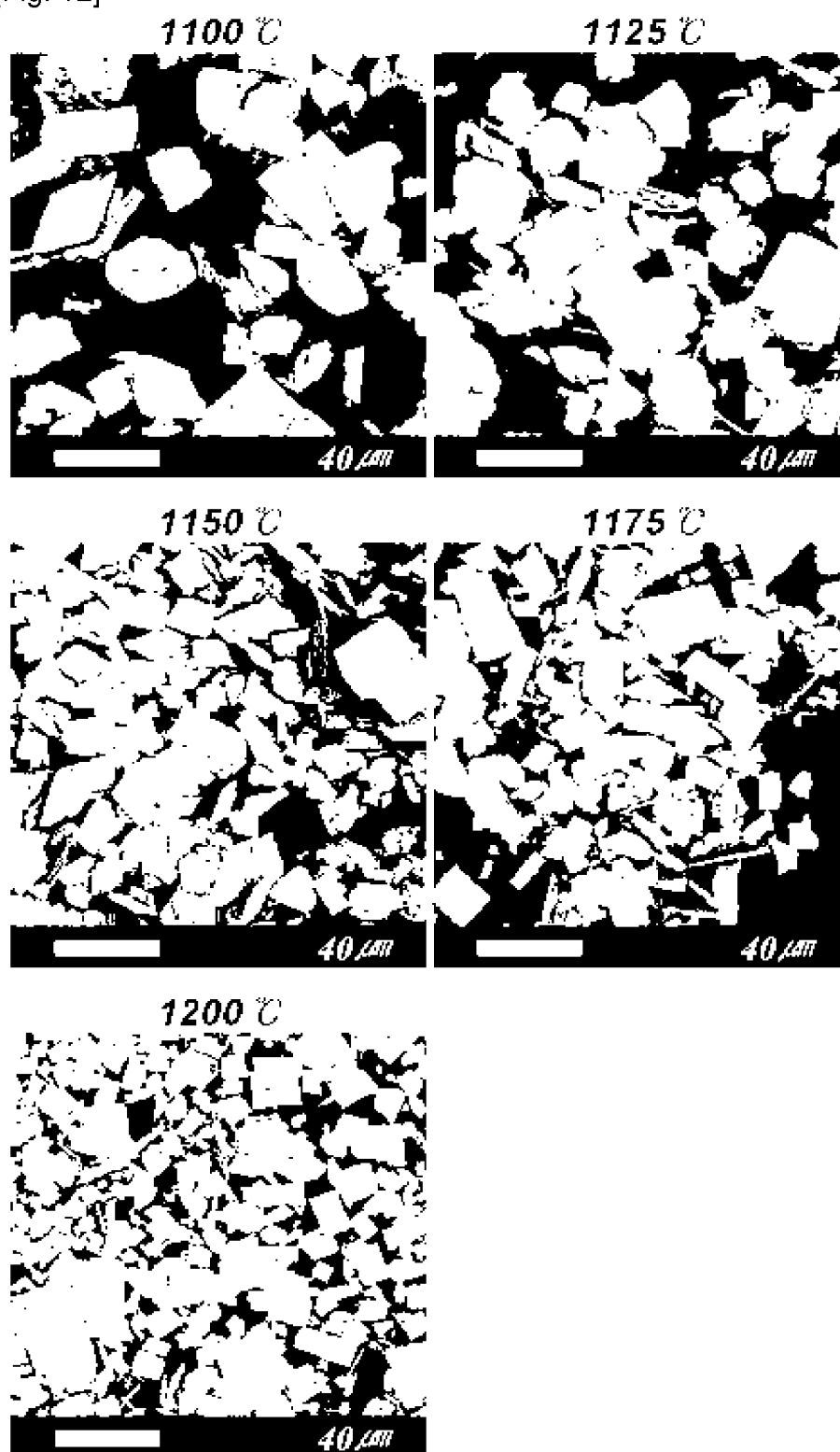
[Fig. 10]



[Fig. 11]



[Fig. 12]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2011/002739**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****C04B 35/453(2006.01)i, C04B 35/495(2006.01)i, H01L 41/187(2006.01)i, C04B 35/622(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)

C04B 35/453; B82Y 40/00; C04B 35/495; C04B 35/19; H01L 41/187

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: smokless, piezoelectric, ceramics, template

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2004-300019 A (TOYOTA CENTRAL RES & DEV LAB INC et al.) 28 October 2004 See example 1.	1-18
A	KR 10-2010-0049912 A (KOREA ELECTROTECHNOLOGY RESEARCH INSTITUTE) 13 May 2010 See paragraph [0012] and claim 3.	1-18
A	JP 2003-012373 A (TOYOTA CENTRAL RES & DEV LAB INC.) 15 January 2003 See abstract and solution.	1-18
A	KR 10-2010-0083350 A (KOREA NATIONAL UNIVERSITY OF TRANSPORTATION INDUSTRY-ACADEMIC COOPERATION FOUNDATION) 22 July 2010 See abstract.	1-18



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 MARCH 2012 (29.03.2012)

Date of mailing of the international search report

04 APRIL 2012 (04.04.2012)

Name and mailing address of the ISA/KR



Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 139 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/KR2011/002739

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
JP 2004-300019 A	28.10.2004	CN 1609047 A CN 1609047 C0 EP 1457471 A2 EP 1457471 A3 JP 4326374 B2 US 2004-0214723 A1	27.04.2005 17.12.2008 15.09.2004 05.11.2008 02.09.2009 28.10.2004
KR 10-2010-0049912 A	13.05.2010	NONE	
JP 2003-012373 A	15.01.2003	EP 1253121 A2 EP 1253121 A3 EP 1253121 B1 EP 1860079 A1 EP 1860079 B1 JP 04135389 B2 JP 2008-143781 A US 2003-0008762 A1 US 2004-0120881 A1 US 6692652 B2 US 7560089 B2	30.10.2002 18.08.2004 23.01.2008 28.11.2007 11.01.2012 20.08.2008 26.06.2008 09.01.2003 24.06.2004 17.02.2004 14.07.2009
KR 10-2010-0083350 A	22.07.2010	NONE	

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C04B 35/453(2006.01)i, C04B 35/495(2006.01)i, H01L 41/187(2006.01)i, C04B 35/622(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C04B 35/453; B82Y 40/00; C04B 35/495; C04B 35/19; H01L 41/187

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: 무연, 압전, 세라믹스, 템플레이트

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	JP 2004-300019 A (TOYOTA CENTRAL RES & DEV LAB INC 외 1명) 2004.10.28 실시에 1 참조.	1-18
A	KR 10-2010-0049912 A (한국전기연구원) 2010.05.13 단락 [0012] 및 청구항 3 참조.	1-18
A	JP 2003-012373 A (TOYOTA CENTRAL RES & DEV LAB INC.) 2003.01.15 요약 및 해결수단 참조.	1-18
A	KR 10-2010-0083350 A (충주대학교 산학협력단) 2010.07.22 요약 참조.	1-18

☐ 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

2012년 03월 29일 (29.03.2012)

국제조사보고서 발송일

2012년 04월 04일 (04.04.2012)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

 대한민국 특허청
(302-701) 대전광역시 서구 청사로 189,
정부대전청사
팩스 번호 82-42-472-7140

심사관

홍성란

전화번호 82-42-481-5405



국제조사보고서에서
인용된 특허문헌

공개일

대응특허문헌

공개일

JP 2004-300019 A

2004. 10. 28

CN 1609047 A

2005. 04. 27

CN 1609047 C0

2008. 12. 17

EP 1457471 A2

2004. 09. 15

EP 1457471 A3

2008. 11. 05

JP 4326374 B2

2009. 09. 02

US 2004-0214723 A1

2004. 10. 28

KR 10-2010-0049912 A

2010. 05. 13

없음

JP 2003-012373 A

2003. 01. 15

EP 1253121 A2

2002. 10. 30

EP 1253121 A3

2004. 08. 18

EP 1253121 B1

2008. 01. 23

EP 1860079 A1

2007. 11. 28

EP 1860079 B1

2012. 01. 11

JP 04135389 B2

2008. 08. 20

JP 2008-143781 A

2008. 06. 26

US 2003-0008762 A1

2003. 01. 09

US 2004-0120881 A1

2004. 06. 24

US 6692652 B2

2004. 02. 17

US 7560089 B2

2009. 07. 14

KR 10-2010-0083350 A

2010. 07. 22

없음