(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0008804
(43) 공개일자 2013년01월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 41/16 (2006.01) *H01L 41/22* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2011-0069400
(22) 출원일자 2011년07월13일
심사청구일자 2011년07월13일

(71) 출원인
한국기계연구원
대전광역시 유성구 가정북로 156 (장동)
(72) 발명자
안철우
경상남도 창원시 성산구 원이대로878번길 7, 305호 (가음동, KIMS재료연구소아파트)
류정호
경상남도 창원시 성산구 토월로 32, 한국기계연구원 아파트 306호 (가음정동)
박동수
경상남도 창원시 성산구 토월로 32, 재료연구소아파트 404호 (가음정동)
(74) 대리인
이원희

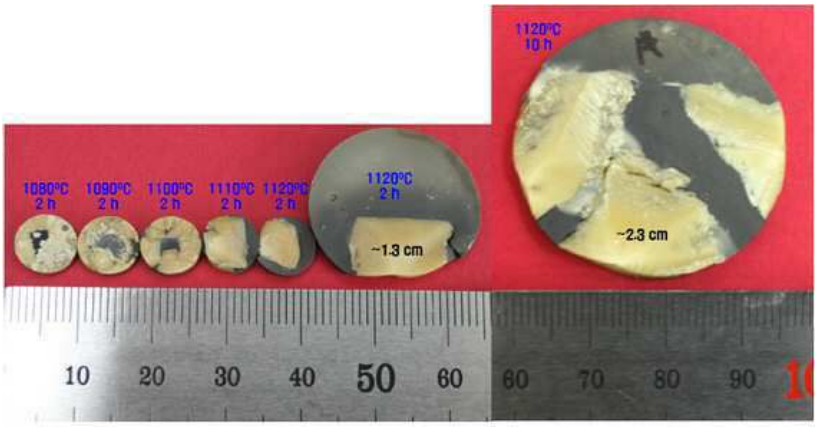
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **고상합성법을 이용하여 제조된 (Na,K)NbO3계 단결정 무연 압전재료 및 이의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 고상합성법을 이용하여 제조된 (Ka,K)NbO_3계 단결정 무연 압전재료 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 구체적으로는 (1-x)(Na,K)NbO_3-xY($Cu_{1/3}Nb_{2/3}$)O_3(여기서, 0.01≤x≤0.02, Y= Ba, Sr 또는 Ca)의 조성을 가지며 단결정으로 형성되는 (Na,K)NbO_3계 무연 압전재료 및 $BaCO_3$, $SrCO_3$ 및 $CaCO_3$로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종, Na_2CO_3, K_2CO_3, Nb_2O_5 및 CuO를 제1 밀링으로 혼합하는 단계(단계 1); 상기 단계 1에서 제조된 혼합물을 하소시키는 단계(단계 2); 상기 단계 2에서 하소된 혼합물을 제2 밀링시키는 단계(단계 3); 및 상기 단계 3에서 제조된 혼합물을 소결시키는 단계(단계 4);를 포함하는 고상합성법을 이용한 (Ka,K)NbO_3계 단결정 무연 압전재료의 제조방법에 관한 것이다. 또한, 상기 제조된 단결정을 시드로 사용하여 (Ka,K)NbO_3계 무연 압전재료를 단결정으로 성장시키는 내용을 포함한다.

대 표 도 - 도5



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	K00041143_14923
부처명	지식경제부
연구사업명	소재원천기술개발사업
연구과제명	상온 분사 공정에 의한 다층박막 소재 및 in-situ 성막기술
주관기관	한국기계연구원 부설 재료연구소
연구기간	2008.07.01 ~ 2012.06.30

특허청구의 범위

청구항 1

$(1-x)(Na,K)NbO_3-xY(Cu_{1/3}Nb_{2/3})O_3$(여기서, $0.01 \leq x \leq 0.02$, Y= Ba, Sr 또는 Ca)의 조성을 가지며 단결정으로 형성되는 $(Na,K)NbO_3$계 무연 압전재료.

청구항 2

$BaCO_3$, $SrCO_3$ 및 $CaCO_3$로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종, Na_2CO_3, K_2CO_3, Nb_2O_5 및 CuO를 제1 밀링으로 혼합하는 단계(단계 1);

상기 단계 1에서 제조된 혼합물을 하소시키는 단계(단계 2);

상기 단계 2에서 하소된 혼합물을 제2 밀링시키는 단계(단계 3); 및

상기 단계 3에서 제조된 혼합물을 소결시키는 단계(단계 4);를 포함하는 고상합성법을 이용한 제1항의 $(Na,K)NbO_3$계 단결정 무연 압전재료의 제조방법.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 단계 1의 $BaCO_3$, $SrCO_3$ 및 $CaCO_3$로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종, Na_2CO_3, K_2CO_3, Nb_2O_5 및 CuO는 $(1-x)(Na,K)NbO_3-xY(Cu_{1/3}Nb_{2/3})O_3$(여기서, $0.01 \leq x \leq 0.02$, Y= Ba, Sr 또는 Ca)의 조성을 가지도록 정량하여 혼합되는 것을 특징으로 하는 고상합성법을 이용한 $(Na,K)NbO_3$계 단결정 무연 압전재료의 제조방법.

청구항 4

제2항에 있어서, 상기 단계 1의 제1 밀링은 10 - 300 rpm에서 0.5 - 48 시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 고상합성법을 이용한 $(Na,K)NbO_3$계 단결정 무연 압전재료의 제조방법.

청구항 5

제2항에 있어서, 상기 단계 2의 하소는 850 - 1150 ℃에서 0.5 - 20 시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 고상합성법을 이용한 $(Na,K)NbO_3$계 단결정 무연 압전재료의 제조방법.

청구항 6

제2항에 있어서, 상기 단계 3의 제2 밀링은 10 - 300 rpm에서 0.5 - 48 시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 고상합성법을 이용한 $(Na,K)NbO_3$계 단결정 무연 압전재료의 제조방법.

청구항 7

제2항에 있어서, 상기 단계 4의 소결은 900 - 1150 ℃에서 0.5 - 300 시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 고상합성법을 이용한 $(Na,K)NbO_3$계 단결정 무연 압전재료의 제조방법.

청구항 8

$BaCO_3$, $SrCO_3$ 및 $CaCO_3$로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종, CuO 및 Nb_2O_3를 제1 밀링으로 혼합하는 단계(단계 A);

상기 단계 A에서 제조된 혼합물을 하소시키는 단계(단계 B);

상기 단계 B에서 하소된 혼합물에 Na_2CO_3, K_2CO_3 및 Nb_2O_5를 첨가하여 제2 밀링시키는 단계(단계 C);

상기 단계 C에서 제조된 혼합물을 하소시키는 단계(단계 D);

상기 단계 D에서 하소된 혼합물을 제3 밀링시키는 단계(단계 E); 및

상기 단계 E의 혼합물을 소결시키는 단계(단계 F);를 포함하는 고상합성법을 이용한 제1항의 (Na,K)NbO_3계 단결정 무연 압전재료의 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 단계 A의 $BaCO_3$, $SrCO_3$ 및 $CaCO_3$로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종, CuO 및 Nb_2O_3는 각각 $Ba(Cu_{1/3}Nb_{2/3})O_3$, $Sr(Cu_{1/3}Nb_{2/3})O_3$, $Ca(Cu_{1/3}Nb_{2/3})O_3$의 조성이 되도록 정량하여 혼합되는 것을 특징으로 하는 고상합성법을 이용한 (Na,K)NbO_3계 단결정 무연 압전재료의 제조방법.

청구항 10

제8항에 있어서, 상기 단계 C의 Na_2CO_3, K_2CO_3 및 Nb_2O_5는 $(1-x)(Na,K)NbO_3-xY(Cu_{1/3}Nb_{2/3})O_3$(여기서, $0.01 \leq x \leq 0.02$, Y= Ba, Sr 또는 Ca)의 조성을 가지도록 정량하여 혼합되는 것을 특징으로 하는 고상합성법을 이용한 (Na,K)NbO_3계 단결정 무연 압전재료의 제조방법.

청구항 11

제8항에 있어서, 상기 단계 E의 제3 밀링은 10 - 350 rpm에서 0.5 - 48 시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 고상합성법을 이용한 (Na,K)NbO_3계 단결정 무연 압전재료의 제조방법.

청구항 12

제8항에 있어서, 상기 단계 F의 소결은 900 - 1150 ℃에서 0.5 - 300 시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 고상합성법을 이용한 (Na,K)NbO_3계 단결정 무연 압전재료의 제조방법.

청구항 13

$BaCO_3$, $SrCO_3$ 및 $CaCO_3$로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종, CuO 및 Nb_2O_3를 제1 밀링으로 혼합하는 단계(단계 a);

상기 단계 a에서 제조된 혼합물을 하소시키는 단계(단계 b);

상기 단계 b에서 하소된 혼합물에 Na_2CO_3, K_2CO_3, Nb_2O_5 및 첨가제를 첨가하여 제2 밀링시키는 단계(단계 c);

상기 단계 c에서 제조된 혼합물을 하소시키는 단계(단계 d);

상기 단계 d에서 하소된 혼합물을 제3 밀링시키는 단계(단계 e); 및

상기 단계 e의 혼합물을 청구항 제2항 또는 제8항의 제조방법으로 제조된 $(Na,K)NbO_3$계 단결정 무연 압전재료인 시드(seed)와 함께 소결시키는 단계(단계 f);를 포함하는 고상합성법을 이용한 $(Na,K)NbO_3$계 단결정 무연 압전재료의 제조방법.

청구항 14

제13항에 있어서, 상기 첨가제는 Mn_2O_3이고, 0.1 - 5 mol%인 것을 특징으로 하는 고상합성법을 이용한 $(Na,K)NbO_3$계 단결정 무연 압전재료의 제조방법.

청구항 15

센서, 트랜스듀서, 에너지 하베시팅 디바이스, 트랜스포머, 액츄에이터 및 소나(sonar)로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나에 사용되는 것을 특징으로 하는 제1항의 $(Na,K)NbO_3$계 단결정 무연 압전재료.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 고상합성법을 이용하여 제조된 $(Na,K)NbO_3$계 단결정 무연 압전재료 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 압전 세라믹 재료는 우수한 압전특성으로 현재 압전 변압기, 액추에이터, 트랜스듀서, 센서, 레조네이터, 필터 등의 용도로 매우 광범위하게 응용되고 있다. 압전 세라믹이 오랜 기간 동안 상업적으로 사용되었음에도 불구하고, 최근 10년 동안 매우 크게 성장하였다. 이것은 적층 액츄에이터(Multilayer Actuator)에 쓰이는 적층 콘덴서(Multilayer Capacitor)의 제조기술의 성공적인 변화에 기인한 것이다. 응용부분에서는 압전 연료주입장치, 압전모터 압전 인쇄기 등의 많은 다른 범위에서 새로운 응용제품의 기술개발과 수요가 크게 증가하였다. 오랜 기간 동안 사용된 압전 세라믹은 $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$ 또는 PZT이다. 일반적으로 압전 상수와 유전율 그리고 결합 계수 (coupling factors) 같은 특성이 극대화되는 x=0.48 부근의 MPB(morphotropic phase boundaries, 조성의 변화에 따라 오직 상만 변하는 상 경계)에 근접한 조성을 일반적으로 사용한다. 주로 산화납(lead Oxide)이나 지르코늄티탄산납(lead zirconate titanate)으로 형성된 PZT 사용의 증가는 환경에 유해한 많은 납(lead)을 제조, 사용, 폐기하게 되었다. PbO의 휘발이 하소와 소결과정 그리고 부품의 경 가공(hard machining)중에 발생하고, 사용 후에 수반되는 재활용과 폐기물 처리시의 심각한 문제를 야기시킨다.

[0003] 따라서 유럽연합(EU)에서는 전기 전자 장치의 폐기물을 막고 재생하거나 재활용하고 위험한 물질을 더 안전한 물질로 대체하여 환경과 인간의 건강을 보호하기 위해 WEEE(Waste Electrical and Electronic Equipment) 방침과 위험한 물질이 포함된 전기 전자 장치의 사용 규제(RoHS) 방침을 채택하였으며, 스위스, 노르웨이, 터키, 미국 캘리포니아 등 각 나라들이 EU 규정을 채택하거나 주법으로서 이미 시행하고, 또는 2009년까지 기한을 두고 있는 실정이므로, 무연계 압전세라믹스의 필요성이 급속히 증가하고 있다.

[0004] 현재까지 무연계 압전세라믹스의 응용은 상업적으로 쓰이고 있는 레조네이터, 센서, 트랜스듀서 또는 액추에이터 등의 벌크 세라믹 소결체에 집중되고 있으며, 고상 단결정 성장법을 이용하여 단결정으로 제조하려는 노력이 있어왔다.

[0005] 대한민국 등록특허 제10-0564092호(등록일 2006년 03월 20일)에는 일반적이고 단순한 열처리 공정을 통해 고상 단결정 성장 방법이 기재되어 있으나, 다결정체에서 일어나는 비정상 입성장을 제어해야 하므로, 공정이 복잡한 문제가 있다.

[0006] 이에, 본 발명자들은 무연계 압전 세라믹스를 연구하던 중, $(Na,K)NbO_3$(NKN)계 단결정 무연 압전재료 및 별도의 시드(seed) 없이 고상의 원료물질들을 합성하여 제조방법이 간단하고, 결정 생성속도가 종래방법에 비해 월등히 빨라 대량생산이 가능한 무연계 압전재료의 제조방법을 개발하였다. 또한, 제조된 단결정을 시드로 사용하여 고상 단결정 성장법으로 $(Na,K)NbO_3$(NKN)계 단결정을 성장시키는 방법을 개발하고, 본 발명을 완성하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명의 목적은 $(Na,K)NbO_3$계 단결정 무연 압전재료를 제공하는 데 있다.

[0008] 또한, 본 발명의 다른 목적은 $(Na,K)NbO_3$계 단결정 무연 압전재료의 제조방법을 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

[0009] 상기 목적을 달성하기 위해, 본 발명은 $(1-x)(Na,K)NbO_3-xY(Cu_{1/3}Nb_{2/3})O_3$(여기서, $0.01 \leq x \leq 0.02$, Y= Ba, Sr 또는 Ca)의 조성을 가지며 단결정으로 형성되는 $(Na,K)NbO_3$계 무연 압전재료를 제공한다.

[0010] 또한, 본 발명은 $BaCO_3$, $SrCO_3$ 및 $CaCO_3$로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종, Na_2CO_3, K_2CO_3, Nb_2O_5 및 CuO를 제1 밀링으로 혼합하는 단계(단계 1); 상기 단계 1에서 제조된 혼합물을 하소시키는 단계(단계 2); 상기 단계 2에서 하소된 혼합물을 제2 밀링시키는 단계(단계 3); 및 상기 단계 3에서 제조된 혼합물을 소결시키는 단계(단계 4);를 포함하는 고상합성법을 이용한 $(Na,K)NbO_3$계 단결정 무연 압전재료의 제조방법을 제공한다.

[0011] 또한, 본 발명은 $BaCO_3$, $SrCO_3$ 및 $CaCO_3$로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종, CuO 및 Nb_2O_3를 제1 밀링으로 혼합하는 단계(단계 A); 상기 단계 A에서 제조된 혼합물을 하소시키는 단계(단계 B); 상기 단계 B에서 하소된 혼합물에 Na_2CO_3, K_2CO_3 및 Nb_2O_5를 첨가하여 제2 밀링시키는 단계(단계 C); 상기 단계 C에서 제조된 혼합물을 하소시키는 단계(단계 D); 상기 단계 D에서 하소된 혼합물을 제3 밀링시키는 단계(단계 E); 및 상기 단계 E의 혼합물을 소결시키는 단계(단계 F);를 포함하는 고상합성법을 이용한 $(Na,K)NbO_3$계 단결정 무연 압전재료의 제조방법을 제공한다.

[0012] 나아가, 본 발명은 $BaCO_3$, $SrCO_3$ 및 $CaCO_3$로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종, CuO 및 Nb_2O_3를 제1 밀링으로 혼합하는 단계(단계 a); 상기 단계 a에서 제조된 혼합물을 하소시키는 단계(단계 b); 상기 단계 b에서 하소된 혼합물에 Na_2CO_3, K_2CO_3, Nb_2O_5 및 첨가제를 첨가하여 제2 밀링시키는 단계(단계 c); 상기 단계 c에서 제조된 혼합물을 하소시키는 단계(단계 d); 상기 단계 d에서 하소된 혼합물을 제3 밀링시키는 단계(단계 e); 및 상기 단계 e의 혼합물을 상기 제조방법으로 제조된 $(Na,K)NbO_3$계 단결정 무연 압전재료(상기 단계 4 또는 단계 E에서 제조)인 시드(seed)와 함께 소결시키는 단계(단계 f);를 포함하는 고상합성법을 이용한 $(Na,K)NbO_3$계 단결정 무연 압전재료의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0013] 본 발명에 따른 $(Na,K)NbO_3$계 단결정 무연 압전재료는 별도의 시드(seed)가 사용되지 않고, 결정 생성속도가 종래방법에 비해 월등히 빨라 대량생산이 가능한 장점이 있으며, 본 발명에서 제조된 $(Na,K)NbO_3$계 단결정을 종래 고상 단결정 성장법(SSCG법)의 시드 물질로 사용하여 단결정 무연 압전재료로 제조할 수 있고, 단결정으로 형성되어 압전 특성(압전 전압 상수 등)이 향상되므로, 센서, 트랜스듀서, 압전 에너지 하베스팅 소자, 트랜스포머 등에 유용하게 사용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0014] 도 1, 2 및 3은 본 발명에 따른 $(Na,K)NbO_3$계 단결정 무연 압전재료의 제조방법의 순서도이고;

도 4는 본 발명에 따른 $(Na,K)NbO_3$계 단결정 무연 압전재료의 제조방법으로 제조된 실시예 1($0.985(Na,K)NbO_3$-$0.015Ba(Cu_{1/3}Nb_{2/3})O_3$)의 사진이고;

도 5는 본 발명에 따른 $(Na,K)NbO_3$계 단결정 무연 압전재료의 제조방법으로 제조된 실시예 2($0.985(Na,K)NbO_3$-$0.015Ba(Cu_{1/3}Nb_{2/3})O_3$)의 사진이고;

도 6은 본 발명에 따른 $(Na,K)NbO_3$계 단결정 무연 압전재료의 제조방법으로 제조된 실시예 3($0.985(Na,K)NbO_3$-$0.015Ba(Cu_{1/3}Nb_{2/3})O_3$)의 사진이고;

도 7은 본 발명에 따른 $(Na,K)NbO_3$계 단결정 무연 압전재료의 제조방법으로 제조된 실시예 2($0.985(Na,K)NbO_3$-$0.015Ba(Cu_{1/3}Nb_{2/3})O_3$)의 주사전자현미경(SEM) 및 X-선 라우에 이미지이고;

도 8, 9, 10 및 11은 본 발명에 따른 $(Na,K)NbO_3$계 단결정 무연 압전재료의 제조방법으로 제조된 실시예 3($0.99(Na_{0.5}K_{0.5})NbO_3$-$0.01Ba(Cu_{1/3}Nb_{2/3})O_3$), 실시예 4 ($0.9825(Na_{0.5}K_{0.5})NbO_3$-$0.0175Ba(Cu_{1/3}Nb_{2/3})O_3$), 실시예 5($0.985(Na_{0.5}K_{0.5})NbO_3$-$0.015Sr(Cu_{1/3}Nb_{2/3})O_3$) 및 실시예 6($0.985(Na_{0.5}K_{0.5})NbO_3$-$0.015Ca(Cu_{1/3}Nb_{2/3})O_3$)의 주사전자현미경(SEM) 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0015] 본 발명은 $(1-x)(Na,K)NbO_3$-$xY(Cu_{1/3}Nb_{2/3})O_3$(여기서, $0.01 \leq x \leq 0.02$, Y= Ba, Sr 또는 Ca)의 조성을 가지며, 시드(seed)를 사용하지 않고 고상합성법을 이용하여 단결정으로 형성되는 $(Na,K)NbO_3$계 무연 압전재료를 제공한다.

[0016] 본 발명에 따른 $(Na,K)NbO_3$계 단결정 무연 압전재료는 $(Na,K)NbO_3$에 $Ba(Cu_{1/3}Nb_{2/3})O_3$, $Sr(Cu_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 또는 $Ca(Cu_{1/3}Nb_{2/3})O_3$를 포함하며, 단결정으로 형성되어 압전특성(압전 전압 상수 등)이 우수하다.

[0017] 또한, 본 발명은 $BaCO_3$, $SrCO_3$ 및 $CaCO_3$로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종, Na_2CO_3, K_2CO_3, Nb_2O_5 및 CuO를 제1 밀링으로 혼합하는 단계(단계 1);

[0018] 상기 단계 1에서 제조된 혼합물을 하소시키는 단계(단계 2);

[0019] 상기 단계 2에서 하소된 혼합물을 제2 밀링시키는 단계(단계 3); 및

[0020] 상기 단계 3에서 제조된 혼합물을 소결시키는 단계(단계 4)를 포함하는 고상합성법을 이용한 $(Na,K)NbO_3$계 단결정 무연 압전재료의 제조방법을 제공한다.

[0021] 본 발명에 따른 고상합성법을 이용한 $(Na,K)NbO_3$계 단결정 무연 압전재료의 제조방법을 단계별로 상세히 설명한다.

[0022] 본 발명에 따른 고상합성법을 이용한 $(Na,K)NbO_3$계 단결정 무연 압전재료의 제조방법에 있어서, 단계 1은 $BaCO_3$, $SrCO_3$ 및 $CaCO_3$로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종, Na_2CO_3, K_2CO_3, Nb_2O_5 및 CuO를 제1 밀링으로 혼합하는 단계이다.

[0023] 이때, 상기 단계 1의 $BaCO_3$, $SrCO_3$ 및 $CaCO_3$로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종, Na_2CO_3, K_2CO_3, Nb_2O_5 및 CuO는 $(1-x)(Na,K)NbO_3$-$xY(Cu_{1/3}Nb_{2/3})O_3$(여기서, $0.01 \leq x \leq 0.02$, Y= Ba, Sr 또는 Ca)의 조성을 갖기 위해 정량하여 혼

합되는 것이 바람직하다.

[0024] 또한, 상기 단계 1의 제1 밀링은 10 - 300 rpm에서 0.5 - 48 시간 동안 수행되는 것이 바람직하다. 상기 제1 밀링 속도가 상기 범위를 벗어나는 경우 또는 상기 밀링 시간이 0.5 시간 미만인 경우에는 혼합된 원료 물질($BaCO_3$, $SrCO_3$ 및 $CaCO_3$로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종, Na_2CO_3, K_2CO_3, Nb_2O_5 및 CuO)의 입자 크기 미세화 및 혼합 효과가 부족한 문제가 있고, 48 시간을 초과하는 경우에는 단결정 성장이 제한되는 문제가 있다.

[0025] 다음으로, 본 발명에 따른 고상합성법을 이용한 $(Na,K)NbO_3$계 단결정 무연 압전재료의 제조방법에 있어서, 단계 2는 상기 단계 1에서 제조된 $(Na,K)NbO_3$계 혼합물을 하소하는 단계이다.

[0026] 상기 단계 2의 하소는 850 - 1150 ℃에서 0.5 - 20 시간 동안 수행되는 것이 바람직하다. 상기 하소 온도가 850 ℃ 미만인 경우에는 CuO와 다른 원료 물질간의 반응으로 형성되는 부분적인 융해(melting) 현상의 부족으로 단결정 형성이 제한되는 문제가 있고, 1150 ℃를 초과하는 경우에는 원료 물질들이 모두 융해되는 문제가 있으며, 0.5 시간 미만인 경우에는 상의 합성이 원활하게 수행되지 않는 문제가 있고, 20 시간을 초과하는 경우에는 Na의 휘발 등으로 인해 단결정 조성이 불균일해지는 문제가 있다.

[0027] 다음으로, 본 발명에 따른 고상합성법을 이용한 $(Na,K)NbO_3$계 단결정 무연 압전재료의 제조방법에 있어서, 단계 3은 상기 단계 2에서 하소된 혼합물을 제2 밀링시키는 단계이다.

[0028] 상기 단계 3의 제2 밀링은 10 - 350 rpm에서 0.5 - 48 시간 동안 수행되는 것이 바람직하다. 상기 밀링 속도가 상기 범위를 벗어나는 경우 또는 상기 밀링 시간이 0.5 시간 미만인 경우에는 혼합된 원료 물질의 입자 크기 미세화 및 혼합 효과가 부족한 문제가 있고, 48 시간을 초과하는 경우에는 단결정 성장이 제한되는 문제가 있다.

[0029] 다음으로, 본 발명에 따른 고상합성법을 이용한 $(Na,K)NbO_3$계 단결정 무연 압전재료의 제조방법에 있어서, 단계 4는 상기 단계 3에서 제조된 혼합물을 소결시키는 단계이다.

[0030] 상기 단계 4의 소결은 900 - 1150 ℃에서 0.5 - 300 시간 동안 수행되는 것이 바람직하다. 만약, 상기 소결 온도가 900 ℃ 미만인 경우에는 원료 물질간 소결이 수행되지 않는 문제가 있고, 1150 ℃를 초과하는 경우에는 제조된 압전재료가 융해되는 문제가 있으며, 0.5 시간 미만인 경우에는 형성된 단결정 크기가 제한되는 문제가 있고, 300 시간을 초과하는 경우에는 Na의 과다 휘발로 인해 유전 손실이 높은 문제가 있다.

[0031] 또한, 본 발명은 $BaCO_3$, $SrCO_3$ 및 $CaCO_3$로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종, CuO 및 Nb_2O_3를 제1 밀링으로 혼합하는 단계(단계 A);

[0032] 상기 단계 A에서 제조된 혼합물을 하소시키는 단계(단계 B);

[0033] 상기 단계 B에서 하소된 혼합물에 Na_2CO_3, K_2CO_3 및 Nb_2O_5를 첨가하여 제2 밀링시키는 단계(단계 C);

[0034] 상기 단계 C에서 제조된 혼합물을 하소시키는 단계(단계 D);

[0035] 상기 단계 D에서 하소된 혼합물을 제3 밀링시키는 단계(단계 E); 및

[0036] 상기 단계 E의 혼합물을 소결시키는 단계(단계 F)를 포함하는 고상합성법을 이용한 $(Na,K)NbO_3$계 단결정 무연 압전재료의 제조방법을 제공한다.

[0037] 본 발명에 따른 고상합성법을 이용한 $(Na,K)NbO_3$계 단결정 무연 압전재료의 제조방법에 있어서, 단계 A는 $BaCO_3$, $SrCO_3$ 및 $CaCO_3$로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종, CuO 및 Nb_2O_3를 제1 밀링으로 혼합하는 단계이다. 상기 단계 A의 $BaCO_3$, $SrCO_3$ 및 $CaCO_3$로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종, CuO 및 Nb_2O_3는 각각 $Ba(Cu_{1/3}Nb_{2/3})O_3$, $Sr(Cu_{1/3}Nb_{2/3})O_3$, $Ca(Cu_{1/3}Nb_{2/3})O_3$의 조성에 맞추어 정량하여 혼합되는 것이 바람직하다. 또한, 상기 단계 A의 제1

밀링은 10 - 350 rpm에서 0.5 - 48 시간 동안 수행되는 것이 바람직하다. 상기 제1 밀링 속도가 상기 범위를 벗어나는 경우 또는 상기 밀링 시간이 0.5 시간 미만인 경우에는 혼합된 원료 물질의 입자 크기 미세화 및 혼합 효과가 부족한 문제가 있고, 48 시간을 초과할 수도 있으나 입자 크기가 너무 작아져 결정 성장 측면에서 문제가 발생할 수 있다.

[0038] 본 발명에 따른 고상합성법을 이용한 $(Na,K)NbO_3$계 단결정 무연 압전재료의 제조방법에 있어서, 단계 B는 상기 단계 A에서 제조된 혼합물을 하소하는 단계이다. 상기 단계 B의 하소는 850 - 1150 ℃에서 0.5 - 20 시간 동안 수행되는 것이 바람직하다. 상기 하소 온도가 850 ℃ 미만인 경우에는 상 합성이 제한되는 문제가 있고, 1150 ℃를 초과하는 경우에는 하소된 분말들이 뭉치게 되어 추후 2차 밀링 공정이 원활하게 수행되지 않는 문제가 있다.

[0039] 본 발명에 따른 고상합성법을 이용한 $(Na,K)NbO_3$계 단결정 무연 압전재료의 제조방법에 있어서, 단계 C는 상기 단계 B에서 하소된 혼합물에 Na_2CO_3, K_2CO_3 및 Nb_2O_5를 첨가하여 제2 밀링시키는 단계이다. 상기 단계 C의 Na_2CO_3, K_2CO_3 및 Nb_2O_5는 각각 $(1-x)(Na,K)NbO_3-xY(Cu_{1/3}Nb_{2/3})O_3$(여기서, $0.01 \leq x \leq 0.02$, Y= Ba, Sr 또는 Ca)의 조성을 갖기 위해 정량하여 혼합되는 것이 바람직하다.

[0040] 상기 단계 C의 제2 밀링은 10 - 300 rpm에서 0.5 - 48 시간 동안 수행되는 것이 바람직하다. 상기 제2 밀링 속도가 상기 범위를 벗어나는 경우 또는 상기 밀링 시간이 0.5 시간 미만인 경우에는 혼합된 원료 물질의 입자크기 미세화 및 혼합 효과가 부족한 문제가 있고, 48 시간을 초과하는 경우에는 단결정 성장이 제한되는 문제가 있다.

[0041] 본 발명에 따른 고상합성법을 이용한 $(Na,K)NbO_3$계 단결정 무연 압전재료의 제조방법에 있어서, 단계 D는 상기 단계 C에서 제조된 혼합물을 하소시키는 단계이다. 상기 단계 D의 하소는 850 - 1150 ℃에서 0.5 - 20 시간 동안 수행되는 것이 바람직하며, 한정이유는 상기 하소 한정이유와 동일하다.

[0042] 본 발명에 따른 고상합성법을 이용한 $(Na,K)NbO_3$계 단결정 무연 압전재료의 제조방법에 있어서, 단계 E는 상기 단계 D에서 하소된 혼합물을 제3 밀링시키는 단계이다. 상기 단계 E의 제3 밀링은 10 - 350 rpm에서 0.5 - 48 시간 동안 수행되는 것이 바람직하다. 만약 제3 밀링 속도가 상기 범위를 벗어나는 경우 또는 상기 밀링 시간이 0.5 시간 미만인 경우에는 혼합된 원료물질의 입자 크기 미세화 및 혼합효과가 부족한 문제가 있고, 48 시간을 초과하는 경우에는 단결정 성장이 제한되는 문제가 있다.

[0043] 본 발명에 따른 고상합성법을 이용한 $(Na,K)NbO_3$계 단결정 무연 압전재료의 제조방법에 있어서, 단계 F는 상기 단계 E의 혼합물을 소결시키는 단계이다. 상기 단계 F의 소결은 900 - 1150 ℃에서 0.5 - 300 시간 동안 수행되는 것이 바람직하며, 한정이유는 상기 소결 한정이유와 동일하다.

[0044] 또한, 본 발명은 $BaCO_3$, $SrCO_3$ 및 $CaCO_3$로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종, CuO 및 Nb_2O_3를 제1 밀링으로 혼합하는 단계(단계 a);

[0045] 상기 단계 a에서 제조된 혼합물을 하소시키는 단계(단계 b);

[0046] 상기 단계 b에서 하소된 혼합물에 Na_2CO_3, K_2CO_3, Nb_2O_5 및 첨가제를 첨가하여 제2 밀링시키는 단계(단계 c);

[0047] 상기 단계 c에서 제조된 혼합물을 하소시키는 단계(단계 d);

[0048] 상기 단계 d에서 하소된 혼합물을 제3 밀링시키는 단계(단계 e); 및

[0049] 상기 단계 e의 혼합물을 상기 제조방법으로 제조된 $(Na,K)NbO_3$계 단결정 무연 압전재료인 시드(seed)와 함께 소결시키는 단계(단계 f);를 포함하는 고상합성법을 이용한 $(Na,K)NbO_3$계 단결정 무연 압전재료의 제조방법을 제공한다.

[0050] 본 발명에 따른 고상합성법을 이용한 $(Na,K)NbO_3$계 단결정 무연 압전재료의 제조방법에 있어서, 단계 a는 $BaCO_3$, $SrCO_3$ 및 $CaCO_3$로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종, CuO 및 Nb_2O_3를 제1 밀링으로 혼합하는 단계이다. 상기 단계 a의 $BaCO_3$, $SrCO_3$ 및 $CaCO_3$로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종, CuO 및 Nb_2O_3는 각각 $Ba(Cu_{1/3}Nb_{2/3})O_3$,

$Sr(Cu_{1/3}Nb_{2/3})O_3$, $Ca(Cu_{1/3}Nb_{2/3})O_3$의 조성에 맞추어 정량하여 혼합되는 것이 바람직하다. 또한, 상기 단계 a의 제1 밀링은 10 - 350 rpm에서 0.5 - 48 시간 동안 수행되는 것이 바람직하다.

[0051] 본 발명에 따른 고상합성법을 이용한 $(Na,K)NbO_3$계 단결정 무연 압전재료의 제조방법에 있어서, 단계 b는 상기 단계 a에서 제조된 혼합물을 하소하는 단계이다. 상기 단계 b의 하소는 850 - 1150 ℃에서 0.5 - 20 시간 동안 수행되는 것이 바람직하다.

[0052] 본 발명에 따른 고상합성법을 이용한 $(Na,K)NbO_3$계 단결정 무연 압전재료의 제조방법에 있어서, 단계 c는 상기 단계 b에서 하소된 혼합물에 Na_2CO_3, K_2CO_3, Nb_2O_5및 첨가제를 첨가하여 제2 밀링시키는 단계이다. 상기 단계 c의 Na_2CO_3, K_2CO_3 및 Nb_2O_5는 각각 $(1-x)(Na,K)NbO_3-xY(Cu_{1/3}Nb_{2/3})O_3$(여기서, $0.01 \leq x \leq 0.02$, Y= Ba, Sr 또는 Ca)의 조성을 갖기 위해 정량하여 혼합되는 것이 바람직하다. 상기 첨가제는 Mn_2O_3등을 사용할 수 있고, $(Na,K)NbO_3$계 단결정 무연 압전재료의 높은 유전 손실을 낮추거나 압전 특성을 향상시킬 목적으로 $(1-x)(Na,K)NbO_3-xY(Cu_{1/3}Nb_{2/3})O_3$에 대하여 0.1 - 5 mol%인 것이 바람직하다.

[0053] 상기 단계 c의 제2 밀링은 10 - 300 rpm에서 0.5 - 48 시간 동안 수행되는 것이 바람직하다.

[0054] 본 발명에 따른 고상합성법을 이용한 $(Na,K)NbO_3$계 단결정 무연 압전재료의 제조방법에 있어서, 단계 d는 상기 단계 c에서 제조된 혼합물을 하소시키는 단계이다. 상기 단계 d의 하소는 850 - 1150 ℃에서 0.5 - 20 시간 동안 수행되는 것이 바람직하다.

[0055] 본 발명에 따른 고상합성법을 이용한 $(Na,K)NbO_3$계 단결정 무연 압전재료의 제조방법에 있어서, 단계 e는 상기 단계 d에서 하소된 혼합물을 제3 밀링시키는 단계이다. 상기 단계 e의 제3 밀링은 10 - 350 rpm에서 0.5 - 48 시간 동안 수행되는 것이 바람직하다.

[0056] 본 발명에 따른 고상합성법을 이용한 $(Na,K)NbO_3$계 단결정 무연 압전재료의 제조방법에 있어서, 단계 f는 상기 단계 e의 혼합물에 상기 고상합성법을 이용하여 제조된 $(Na,K)NbO_3$계 단결정 무연 압전재료(상기 단계 4 또는 단계 E에서 제조)를 시드(seed) 물질로 사용하여 소결시키는 단계이다. 상기 단계 f의 소결은 900 - 1150 ℃에서 0.5 - 300 시간 동안 수행되는 것이 바람직하다.

[0057] 본 발명에 따른 $(Na,K)NbO_3$계 단결정 무연 압전재료는 별도의 시드(seed)가 사용되지 않고, 결정 생성속도가 종래방법에 비해 월등히 빨라 대량생산이 가능한 장점이 있으며, 본 발명에서 제조된 $(Na,K)NbO_3$계 단결정을 종래 고상 단결정 성장법에서 시드 물질로 사용하여 단결정 무연 압전재료로 제조할 수 있고, 단결정으로 형성되어 압전 특성(압전 전압 상수 등)이 향상되므로, 센서(sensor), 트랜스듀서(transducer), 압전 에너지 하베스팅 소자(harvesting device), 트랜스포머(transformer), 액츄에이터(actuator), 소나(sonar) 등에 유용하게 사용할 수 있다. 또한, 본 발명에 따른 $(Na,K)NbO_3$계 단결정 무연 압전재료를 시드 물질로 사용하여 단결정으로 성장시킬 수 있다.

[0058] 이하, 본 발명을 실시예에 의해 더욱 상세히 설명한다. 단, 하기의 실시예는 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예에 의해 제한되는 것은 아니다.

[0059] <실시예 1> $(Na,K)NbO_3$계 단결정 무연 압전재료의 제조 1

[0060] 단계 1: 제1 밀링 단계

[0061] Na_2CO_3, K_2CO_3, Nb_2O_5, $BaCO_3$ 및 CuO를 각각 0.24625 mol%, 0.24625 mol%, 0.4975 mol%, 0.015 mol%, 0.005 mol%로 혼합하여 최종 조성이 $0.985(Na_{0.5}K_{0.5})NbO_3-0.015Ba(Cu_{1/3}Nb_{2/3})O_3$가 되도록 하였으며, 200 rpm으로 24 시간 동안 제1 밀링시켰다.

[0062] 단계 2: 하소 단계

[0063] 상기 단계 1에서 제조된 혼합물을 950 ℃에서 3 시간 동안 하소시켰다.

[0064] 단계 3: 제2 밀링 단계

[0065] 상기 단계 2에서 하소된 혼합물을 200 rpm으로 24 시간 동안 제2 밀링시켰다.

[0066] 단계 4: 소결 단계

[0067] 상기 단계 3에서 제조된 혼합물을 각각 1020 ℃, 1030 ℃, 1040 ℃, 1060 ℃, 1080 ℃, 1090 ℃, 1100 ℃로 2 시간 동안 소결시켜 (Na,K)NbO_3계 단결정 무연 압전재료를 제조하였다.

[0068] <실시예 2> (Na,K)NbO_3계 단결정 무연 압전재료의 제조 2

[0069] 단계 A: 제1 밀링 단계

[0070] $BaCO_3$, CuO 및 Nb_2O_3를 각각 1 mol%, 1/3 mol%, 1/3 mol%로 혼합하여 200 rpm으로 24 시간 동안 제1 밀링시켰다.

[0071] 단계 B: 하소 단계

[0072] 상기 단계 A에서 제조된 혼합물을 900 ℃에서 3 시간 동안 하소시켰다.

[0073] 단계 C: 제2 밀링 단계

[0074] 상기 단계 B에서 하소된 혼합물에 Na_2CO_3, K_2CO_3 및 Nb_2O_5를 각각 16.1704 mol%, 16.1704 mol%, 32.3408 mol%로 혼합하여 최종조성이 $0.985(Na_{0.5}K_{0.5})NbO_3$-$0.015Ba(Cu_{1/3}Nb_{2/3})O_3$가 되도록 하였으며, 200 rpm으로 24 시간 동안 제2 밀링시켰다.

[0075] 단계 D: 하소 단계

[0076] 상기 단계 C에서 제조된 혼합물을 950 ℃에서 3 시간 동안 하소시켰다.

[0077] 단계 E: 제3 밀링 단계

[0078] 상기 단계 D에서 하소된 혼합물을 200 rpm으로 12 시간 동안 제3 밀링시켰다.

[0079] 단계 F: 소결 단계

[0080] 상기 단계 E의 혼합물을 각각 1020 ℃, 1030 ℃, 1040 ℃, 1060 ℃, 1080 ℃, 1090 ℃, 1100 ℃로 2 시간 동안 소결시켜 (Na,K)NbO_3계 단결정 무연 압전재료를 제조하였다.

[0081] <실시예 3> (Na,K)NbO_3계 단결정 무연 압전재료의 제조 3

[0082] Na_2CO_3, K_2CO_3, Nb_2O_5, $BaCO_3$ 및 CuO를 최종조성이 $0.99(Na_{0.5}K_{0.5})NbO_3$-$0.01Ba(Cu_{1/3}Nb_{2/3})O_3$가 되도록 정량하여 혼합

하였으며, 1070 ℃에서 2 시간 동안 소결시킨 것을 제외하고는, 상기 실시예 2와 동일한 방법으로 $(Na,K)NbO_3$계 단결정 무연 압전재료를 제조하였다.

[0083] <실시예 4> $(Na,K)NbO_3$계 단결정 무연 압전재료의 제조 4

[0084] Na_2CO_3, K_2CO_3, Nb_2O_5, $BaCO_3$ 및 CuO를 $0.9825(Na_{0.5}K_{0.5})NbO_3$-$0.0175Ba(Cu_{1/3}Nb_{2/3})O_3$가 되도록 정량하여 혼합하였으며, 1080 ℃에서 2 시간 동안 소결시킨 것을 제외하고는, 상기 실시예 2와 동일한 방법으로 $(Na,K)NbO_3$계 단결정 무연 압전재료를 제조하였다.

[0085] <실시예 5> $(Na,K)NbO_3$계 단결정 무연 압전재료의 제조 5

[0086] Na_2CO_3, K_2CO_3, Nb_2O_5, $SrCO_3$ 및 CuO를 $0.985(Na_{0.5}K_{0.5})NbO_3$-$0.015Sr(Cu_{1/3}Nb_{2/3})O_3$가 되도록 정량하여 혼합하였으며, 1080 ℃에서 2 시간 동안 소결시킨 것을 제외하고는, 상기 실시예 2와 동일한 방법으로 $(Na,K)NbO_3$계 단결정 무연 압전재료를 제조하였다.

[0087] <실시예 6> $(Na,K)NbO_3$계 단결정 무연 압전재료의 제조 6

[0088] Na_2CO_3, K_2CO_3, Nb_2O_5, $CaCO_3$ 및 CuO를 최종조성이 $0.985(Na_{0.5}K_{0.5})NbO_3$-$0.015Ca(Cu_{1/3}Nb_{2/3})O_3$가 되도록 정량하여 혼합하였으며, 1100 ℃에서 2 시간 동안 소결시킨 것을 제외하고는, 상기 실시예 2와 동일한 방법으로 $(Na,K)NbO_3$계 단결정 무연 압전재료를 제조하였다.

[0089] <실시예 7> $(Na,K)NbO_3$계 단결정 무연 압전재료의 제조 7

[0090] 단계 a: 제1 밀링 단계

[0091] $BaCO_3$, CuO 및 Nb_2O_3를 최종 조성이 $Ba(Cu_{1/3}Nb_{2/3})O_3$가 되도록 정량하여 혼합하고 200 rpm으로 24 시간 동안 제1 밀링시켰다.

[0092] 단계 b: 하소 단계

[0093] 상기 단계 a에서 제조된 혼합물을 900 ℃에서 3 시간 동안 하소시켰다.

[0094] 단계 c: 제2 밀링 단계

[0095] 상기 단계 b에서 하소된 혼합물에 Na_2CO_3, K_2CO_3, Nb_2O_5, 및 Mn_2O_3를 최종 조성이, Mn_2O_3가 1 mol% 첨가된 $0.985(Na_{0.5}K_{0.5})NbO_3$-$0.015Ba(Cu_{1/3}Nb_{2/3})O_3$가 되도록 하였으며, 200 rpm으로 24 시간 동안 제2 밀링시켰다.

[0096] 단계 d: 하소 단계

[0097] 상기 단계 c에서 제조된 혼합물을 950 ℃에서 3 시간 동안 하소시켰다.

[0098] 단계 e: 제3 밀링 단계

[0099] 상기 단계 d에서 하소된 혼합물을 200 rpm으로 12 시간 동안 제3 밀링시켰다.

[0100] 단계 f: 소결 단계

[0101] 상기 단계 e의 혼합물에 상기 실시예 1 또는 실시예 2에서 제조된 $(Na,K)NbO_3$계 단결정 무연 압전재료를 시드 물질로 중간에 놓고 프레스(press) 성형한 후 1100 ℃로 2 시간 동안 소결시켜 $(Na,K)NbO_3$계 단결정 무연 압전재료를 제조하였다.

[0102] <실험예 1> $(Na,K)NbO_3$계 단결정 무연 압전재료의 외형 분석

[0103] 본 발명에 따른 $(Na,K)NbO_3$계 단결정 무연 압전재료의 제조방법으로 제조된 실시예 1 및 실시예 2의 단결정 성장 크기를 확인하기 위해 외형을 관찰하고, 그 결과를 도 4, 도 5 및 도 6에 나타내었다.

[0104] 도 4에 나타난 바와 같이, 상기 실시예 1의 조성으로 1020 ℃, 1030 ℃, 1040 ℃, 1060 ℃, 1080 ℃, 1090 ℃, 1100 ℃에서 2 시간 동안 소결된 각각의 무연 압전재료는 단결정으로 형성된 것을 확인할 수 있었으며, 1100 ℃에서 2 시간 동안 소결한 경우 단결정의 크기는 약 3 ㎜였다.

[0105] 또한, 도 5에 나타난 바와 같이, 상기 실시예 2의 조성으로 1020 ℃, 1030 ℃, 1040 ℃, 1060 ℃, 1080 ℃, 1090 ℃, 1100 ℃에서 2 시간 동안 소결된 각각의 무연 압전재료는 단결정으로 형성된 것을 확인할 수 있었으며, 단결정의 크기는 약 13 ㎜였다.

[0106] 이때, 본 발명에 따른 $(Na,K)NbO_3$계 단결정 무연 압전재료의 제조방법에서 약 2 시간의 소결에 의해 1.3 ㎝의 성장 속도를 보임을 확인하였다.

[0107] 또한, 도 6에 나타난 바와 같이, 상기 실시예 7의 조성으로 1100 ℃에서 200 시간 동안 소결한 무연 압전재료는 단결정으로 형성된 것을 확인할 수 있었으며, 단결정의 크기는 약 20 ㎜였다.

[0108] <실험예 2> $(Na,K)NbO_3$계 단결정 무연 압전재료의 상 분석 1

[0109] 본 발명에 따른 $(Na,K)NbO_3$계 단결정 무연 압전재료의 제조방법으로 제조된 실시예 2의 상 분석하기 위해 주사전자현미경(SEM) 및 x-선 라우에 이미지로 분석하고, 그 결과를 도 7에 나타내었다.

[0110] 도 7에 나타난 바와 같이, 상기 실시예 2는 단결정으로 형성된 것을 확인하였다(도 5의 (a): 주사전자현미경 사진, (b): 주사전자현미경 사진 확대도, (c): x-선 라우에 이미지).

[0111] <실험예 3> $(Na,K)NbO_3$계 단결정 무연 압전재료의 상 분석 2

[0112] 본 발명에 따른 $(Na,K)NbO_3$계 단결정 무연 압전재료의 제조방법으로 제조된 실시예 3, 4, 5 및 6을 상 분석하기 위해 주사전자현미경(SEM)으로 분석하고, 그 결과를 도 8, 9, 10 및 11에 나타내었다.

[0113] 도 8, 9, 10 및 11에 나타난 바와 같이, 상기 실시예 3, 4, 5 및 6은 각각 단결정으로 형성된 것을 확인하였다(도 9와 10의 오른쪽 사진은 왼쪽의 단결정이 성장하지 않은 영역을 확대한 사진이다).

부호의 설명

[0114]

S110: 제1 밀링 단계 S120: 하소 단계

S130: 제2 밀링 단계 S140: 소결 단계

S210: 제1 밀링 단계 S220: 하소 단계

S230: 제2 밀링 단계 S240: 하소 단계

S250: 제3 밀링 단계 S260: 소결 단계

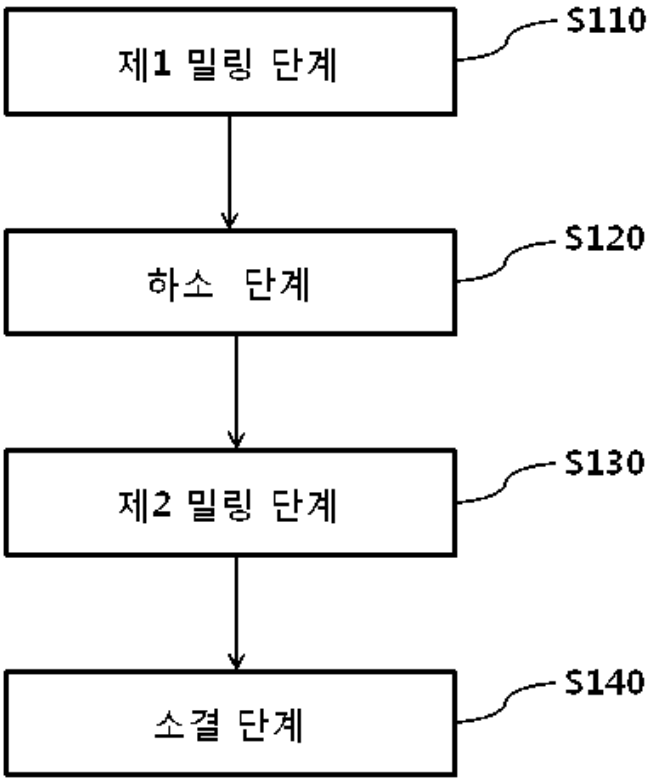
S310: 제1 밀링 단계 S320: 하소 단계

S230: 제2 밀링 단계 S240: 하소 단계

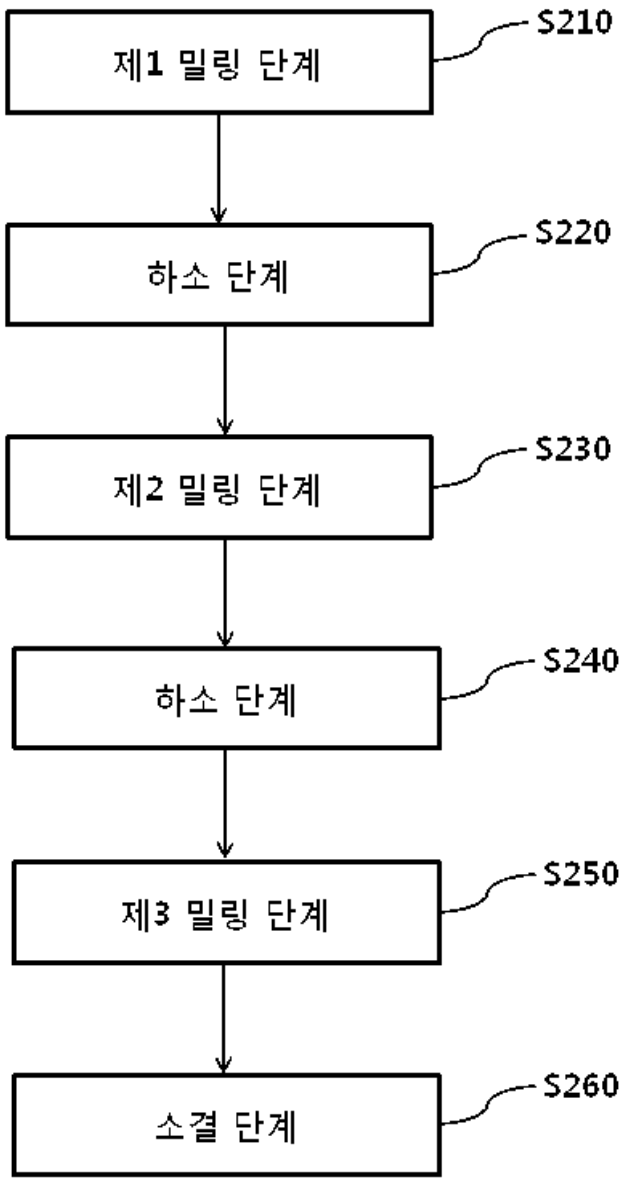
S350: 제3 밀링 단계 S360: 시드 혼합 및 소결 단계

도면

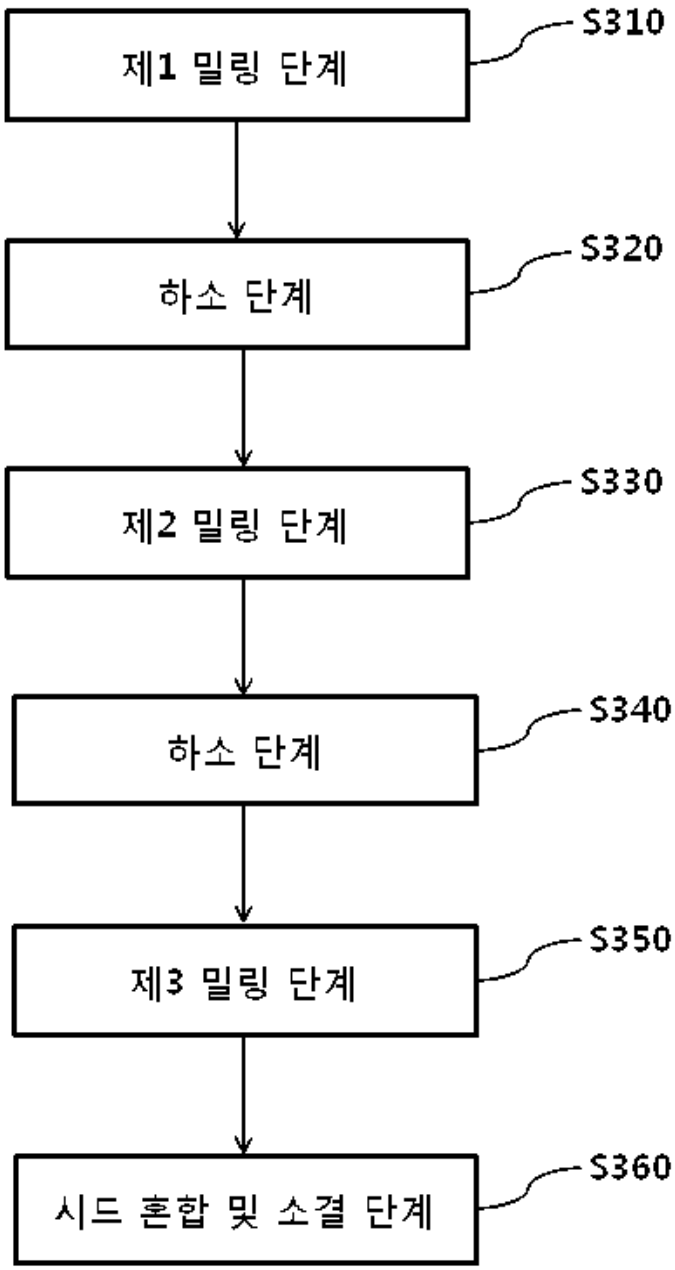
도면1



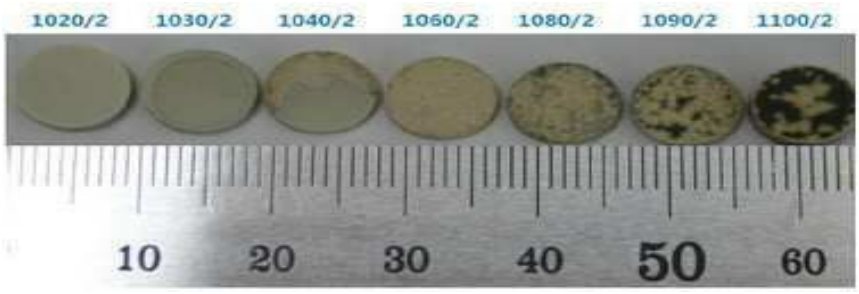
도면2


제1 밀링 단계
S210
하소 단계
S220
제2 밀링 단계
S230
하소 단계
S240
제3 밀링 단계
S250
소결 단계
S260

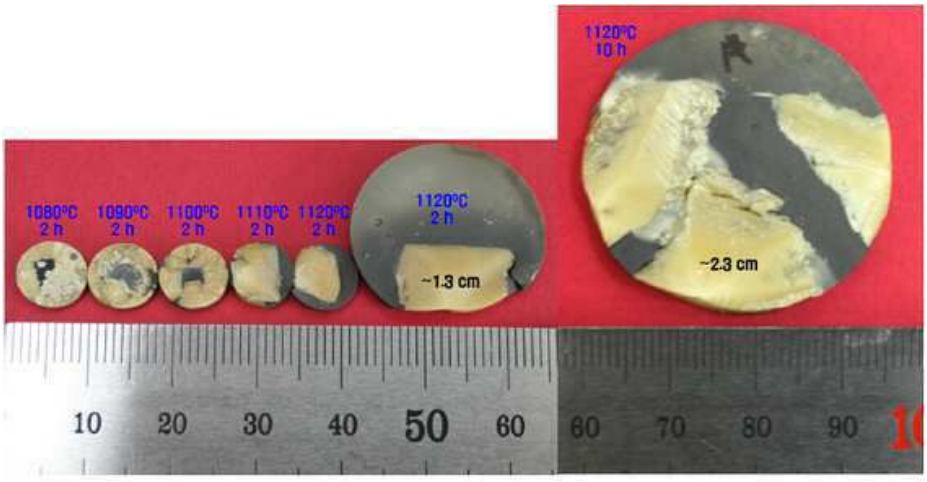
도면3


제1 밀링 단계
S310
하소 단계
S320
제2 밀링 단계
S330
하소 단계
S340
제3 밀링 단계
S350
시드 혼합 및 소결 단계
S360

도면4


1020/2
1030/2
1040/2
1060/2
1080/2
1090/2
1100/2
10
20
30
40
50
60

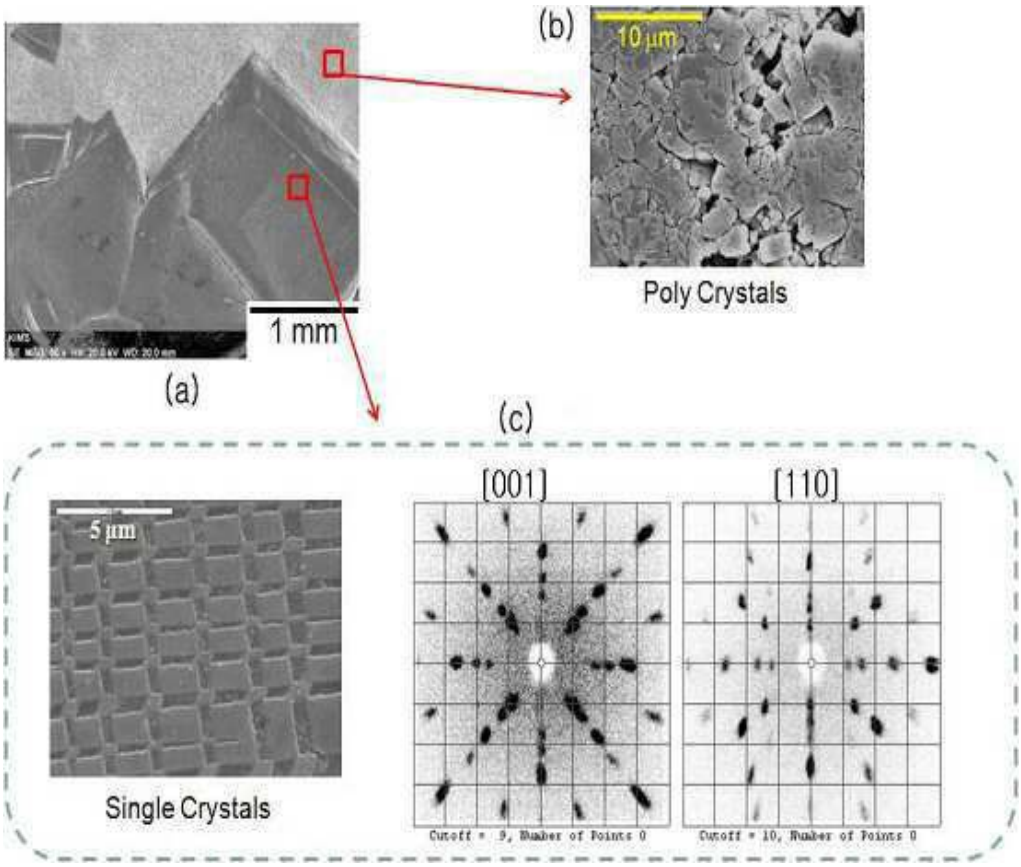
도면5


1080°C 2 h
1090°C 2 h
1100°C 2 h
1110°C 2 h
1120°C 2 h
1120°C 2 h
~1.3 cm
1120°C 10 h
~2.3 cm
10
20
30
40
50
60
60
70
80
90

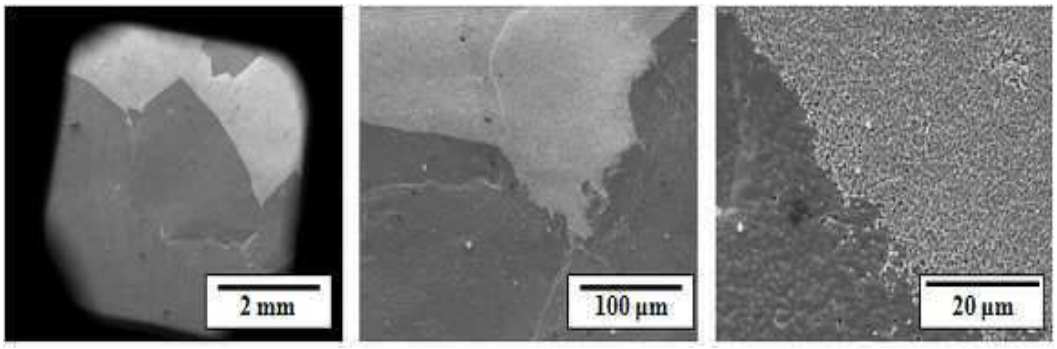
도면6


120
130
140
150

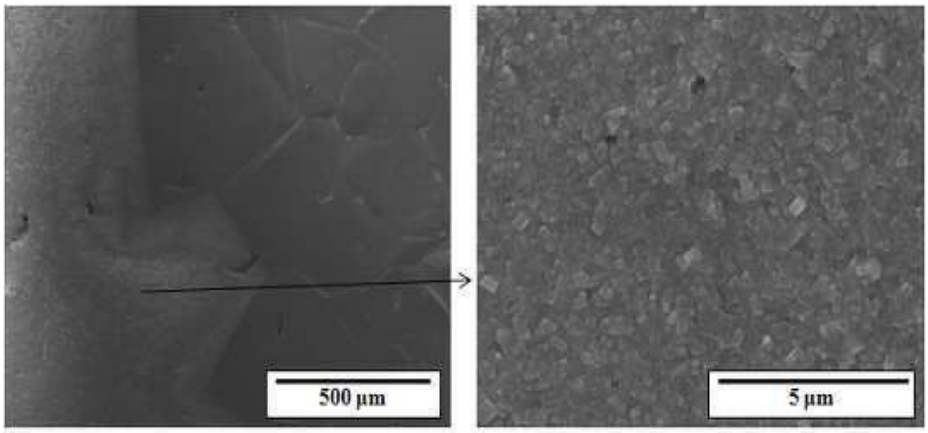
도면7


(b)
10 μm
Poly Crystals
1 mm
(a)
(c)
[001]
[110]
5 μm
Single Crystals

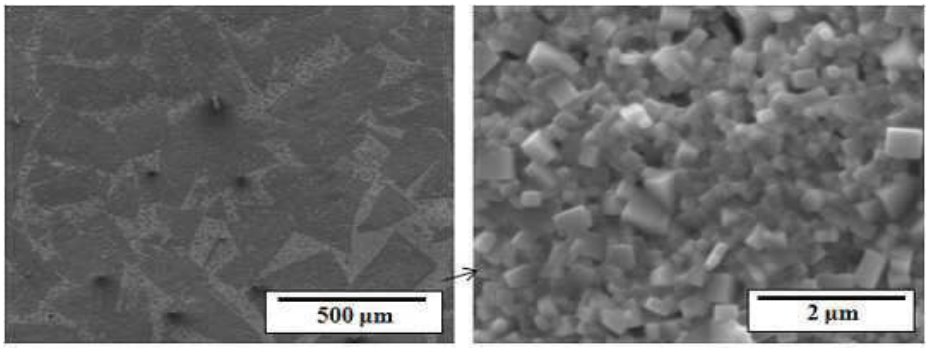
도면8


2 mm
100 μm
20 μm

도면9



도면10



도면11

