



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0149509
(43) 공개일자 2021년12월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 41/187 (2006.01) H01L 41/047 (2006.01)
H01L 41/083 (2006.01) H01L 41/47 (2013.01)
(52) CPC특허분류
H01L 41/1871 (2013.01)
H01L 41/0471 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-0066654
(22) 출원일자 2020년06월02일
심사청구일자 2020년06월02일

(71) 출원인
연세대학교 산학협력단
서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)
(72) 발명자
박형호
서울특별시 강남구 압구정로29길 23, 208동 402호(압구정동, 현대아파트)
강경문
서울특별시 서대문구 성산로22길 16, 301호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김권석

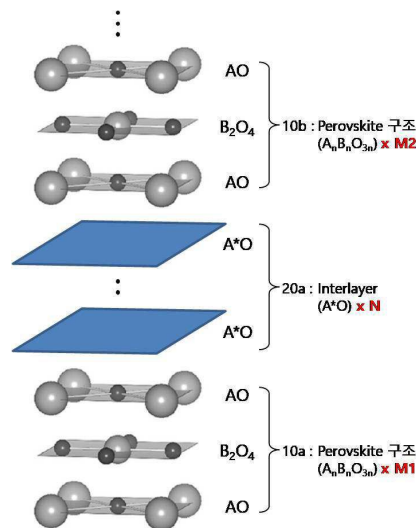
전체 청구항 수 : 총 23 항

(54) 발명의 명칭 압전발광 구조체, 압전 구조체, 이의 제조 방법 및 이를 이용하는 고감도 압력 센서

(57) 요약

압전발광 구조체, 압전 구조체, 이의 제조 방법 및 이를 이용하는 고감도 압력 센서에 관해 개시되어 있다. 개시된 압전 구조체는 $A_nB_nO_{3n}$ 의 페로브스카이트 구조를 갖는 물질을 포함하는 복수의 페로브스카이트 물질층 및 상기 복수의 페로브스카이트 물질층 사이에 삽입된 것으로 CO_2 에 대한 반응 저항성을 갖는 금속산화물인 A^*O 를 포함하는 중간층을 구비할 수 있다. 여기서, 상기 A 및 A^* 는 서로 다른 원소로서 알칼리 토금속 원소, 알칼리 금속 원소, 란타넘족 원소 및 전이후 금속 원소 중 하나일 수 있고, B는 전이 금속 원소일 수 있고, O는 산소 원소이며, n은 양(+)의 정수일 수 있다. 상기 압전 구조체는 압전발광(piezoluminescence) 구조체일 수 있다.

대표도 - 도4



(52) CPC특허분류

H01L 41/083 (2013.01)

H01L 41/1873 (2013.01)

H01L 41/47 (2013.01)

(72) 발명자

위 왕

서울특별시 서대문구 연세로 50 연세대학교 제2공학관 B307호

김민재

경기도 용인시 수지구 만현로 107 만현마을쌍용1차 아파트706동 901호

차봉남 아켄드라 싱

서울특별시 서대문구 연세로 50 연세대학교 제2공학관 B307호

이찬

서울특별시 마포구 광성로 29, 301호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711084452

과제번호 2018111787

부처명 과학기술정보통신부

과제관리(전문)기관명 한국연구재단

연구사업명 원천기술개발사업

연구과제명 [통합Ezbaro] (총괄/3세부)인공 감각 일렉트로닉스 플랫폼 개발 (1단계)(3/3)

기 여 율 1/2

과제수행기관명 연세대학교 산학협력단

연구기간 2020.01.16 ~ 2021.01.15

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711099321

과제번호 2019111418

부처명 과학기술정보통신부

과제관리(전문)기관명 한국연구재단

연구사업명 중견연구자지원사업

연구과제명 (통합Ezbaro)Perovskite 초격자구조를 갖는 변색 압전발광 신소재 개발과 단층박막 구조로의발광소자 형성연구(2/4)(2019.9.1~2023.2.28)

기 여 율 1/2

과제수행기관명 연세대학교 산학협력단

연구기간 2020.03.01 ~ 2021.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

$A_nB_nO_{3n}$ 의 페로브스카이트(perovskite) 구조를 갖는 물질을 포함하는 복수의 페로브스카이트 물질층; 및

상기 복수의 페로브스카이트 물질층 사이에 삽입된 것으로, CO_2 에 대한 반응 저항성을 갖는 금속산화물인 A^*O 를 포함하는 중간층(interlayer)을 구비하고,

여기서, 상기 A 및 A^* 는 서로 다른 원소로서 알칼리 토금속 원소, 알칼리 금속 원소, 란타넘족 원소 및 전이후 금속 원소 중 하나이고, B는 전이 금속 원소이고, O는 산소 원소이며, n은 양(+)의 정수인, 압전 구조체.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 A^*O 의 상기 CO_2 에 대한 반응 저항성은 BaO의 CO_2 에 대한 반응 저항성 보다 높은 압전 구조체.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 CO_2 에 대한 반응 저항성을 갖는 A^*O 는 SrO 및 CaO 중 하나를 포함하는 압전 구조체.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 $A_nB_nO_{3n}$ 의 페로브스카이트 구조를 갖는 물질은 상기 A^*O 의 격자 상수의 $\pm 20\%$ 이내의 범위에 해당하는 격자 상수를 갖는 압전 구조체.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 $A_nB_nO_{3n}$ 의 페로브스카이트 구조를 갖는 물질은 $BaTiO_3$, $SrIrO_3$, $NaNbO_3$ 및 $KNbO_3$ 중 어느 하나를 포함하는 압전 구조체.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 페로브스카이트 물질층과 상기 중간층이 2회 이상 교번하여 적층된 구조를 갖는 압전 구조체.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 중간층은 상기 A^*O 의 단일층(monolayer)으로 구성되거나 상기 단일층이 10층 이내로 복수회 적층된 구조를 갖는 압전 구조체.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 압전 구조체는 상기 $A_nB_nO_{3n}$ 의 페로브스카이트 구조를 갖는 물질과 상기 A^*O 의 결합에 의해 아래의 화학식으로 표현되는 화합물을 포함하고, 상기 화합물은 CO_2 에 대한 반응 저항성을 갖는 압전 구조체.

화학식: $(AA^*)_{n+1}B_nO_{3n+1}$

여기서, 상기 A 및 A^* 는 서로 다른 원소로서 알칼리 토금속 원소, 알칼리 금속 원소, 란타넘족 원소 및 전이후 금속 원소 중 하나이고, B는 전이 금속 원소이고, O는 산소 원소이며, n은 양(+)의 정수이다.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 페로브스카이트 물질층 및 상기 중간층 중 적어도 하나에 도핑된 도펀트를 더 포함하고,

상기 도펀트는 희토류 원소 또는 전이 금속 원소를 포함하는 압전 구조체.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

상기 도펀트의 상기 희토류 원소는 Sm, Eu, Gd, Yb, Pr, Tm 및 Er 중 적어도 하나를 포함하고,

상기 도펀트의 상기 전이 금속 원소는 Mn, Cu, Nb 및 Co 중 적어도 하나를 포함하는 압전 구조체.

청구항 11

제 1 항에 있어서,

상기 압전 구조체는 압전발광(piezoluminescence) 구조체인 압전 구조체.

청구항 12

제 1 항에 있어서,

상기 압전 구조체의 구동 압력 및 발광 세기는 상기 중간층의 개수 및/또는 함량에 의해 조절되는 압전 구조체.

청구항 13

제 1 항에 있어서,

상기 압전 구조체의 발광 색상 및 발광 세기는 상기 압전 구조체 내에 형성된 트랩 사이트(trap site)에 의해 조절되는 압전 구조체.

청구항 14

청구항 1 내지 13 중 어느 한 항에 기재된 압전 구조체를 포함하는 압전발광 센서.

청구항 15

청구항 1 내지 13 중 어느 한 항에 기재된 압전 구조체를 포함하는 디스플레이 장치.

청구항 16

$A_nB_nO_{3n}$ 의 페로브스카이트(perovskite) 구조를 갖는 물질을 포함하는 페로브스카이트 물질층을 형성하는 단계; 및

상기 페로브스카이트 물질층 상에 CO_2 에 대한 반응 저항성을 갖는 금속산화물인 A^*O 를 포함하는 중간층(interlayer)을 형성하는 단계를 포함하고,

상기 페로브스카이트 물질층을 형성하는 단계와 상기 중간층을 형성하는 단계를 반복 수행하여, 복수의 상기 페로브스카이트 물질층 사이에 상기 중간층이 삽입된 구조체를 형성하고,

여기서, 상기 A 및 A^* 는 서로 다른 원소로서 알칼리 토금속 원소, 알칼리 금속 원소, 란타넘족 원소 및 전이후 금속 원소 중 하나이고, B는 전이 금속 원소이고, O는 산소 원소이며, n은 양(+)의 정수인,

압전 구조체의 제조 방법.

청구항 17

제 16 항에 있어서,

상기 페로브스카이트 물질층을 형성하는 단계와 상기 중간층을 형성하는 단계는 원자층증착(ALD), 화학기상증착(CVD) 또는 물리적기상증착(PVD) 방법으로 수행하는 압전 구조체의 제조 방법.

청구항 18

제 17 항에 있어서,

상기 페로브스카이트 물질층을 형성하는 단계와 상기 중간층을 형성하는 단계는 원자층증착(ALD) 방법으로 수행하는 압전 구조체의 제조 방법.

청구항 19

제 16 항에 있어서,

상기 CO_2 에 대한 반응 저항성을 갖는 A^*O 는 SrO 및 CaO 중 하나를 포함하는 압전 구조체의 제조 방법.

청구항 20

제 16 항에 있어서,

상기 $A_nB_nO_{3n}$ 의 페로브스카이트 구조를 갖는 물질은 상기 A^*O 의 격자 상수의 $\pm 20\%$ 이내의 범위에 해당하는 격자 상수를 갖는 압전 구조체의 제조 방법.

청구항 21

제 16 항에 있어서,

상기 압전 구조체는 상기 $A_nB_nO_{3n}$ 의 페로브스카이트 구조를 갖는 물질과 상기 A^*O 의 결합에 의해 아래의 화학식으로 표현되는 화합물을 포함하고, 상기 화합물은 CO_2 에 대한 반응 저항성을 갖는 압전 구조체의 제조 방법.

화학식: $(AA^*)_{n+1}B_nO_{3n+1}$

여기서, 상기 A 및 A^* 는 서로 다른 원소로서 알칼리 토금속 원소, 알칼리 금속 원소, 란타넘족 원소 및 전이후 금속 원소 중 하나이고, B는 전이 금속 원소이고, O는 산소 원소이며, n은 양(+)의 정수이다.

청구항 22

제 16 항에 있어서,

상기 페로브스카이트 물질층 및 상기 중간층 중 적어도 하나는 도펀트를 더 포함하도록 형성하는 압전 구조체의 제조 방법.

청구항 23

제 16 항에 있어서,

상기 압전 구조체는 압전발광(piezoluminescence) 구조체인 압전 구조체의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 압전 물질 및 그 적용에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 압전발광 구조체, 압전 구조체, 이의 제조 방법 및 이를 이용하는 고감도 압력 센서에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 일반적으로, 압전 물질을 이용하는 압전식 압력 센서는 가해지는 압력에 의한 상기 압전 재료의 구조 변형에 의해서 전기 신호를 발생시키는 압전 효과를 기반으로 동작한다. 외부로부터 압전 재료에 가해지는 압력은 재료 내에 구조적 왜곡을 유도하고 이에 따른 구조의 비대칭으로부터 밴드 굽힘 현상이 일어나 압전 필드(piezoelectric-field)를 발생시킨다. 상기 압력에 의해 변화된 압전 필드는 전기 신호(예: 전류 또는 전압)로 출력됨으로써 감지될 수 있다. 그러나, 상기 압전식 압력 센서는 상하 전극, 회로 및 전기 신호 검출기를 포함하는 복잡한 구조 및 높은 구동 압력(GPa, MPa 레벨)을 필요로 한다. 차세대 압력 센서의 요구 사항을 충족하려면, 압력 센서의 구조가 단순하고 감도 향상에 의해 작은 압력 변화를 감지해야 하기 때문에, 종래와 다른 소재와 구동 방식에 의한 새로운 압력 센서가 필요하다.

[0003] 최근, CsPbBr₃, (MA)PbBr₃Cl₃I₃ (MA: methylammonium), (FA)PbBr₃ (FA: formamidinium)와 같은 페로브스카이트(perovskite) 재료가 압력에 따라 독특한 색 발광 현상을 나타내거나 압력 변화에 따라 색의 세기 변화를 나타낸다는 점이 보고되고 있다. 이와 같이, 압력에 따라 발광 특성이 변화되는 물질을 압전발광(piezoluminescence) 소재라 한다. 이들 재료에서는 압력의 변화에 따라 다른 색으로의 변화도 이론적으로 가능하지만, 이를 위해서는 수 GPa 이상의 큰 압력(재료에 따라 약 1~40 GPa의 압력)의 인가가 요구된다. 또한, 색 변화에서의 파장 변화 범위가 약 100 nm 이내로 작기 때문에, 색의 변화에 따라 압력을 측정하는 센서로서의 기능을 수행하기가 실제적으로 어려울 수 있다. 즉, GPa 레벨의 압력 값은 너무 크기 때문에 일상 생활에서 사용할 수 없으며, 색 변화를 일으키는 파장의 변화가 미미하기 때문에 압력 센서로서의 응용이 제한될 수 있다.

[0004] 따라서, 작은 압력으로도 발광 특성(ex, 발광 색상)이 크게 변화될 수 있는 새로운 압전발광(piezoluminescence) 소재의 개발이 요구된다. 또한, 이러한 압전발광 소재를 개발함에 있어서, 구조적/물질적 안정성이 확보될 필요가 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 낮은 구동 압력으로도 발광 특성이 크게 변화될 수 있고, 아울러, 대기 중에서 구조적/물질적으로 우수한 안정성을 갖는 압전발광 구조체/압전 구조체를 제공하는데 있다.

[0006] 또한, 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 상기한 압전발광 구조체/압전 구조체의 제조 방법을 제공하는데 있다.

[0007] 또한, 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 상기한 압전발광 구조체/압전 구조체를 포함하는 소자/장치(예컨대, 고감도 압력 센서)를 제공하는데 있다.

[0008] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제에 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명의 일 실시예에 따르면, A_nB_nO_{3n}의 페로브스카이트(perovskite) 구조를 갖는 물질을 포함하는 복수의 페로브스카이트 물질층; 및 상기 복수의 페로브스카이트 물질층 사이에 삽입된 것으로, CO₂에 대한 반응 저항성을 갖는 금속산화물인 A*O를 포함하는 중간층(interlayer)을 구비하고, 여기서, 상기 A 및 A*는 서로 다른 원소로서 알칼리 토금속 원소, 알칼리 금속 원소, 란타넘족 원소 및 전이후 금속 원소 중 하나이고, B는 전이 금속 원소이고, O는 산소 원소이며, n은 양(+)의 정수인 압전 구조체가 제공된다.

[0010] 상기 A*O의 상기 CO₂에 대한 반응 저항성은 BaO의 CO₂에 대한 반응 저항성 보다 높을 수 있다.

- [0011] 상기 CO_2 에 대한 반응 저항성을 갖는 A^*O 는, 예를 들어, SrO 및 CaO 중 하나를 포함할 수 있다.
- [0012] 상기 $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n}$ 의 페로브스카이트 구조를 갖는 물질은 상기 A^*O 의 격자 상수의 약 $\pm 20\%$ 이내의 범위에 해당하는 격자 상수를 가질 수 있다.
- [0013] 상기 $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n}$ 의 페로브스카이트 구조를 갖는 물질은, 예를 들어, BaTiO_3 , SrIrO_3 , NaNbO_3 및 KNbO_3 중 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0014] 상기 페로브스카이트 물질층과 상기 중간층이 2회 이상 교번하여 적층될 수 있다.
- [0015] 상기 중간층은 상기 A^*O 의 단일층(monolayer)으로 구성되거나 상기 단일층이 약 10층 이내로 복수회 적층된 구조를 가질 수 있다.
- [0016] 상기 압전 구조체는 상기 $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n}$ 의 페로브스카이트 구조를 갖는 물질과 상기 A^*O 의 결합에 의해 아래의 화학식으로 표현되는 화합물을 포함할 수 있고, 상기 화합물은 CO_2 에 대한 반응 저항성을 가질 수 있다.
- [0017] 화학식: $(\text{AA}^*)_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$
- [0018] 여기서, 상기 A 및 A^* 는 서로 다른 원소로서 알칼리 토금속 원소, 알칼리 금속 원소, 란타넘족 원소 및 전이후 금속 원소 중 하나일 수 있고, B는 전이 금속 원소일 수 있으며, O는 산소 원소이고, n은 양(+)의 정수일 수 있다.
- [0019] 상기 페로브스카이트 물질층 및 상기 중간층 중 적어도 하나에 도핑된 도펀트를 더 포함할 수 있고, 상기 도펀트는 희토류 원소 또는 전이 금속 원소를 포함할 수 있다.
- [0020] 상기 도펀트의 상기 희토류 원소는, 예컨대, Sm, Eu, Gd, Yb, Pr, Tm 및 Er 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.
- [0021] 상기 도펀트의 상기 전이 금속 원소는, 예컨대, Mn, Cu, Nb 및 Co 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.
- [0022] 상기 압전 구조체는 압전발광(piezoluminescence) 구조체일 수 있다.
- [0023] 상기 압전 구조체의 구동 압력 및 발광 세기는 상기 중간층의 개수 및/또는 함량에 의해 조절될 수 있다.
- [0024] 상기 압전 구조체의 발광 색상 및 발광 세기는 상기 압전 구조체 내에 형성된 트랩 사이트(trap site)에 의해 조절될 수 있다.
- [0025] 본 발명의 다른 실시예에 따르면, 전술한 압전 구조체를 포함하는 압전발광 센서가 제공된다.
- [0026] 본 발명의 다른 실시예에 따르면, 전술한 압전 구조체를 포함하는 디스플레이 장치가 제공된다.
- [0027] 본 발명의 다른 실시예에 따르면, $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n}$ 의 페로브스카이트(perovskite) 구조를 갖는 물질을 포함하는 페로브스카이트 물질층을 형성하는 단계; 및 상기 페로브스카이트 물질층 상에 CO_2 에 대한 반응 저항성을 갖는 금속산화물인 A^*O 를 포함하는 중간층(interlayer)을 형성하는 단계를 포함하고, 상기 페로브스카이트 물질층을 형성하는 단계와 상기 중간층을 형성하는 단계를 반복 수행하여, 복수의 상기 페로브스카이트 물질층 사이에 상기 중간층이 삽입된 구조체를 형성하고, 여기서, 상기 A 및 A^* 는 서로 다른 원소로서 알칼리 토금속 원소, 알칼리 금속 원소, 란타넘족 원소 및 전이후 금속 원소 중 하나이고, B는 전이 금속 원소이고, O는 산소 원소이며, n은 양(+)의 정수인 압전 구조체의 제조 방법이 제공된다.
- [0028] 상기 페로브스카이트 물질층을 형성하는 단계와 상기 중간층을 형성하는 단계는 원자층증착(ALD), 화학기상증착(CVD) 또는 물리적기상증착(PVD) 방법으로 수행할 수 있다.
- [0029] 상기 페로브스카이트 물질층을 형성하는 단계와 상기 중간층을 형성하는 단계는 원자층증착(ALD) 방법으로 수행할 수 있다.
- [0030] 상기 CO_2 에 대한 반응 저항성을 갖는 A^*O 는, 예를 들어, SrO 및 CaO 중 하나를 포함할 수 있다.

- [0031] 상기 $A_nB_nO_{3n}$ 의 페로브스카이트 구조를 갖는 물질은 상기 A^*O 의 격자 상수의 약 $\pm 20\%$ 이내의 범위에 해당하는 격자 상수를 가질 수 있다.
- [0032] 상기 $A_nB_nO_{3n}$ 의 페로브스카이트 구조를 갖는 물질은, 예를 들어, $BaTiO_3$, $SrIrO_3$, $NaNbO_3$ 및 $KNbO_3$ 중 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0033] 상기 압전 구조체는 상기 $A_nB_nO_{3n}$ 의 페로브스카이트 구조를 갖는 물질과 상기 A^*O 의 결합에 의해 아래의 화학식으로 표현되는 화합물을 포함할 수 있고, 상기 화합물은 CO_2 에 대한 반응 저항성을 가질 수 있다.
- [0034] 화학식: $(AA^*)_{n+1}B_nO_{3n+1}$
- [0035] 여기서, 상기 A 및 A^* 는 서로 다른 원소로서 알칼리 토금속 원소, 알칼리 금속 원소, 란타넘족 원소 및 전이후 금속 원소 중 하나일 수 있고, B는 전이 금속 원소일 수 있으며, O는 산소 원소이고, n은 양(+)의 정수일 수 있다.
- [0036] 상기 페로브스카이트 물질층 및 상기 중간층 중 적어도 하나는 도펀트를 더 포함하도록 형성할 수 있다.
- [0037] 상기 압전 구조체는 압전발광(piezoluminescence) 구조체일 수 있다.

발명의 효과

- [0038] 본 발명의 실시예들에 따르면, 낮은 구동 압력으로도 발광 특성이 크게 변화될 수 있고, 대기 중에서 구조적/물질적으로 우수한 안정성을 가질 수 있는 압전발광 구조체/압전 구조체를 구현할 수 있다.
- [0039] 이러한 실시예들에 따른 압전발광 구조체/압전 구조체를 적용하면, 우수한 안정성을 가지면서 고감도 및 고효율을 갖는 압전 특성 기반의 다양한 소자/장치(예컨대, 고감도 압력 센서)를 구현할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0040] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 압전 구조체를 예시적으로 보여주는 사시도이다.
- 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 압전 구조체의 페로브스카이트 물질층에 적용될 수 있는 $A_nB_nO_{3n}$ 페로브스카이트 구조를 보여주는 도면이다.
- 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 압전 구조체의 중간층 물질로 적용될 수 있는 SrO 의 카보네이트(carbonate) 형성 반응의 모식도이다.
- 도 5는 본 발명의 다른 실시예에 따른 압전 구조체를 보여주는 사시도이다.
- 도 6은 본 발명의 다른 실시예에 따른 압전 구조체를 보여주는 사시도이다.
- 도 7 및 도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 압전 구조체의 제조 방법을 설명하기 위한 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0041] 이하, 첨부된 도면들을 참조하여 본 발명의 실시예들을 상세히 설명하기로 한다.
- [0042] 이하에서 설명할 본 발명의 실시예들은 당해 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 본 발명을 더욱 명확하게 설명하기 위하여 제공되는 것이고, 본 발명의 범위가 하기 실시예에 의해 한정되는 것은 아니며, 하기 실시예는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있다.
- [0043] 본 명세서에서 사용된 용어는 특정 실시예를 설명하기 위하여 사용되며, 본 발명을 제한하기 위한 것이 아니다. 본 명세서에서 사용되는 단수 형태의 용어는 문맥상 다른 경우를 분명히 지적하는 것이 아니라면, 복수의 형태를 포함할 수 있다. 또한, 본 명세서에서 사용되는 "포함한다(comprise)" 및/또는 "포함하는(comprising)"이라는 용어는 언급한 형상, 단계, 숫자, 동작, 부재, 요소 및/또는 이들 그룹의 존재를 특정하는 것이며, 하나 이상의 다른 형상, 단계, 숫자, 동작, 부재, 요소 및/또는 이들 그룹의 존재 또는 부가를 배제하는 것이 아니다. 또한, 본 명세서에서 사용된 "연결"이라는 용어는 어떤 부재들이 직접적으로 연결된 것을 의미할 뿐만 아니라, 부재들 사이에 다른 부재가 더 개재되어 간접적으로 연결된 것까지 포함하는 개념이다.

- [0044] 아울러, 본원 명세서에서 어떤 부재가 다른 부재 "상에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다. 본 명세서에서 사용된 용어 "및/또는"은 해당 열거된 항목 중 어느 하나 및 하나 이상의 모든 조합을 포함한다. 또한, 본원 명세서에서 사용되는 "약", "실질적으로" 등의 정도의 용어는 고유한 제조 및 물질 허용 오차를 감안하여, 그 수치나 정도의 범주 또는 이에 근접한 의미로 사용되고, 본원의 이해를 돕기 위해 제공된 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다.
- [0045] 이하 첨부된 도면들을 참조하여 본 발명의 실시예들에 대해 상세히 설명한다. 첨부된 도면에 도시된 영역이나 파트들의 사이즈나 두께는 명세서의 명확성 및 설명의 편의성을 위해 다소 과장되어 있을 수 있다. 상세한 설명 전체에 걸쳐 동일한 참조번호는 동일한 구성요소를 나타낸다.
- [0046] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 압전 구조체(100)를 예시적으로 보여주는 사시도이다. 본 실시예의 압전 구조체(100)는 '압전 소재'일 수 있고, 상기 압전 소재는 '압전발광(piezoluminescence) 소재(구조체)'일 수 있다.
- [0047] 도 1을 참조하면, 압전 구조체(100)는 복수의 페로브스카이트(perovskite) 물질층(10) 및 이들 사이에 삽입된 중간층(interlayer)(20)을 포함할 수 있다. 복수의 페로브스카이트 물질층(10)이 그 두께 방향(즉, 도면의 Z축 방향)으로 적층될 수 있고, 이들 사이에 중간층(20)이 삽입될 수 있다. 페로브스카이트 물질층(10)과 중간층(20)은 2회 이상 교번하여 적층될 수 있다. 예컨대, 두 개 이상의 페로브스카이트 물질층(10)이 구비되고, 이들 사이마다 중간층(20)이 구비될 수 있다. 이러한 압전 구조체(100)는 중간층(20)이 삽입된 초격자 페로브스카이트 구조(superlattice perovskite structure)를 갖는다고 할 수 있다.
- [0048] 페로브스카이트 물질층(10)은 $A_nB_nO_{3n}$ 의 페로브스카이트 구조를 갖는 물질을 포함할 수 있다. 페로브스카이트 물질층(10)은 $A_nB_nO_{3n}$ 의 페로브스카이트 구조를 갖는 물질로 구성될 수 있다. 여기서, 상기 A는 알칼리 토금속 원소, 알칼리 금속 원소, 란타넘족 원소 및 전이후 금속 원소 중 하나일 수 있고, B는 전이 금속 원소일 수 있으며, O는 산소 원소이고, n은 양(+)의 정수일 수 있다. n은 1 내지 10000 범위의 정수일 수 있다. 예를 들어, n이 1인 경우 $A_nB_nO_{3n}$ 은 ABO_3 이고, n이 2인 경우 $A_nB_nO_{3n}$ 은 $A_2B_2O_6$ 이다. 상기 $A_nB_nO_{3n}$ 의 페로브스카이트 구조를 갖는 물질의 결정 구조는, 예컨대, 도 2에 도시된 바와 같을 수 있다. 즉, 도 2는 압전 구조체(100)의 페로브스카이트 물질층(10)에 적용될 수 있는 $A_nB_nO_{3n}$ 의 페로브스카이트 구조를 보여준다.
- [0049] 도 2를 참조하면, $A_nB_nO_{3n}$ 페로브스카이트 구조는 입방 구조(cubic structure)를 가질 수 있다. $A_nB_nO_{3n}$ 페로브스카이트 구조의 단위체는 입방 구조의 체심에 하나의 B 원자가 배치되고, 면심에 6개의 산소(O) 원자들을 배치되며, 모퉁이에 8개의 A 원자들이 배치된 결정 구조를 가질 수 있다. 여기서, $A_nB_nO_{3n}$ 페로브스카이트 구조는 원자층 단위로 분리하여 AO 층(또는, $A_{0.5}O_{0.5}$ 층)과 B_2O_4 층(또는, BO_2 층)으로 구성된다고 할 수 있다. 도 2에 도시된 $A_nB_nO_{3n}$ 페로브스카이트 구조는 ABO_3 구조라고 할 수 있다.
- [0050] 다시 도 1을 참조하면, 중간층(20)은 CO_2 에 대한 반응 저항성을 갖는 금속산화물인 A^*O 를 포함할 수 있다. 여기서, 상기 A^* 는 알칼리 토금속 원소, 알칼리 금속 원소, 란타넘족 원소 및 전이후 금속 원소 중 하나일 수 있고, O는 산소 원소이다. 상기 A^* 는 페로브스카이트 물질층(10)의 $A_nB_nO_{3n}$ 의 A와는 다른 원소일 수 있다. 즉, 상기 A 및 A^* 는 서로 다른 원소로서 알칼리 토금속 원소, 알칼리 금속 원소, 란타넘족 원소 및 전이후 금속 원소 중 하나일 수 있다. 중간층(20) 각각은 상기 A^*O 의 단일층(monolayer)으로 구성되거나, 상기 단일층이 10층 이내 혹은 5층 이내로 복수회 적층된 구조를 가질 수 있다.
- [0051] 상기 A^*O , 즉, 상기 금속산화물이 CO_2 에 대한 반응 저항성을 갖는다는 것은 A^*O 가 CO_2 와 잘 반응하지 않는다는 것을 의미할 수 있다. CO_2 와 반응과 관련해서, 상기 A^*O 의 깁스 자유 에너지(Gibbs' free energy) 변화량(ΔG)이 음(-)의 값을 갖는다고 하더라도, 비교적 높은 에너지 배리어(energy barrier), 즉, 활성화 배리어(activation barrier)가 존재하기 때문에, 상기 A^*O 자체는 카보네이트(carbonate) 형성 반응을 잘 일으키지 않는다고 할 수 있다. 따라서, 깁스 자유 에너지(Gibbs' free energy) 변화량(ΔG)이 음(-)의 값을 갖는다고 하더라도

라도, 상기 A^*O 는 CO_2 에 대한 반응 저항성을 갖는다고 볼 수 있다.

[0052] 상기 A^*O 의 상기 CO_2 에 대한 반응 저항성은 BaO 의 CO_2 에 대한 반응 저항성 보다 높을 수 있다. 다시 말해, 상기 A^*O 는 BaO 와 비교하여 CO_2 와 잘 반응하지 않는 물질일 수 있다. 즉, 상기 A^*O 는 BaO 에 비해 카보네이트(carbonate) 형성 반응을 잘 일으키지 않는 물질일 수 있다. 구체적인 예로, 상기 A^*O 는 SrO 및 CaO 중 하나를 포함할 수 있다. 따라서, 중간층(20) 각각은 상기 A^*O 로서 SrO 또는 CaO 를 구비할 수 있다.

[0053] 또한, 상기 A^*O 는 결정 구조를 가질 수 있고, 상기 $A_nB_nO_{3n}$ 의 페로브스카이트 구조를 갖는 물질(이하, $A_nB_nO_{3n}$ 물질)과 어느 정도의 격자 불일치(lattice mismatch)를 가질 수 있다. 다시 말해, 페로브스카이트 물질층(10)과 중간층(20)의 접합 계면에서 페로브스카이트 물질층(10)과 중간층(20)은 어느 정도의 격자 불일치 특성을 가질 수 있다. 이와 관련해서, 상기 $A_nB_nO_{3n}$ 물질은 상기 A^*O 의 격자 상수(lattice parameter)의 약 $\pm 20\%$ 이내의 범위에 해당하는 격자 상수를 가질 수 있다. 보다 구체적으로 설명하면, 상기 A^*O 로 사용될 수 있는 SrO 및 CaO 의 격자 상수는 각각 약 5.1 \AA 및 약 4.8 \AA 이므로, 상기 $A_nB_nO_{3n}$ 물질은 약 $3.8 \sim 6.1 \text{ \AA}$ 정도의 격자 상수를 갖는 페로브스카이트 기반의 압전 물질일 수 있다. 여기서, 상기 $A_nB_nO_{3n}$ 물질의 격자 상수는 상기 A^*O 와 접합되는 접합면에서의 AO 층의 격자 상수, 즉, $A-O$ 원자간 거리에 해당할 수 있다. 구체적인 예로, 상기 $A_nB_nO_{3n}$ 물질은 $BaTiO_3$, $SrIrO_3$, $NaNbO_3$ 및 $KNbO_3$ 중 어느 하나를 포함할 수 있다. 여기서, $BaTiO_3$ 의 해당 격자 상수는 약 5.7 \AA 이고, $NaNbO_3$ 의 해당 격자 상수는 약 3.9 \AA 이며, $KNbO_3$ 의 해당 격자 상수는 약 4.0 \AA 이다. $BaTiO_3$, $SrIrO_3$, $NaNbO_3$ 및 $KNbO_3$ 이외에도, 상기한 조건을 만족하는 페로브스카이트 기반의 압전 물질은 상기 $A_nB_nO_{3n}$ 물질로 사용될 수 있다.

[0054] 본 실시예의 압전 구조체(100)는 상기 $A_nB_nO_{3n}$ 물질과 상기 A^*O 의 결합에 의해 아래의 화학식 1로 표현되는 화합물을 포함할 수 있다.

[0055] [화학식 1]: $(AA^*)_{n+1}B_nO_{3n+1}$

[0056] 상기 화학식 1에서 상기 A 및 A^* 는 서로 다른 원소로서 알칼리 토금속 원소, 알칼리 금속 원소, 란타넘족 원소 및 전이후 금속 원소 중 하나일 수 있고, B 는 전이 금속 원소일 수 있으며, O 는 산소 원소이고, n 은 양(+)의 정수이다. n 은 1 내지 10000 범위의 정수일 수 있다. 상기 화합물 $(AA^*)_{n+1}B_nO_{3n+1}$ 은 상기 A^*O 의 삽입, 즉, 중간층(20)의 삽입에 의해 형성된 것이라 할 수 있다. 상기 화합물은 CO_2 에 대한 반응 저항성을 가질 수 있다. 다시 말해, 상기 화합물은 CO_2 와 반응하지 않거나 대체로 반응하지 않을 수 있다.

[0057] 본 발명의 실시예에서는 상기 A^*O 와 상기 $A_nB_nO_{3n}$ 물질 사이에 어느 정도의 격자 불일치가 존재할 수 있다. 다시 말해, 페로브스카이트 물질층(10)과 중간층(20) 사이에 어느 정도의 격자 불일치가 존재할 수 있다. 또한, 중간층(20)의 삽입에 의해 $(AA^*)_{n+1}B_nO_{3n+1}$ 로 표현되는 화합물이 형성될 수 있다. 상기한 격자 불일치 및 $(AA^*)_{n+1}B_nO_{3n+1}$ 화합물의 형성은 압전발광(piezoluminescence) 소재의 발광 효율을 획기적으로 증가시키고 구동 압력을 크게 낮추는 역할을 할 수 있다.

[0058] 페로브스카이트 $A_nB_nO_{3n}$ 구조에 A^*O 층의 삽입을 통해 $(AA^*)_{n+1}B_nO_{3n+1}$ 화합물을 만들어줌으로써, 원자 크기 차이에 의한 국부적 구조 변화(왜곡)를 유도하고, 유도된 구조 변화(왜곡)를 통해 격자 결합이 증가되는 효과를 얻을 수 있다. 이와 같이 증가된 격자 결합은 압전발광(piezoluminescence)에서 전자 및 정공의 트랩으로 작용하여 압전-상수(piezo-constant)를 높이는 중요한 인자가 될 수 있다. 따라서, 페로브스카이트 $A_nB_nO_{3n}$ 구조에 A^*O 층을 삽입함으로써, 페로브스카이트 물질을 기반으로 하는 압전발광(piezoluminescence) 소재의 발광 효율을 획기적으로 증가시킬 수 있다. 또한, 페로브스카이트 물질층(10)과 중간층(20) 사이에 격자 불일치가 존재할 수 있으

므로, 중간층(20)에 의해 페로브스카이트 물질층(10)에 스트레인(strain)이 유발될 수 있고, 이러한 스트레인은 내부력(internal force)으로 작용할 수 있다. 이러한 내부력이 걸려있는 상태에서 외부로부터 추가적인 힘(즉, 외력: external force)을 인가하여, 압전 구조체(100)의 압전발광 구동을 유발할 수 있다. 이 경우, 압전발광의 구동 압력이 크게 낮아지는 효과를 얻을 수 있다. 이러한 메커니즘에 의해, 구동 압력이 낮은 고효율 고감도 압전발광 소재를 구현할 수 있다.

[0059] 기존의 압전발광 소재의 경우, 외부 압력 인가에 의한 구조 변형으로 압전-필드(piezoelectric-field)를 생성하고, 압전-필드에 의한 밴드 굽힘 현상의 결과로 트랩에 존재하던 전자가 전도대 밴드로 이동하고, 전자와 정공의 재조합(recombination)에 의해 에너지를 방출하는 원리로 작동된다. 이러한 기존의 압전발광 소재는 요구되는 구동 압력이 매우 높고 효율 및 감도가 낮기 때문에, 실제 센서로 적용하기가 어려울 수 있다. 그러나 본 발명의 실시예에 따르면, 앞서 설명한 구성 및 메커니즘에 의해, 낮은 압력으로 구동이 가능하고 효율 및 감도가 높은 압전발광 소재를 구현할 수 있다.

[0060] 아울러, 본 발명의 실시예에 따른 압전 구조체(100)는 대기 중에서 구조적/물질적으로 우수한 안정성을 가질 수 있다. 이는 CO₂에 대한 반응 저항성을 갖는 A^{*}O를 포함하는 중간층(20)을 사용하는 것과 관련될 수 있다. 이에 대해 보다 구체적으로 설명하면 다음과 같다.

[0061] 만일 BaTiO₃ 물질에 BaO 물질을 삽입층(중간층) 물질로 사용할 경우, BaTiO₃와 BaO의 결합에 의해 Ba₂TiO₄가 형성될 수 있고, Ba₂TiO₄는 발광 효율을 높이는 역할을 할 수 있다. 그런데, Ba₂TiO₄는 대기 중의 CO₂와 쉽게 반응하기 때문에, 발광 효율을 높이는 Ba₂TiO₄ 구조가 유지되기 어렵다. 즉, Ba₂TiO₄는 CO₂와 반응하여 BaTiO₃ 및 BaCO₃(즉, Ba cabonate)를 생성할 수 있다. 따라서, BaTiO₃ 물질에 BaO 물질을 삽입층(중간층) 물질로 사용할 경우, 고효율/고감도의 압전발광 소재를 구현하기가 어려울 수 있다.

[0062] 그러나 본 발명의 실시예에서와 같이 CO₂에 대한 반응 저항성을 갖는 A^{*}O를 포함하는 중간층(20)을 사용할 경우, 대기 중에서 구조적/물질적으로 우수한 안정성을 갖는 고효율/고감도의 압전발광 소재를 구현할 수 있다. 예를 들어, BaTiO₃ 물질에 SrO 물질을 삽입층(중간층) 물질로 사용할 경우, BaTiO₃와 SrO의 결합에 의해 (BaSr)TiO₄가 형성될 수 있고, (BaSr)TiO₄는 발광 효율을 높이는 역할을 할 수 있다. (BaSr)TiO₄는 대기 중의 CO₂와 반응하지 않는 반응 저항성을 갖기 때문에, 발광 효율을 높이는 (BaSr)TiO₄ 구조는 대기 중에서 안정적으로 유지될 수 있다. (BaSr)TiO₄는 그 구조 내에 SrTiO₃를 포함할 수 있는데, SrTiO₃ 또한 CO₂에 대한 반응 저항성을 가질 수 있다. 다른 예로, BaTiO₃ 물질에 CaO 물질을 삽입층(중간층) 물질로 사용할 경우, BaTiO₃와 CaO의 결합에 의해 (BaCa)TiO₄가 형성될 수 있는데, (BaCa)TiO₄는 CO₂에 대한 반응 저항성을 가질 수 있고, (BaCa)TiO₄ 구조는 대기 중에서 안정적으로 유지될 수 있다. 따라서, 본 발명의 실시예에 따르면, 대기 중에서도 추가적인 캡슐레이션(capsulation) 없이 발광 효율을 극대화할 수 있는 압전발광 소재 기반의 고감도 압전 소자(ex, 압전 센서)를 구현할 수 있다.

[0063] 만일 A_nB_nO_{3n} 물질에 CO₂에 대한 반응 저항성이 없는 A'O 물질을 중간층 물질로 사용하는 경우, 아래와 같은 화학식 2에 따라 카보네이트(cabonate) 반응이 일어날 수 있다. 여기서, A 및 A'는 서로 같거나 다른 원소로서 알칼리 토금속 원소, 알칼리 금속 원소, 란타넘족 원소 및 전이후 금속 원소 중 하나이고, B는 전이 금속 원소이고, O는 산소 원소이며, n은 양(+)의 정수이다.

[0064] [화학식 2]: $(AA')_{n+1}B_nO_{3n+1} + CO_2 \rightarrow A_nB_nO_{3n} + A'CO_3$

[0065] 본 발명의 실시예에 따르면, CO₂에 대한 반응 저항성을 갖는 A^{*}O를 포함하는 중간층(20)을 사용하므로, 상기 화학식 2와 같은 카보네이트(cabonate) 반응이 일어나는 것을 방지할 수 있다. 다시 말해, 화학식 1에서 설명한 $(AA^*)_{n+1}B_nO_{3n+1}$ 화합물은 대기 중에서 CO₂에 대한 반응 저항성을 갖기 때문에, 구조적/물질적으로 우수한 안정성을 가질 수 있다.

[0066] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 압전 구조체의 중간층 물질로 적용될 수 있는 SrO의 카보네이트(cabonate) 형성 반응의 모식도이다.

- [0067] 도 3을 참조하면, CO₂와 반응과 관련해서, SrO의 깁스 자유 에너지(Gibbs' free energy) 변화량(ΔG)이 음(-)의 값(즉, -0.92 eV)을 갖는다 하더라도, 반응을 위해서는 비교적 높은 에너지 배리어(energy barrier), 즉, 활성화 배리어(activation barrier)를 극복해야 하기 때문에, SrO는 통상의 대기 중에서 카보네이트(carbonate) 형성 반응을 일으키지 않는다고 할 수 있다. 이런 관점에서, 깁스 자유 에너지(Gibbs' free energy) 변화량(ΔG)이 음(-)의 값을 갖는다고 하더라도, SrO는 CO₂에 대한 반응 저항성을 갖는다고 할 수 있다.
- [0068] 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 압전 구조체를 구성하는 페로브스카이트 물질층들(10a, 10b)과 이들 사이에 삽입된 중간층(20a)의 결정 구조를 3차원적으로 보여주는 도면이다.
- [0069] 도 4를 참조하면, 제1 페로브스카이트 물질층(10a)과 제2 페로브스카이트 물질층(10b) 사이에 중간층(20a)이 삽입될 수 있다. 제1 페로브스카이트 물질층(10a)은 A_nB_nO_{3n}의 페로브스카이트 구조를 가질 수 있다. 이때, 제1 페로브스카이트 물질층(10a)은 원자층 단위로 분리하여 하부 A₀층(또는, A_{0.5}O_{0.5}층), B₂O₄층(또는, BO₂층) 및 상부 A₀층(또는, A_{0.5}O_{0.5}층)으로 구성된다고 할 수 있다. 이러한 제1 페로브스카이트 물질층(10a)은 ABO₃ 구조를 갖는다고 할 수 있다. 제1 페로브스카이트 물질층(10a)은 ABO₃ 구조의 기본 단위가 M1회 만큼 반복 적층된 구조를 가질 수 있다. 상기 M1은 1 이상의 양의 정수이다. 제2 페로브스카이트 물질층(10b)은 제1 페로브스카이트 물질층(10a)과 대응되는 구조를 가질 수 있다. 이때, 제2 페로브스카이트 물질층(10b)은 ABO₃ 구조의 기본 단위가 M2회 만큼 반복 적층된 구조를 가질 수 있다. 상기 M2는 1 이상의 양의 정수이고, 상기 M1과 같거나 다를 수 있다.
- [0070] 중간층(20a)은 CO₂에 대한 반응 저항성을 갖는 금속산화물인 A^{*}O를 포함할 수 있다. 중간층(20a)은 A^{*}O층이 N회 만큼 반복 적층된 구조를 가질 수 있다. 여기서, N은 1 이상의 양의 정수이다. 예를 들어, 중간층(20a)은 상기 A^{*}O의 단일층(monolayer)으로 구성되거나, 상기 단일층이 10층 이내 혹은 5층 이내로 복수회 적층된 구조를 가질 수 있다. 중간층(20a)의 A^{*}O층과 이와 접하는 제1 페로브스카이트 물질층(10a)의 A₀층 사이의 격자 불일치에 의해 이들 사이에 스트레인이 유발될 수 있다. 또한, 중간층(20a)의 A^{*}O층과 이와 접하는 제2 페로브스카이트 물질층(10b)의 A₀층 사이의 격자 불일치에 의해 이들 사이에 스트레인이 유발될 수 있다. 또한, 중간층(20a)의 삽입에 의해 제1 페로브스카이트 물질층(10a) 및 제2 페로브스카이트 물질층(10b)과의 접합부에서 (AA^{*})_{n+1}B_nO_{3n+1} 화합물이 형성될 수 있다.
- [0071] 한편, 도 4에서 중간층(20a)은 원자 배열이 없는 단순한 면 구조로 도시하였지만, 중간층(20a)은 A^{*} 원자가 네 개의 모서리에 배치되고 산소(O) 원자가 중앙에 배치된 구조를 갖거나, 산소(O) 원자가 네 개의 모서리에 배치되고 A^{*} 원자가 중앙에 배치된 구조를 가질 수 있다.
- [0072] 도 4의 압전 구조체는 중간층(20a)이 삽입된 초격자 페로브스카이트 구조(superlattice perovskite structure)를 갖는다고 할 수 있다.
- [0073] 본 발명의 다른 실시예에 따르면, 도 1의 압전 구조체(100)에서 페로브스카이트 물질층(10) 및 중간층(20) 중 적어도 하나는 도펀트(dopant)를 더 포함할 수 있다. 이때, 상기 도펀트는 희토류 원소 또는 전이 금속 원소를 포함할 수 있다. 상기 도펀트의 상기 희토류 원소는, 예를 들어, Sm, Eu, Gd, Yb, Pr, Tm 및 Er 중 적어도 하나를 포함할 수 있다. 상기 도펀트의 상기 전이 금속 원소는, 예를 들어, Mn, Cu, Nb 및 Co 중 적어도 하나를 포함할 수 있다. 그러나 도펀트의 구체적인 물질은 전술한 바에 한정되지 않고, 그 밖에 다른 물질이 사용될 수도 있다.
- [0074] 도 5는 도 1의 압전 구조체(100)에서 중간층(20)이 도펀트(5a)를 더 포함하는 경우를 보여준다. 도 5의 압전 구조체는 참조번호 100a로 표시한다.
- [0075] 도 6은 도 1의 압전 구조체(100)에서 페로브스카이트 물질층(10)이 도펀트(5b)를 더 포함하는 경우를 보여준다. 도 6의 압전 구조체는 참조번호 100b로 표시한다.
- [0076] 여기에 도시하지는 않았지만, 다른 실시예에 따르면, 페로브스카이트 물질층(10) 및 중간층(20) 모두 도펀트를 포함하는 구성을 가질 수도 있다. 이때, 페로브스카이트 물질층(10)에 도핑된 도펀트와 중간층(20)에 도핑된 도펀트는 동일한 물질이거나 서로 다른 물질일 수 있다.

- [0077] 도 5 및 도 6의 실시예에서와 같이, 희토류 원소나 전이 금속 원소 등을 도펀트(5a, 5b)로 사용하여 압전 구조체(100) 내에 트랩 사이트(trap site)를 만들어 줌으로써, 발광이 일어나는 밴드갭(bandgap)을 조절할 수 있다. 이를 통해 발광 색상과 세기를 조절하여 칼라 가변성을 갖는 효율적인 압전발광(piezoluminescence) 소자를 구현할 수 있다.
- [0078] 도 1 내지 도 6을 참조하여 설명한 실시예에 따른 압전 구조체(100, 100a, 100b)는 압전발광(piezoluminescence) 구조체일 수 있다. 이러한 압전 구조체(100, 100a, 100b)의 구동 압력 및 발광 세기는 중간층(20)의 개수 및/또는 함량에 의해 조절될 수 있다. 또한, 압전 구조체(100, 100a, 100b)의 발광 색상 및 발광 세기는 압전 구조체(100, 100a, 100b) 내에 형성된 트랩 사이트(trap site)에 의해 조절될 수 있다. 따라서, 본 발명의 실시예에 따르면, 구동 전압이 낮고, 작은 압력으로도 발광 특성(ex, 발광 파장/발광 색상)의 변화(상당한 변화)를 용이하게 변화를 유도할 수 있는 고감도 고효율의 소자를 구현할 수 있다. 또한, 본 발명의 실시예에 따르면, 앞서 설명한 바와 같이, 대기 중에서도 구조적/물질적으로 우수한 안정성을 가질 수 있는 압전 구조체 소자를 구현할 수 있다.
- [0079] 이하에서는, 본 발명의 실시예에 따른 압전 구조체의 제조 방법을 설명한다. 여기서, 상기 압전 구조체는 압전 소재라 할 수 있고, 상기 압전 소재는 압전발광(piezoluminescence) 소재일 수 있다.
- [0080] 본 발명의 일 실시예에 따른 압전 구조체의 제조 방법은 $A_nB_nO_{3n}$ 의 페로브스카이트(perovskite) 구조를 갖는 물질을 포함하는 페로브스카이트 물질층을 형성하는 단계 및 상기 페로브스카이트 물질층 상에 CO_2 에 대한 반응 저항성을 갖는 금속산화물인 A^*O 를 포함하는 중간층(interlayer)을 형성하는 단계를 포함할 수 있고, 상기 페로브스카이트 물질층을 형성하는 단계와 상기 중간층을 형성하는 단계를 반복 수행하여 복수의 상기 페로브스카이트 물질층 사이에 상기 중간층이 삽입된 구조체를 형성할 수 있다. 예컨대, 두 개 이상의 상기 페로브스카이트 물질층 사이에 상기 중간층이 삽입된 구조체를 형성할 수 있다. 상기 중간층은 상기 A^*O 의 단일층(monolayer)으로 구성되거나 상기 단일층이 복수회 적층된 구조를 가질 수 있다. 여기서, 상기 A 및 A^* 는 서로 다른 원소로서 알칼리 토금속 원소, 알칼리 금속 원소, 란타넘족 원소 및 전이후 금속 원소 중 하나일 수 있고, B는 전이 금속 원소일 수 있으며, 0는 산소 원소이고, n은 양(+)의 정수일 수 있다.
- [0081] 상기 페로브스카이트 물질층을 형성하는 단계와 상기 중간층을 형성하는 단계는 원자층증착(atomic layer deposition)(ALD), 화학기상증착(chemical vapor deposition)(CVD) 또는 물리적기상증착(physical vapor deposition)(PVD) 방법으로 수행할 수 있다. 또는, 상기 페로브스카이트 물질층을 형성하는 단계와 상기 중간층을 형성하는 단계는 분자빔 에피택시(molecular beam epitaxy)(MBE) 또는 펄스 레이저 증착(pulsed laser deposition)(PLD) 방법으로 의해 수행할 수 있다. 일례로서, 상기 페로브스카이트 물질층을 형성하는 단계와 상기 중간층을 형성하는 단계는 원자층증착(ALD) 방법으로 수행할 수 있다.
- [0082] 상기 CO_2 에 대한 반응 저항성을 갖는 A^*O 는, 예를 들어, SrO 및 CaO 중 하나를 포함할 수 있다. 상기 $A_nB_nO_{3n}$ 의 페로브스카이트 구조를 갖는 물질(이하, $A_nB_nO_{3n}$ 물질)은 상기 A^*O 의 격자 상수의 약 $\pm 20\%$ 이내의 범위에 해당하는 격자 상수를 가질 수 있다. 보다 구체적으로 설명하면, 상기 A^*O 로 사용될 수 있는 SrO 및 CaO의 격자 상수는 각각 약 5.1 Å 및 약 4.8 Å이므로, 상기 $A_nB_nO_{3n}$ 물질은 약 3.8~6.1 Å 정도의 격자 상수를 갖는 페로브스카이트 기반의 압전 물질일 수 있다. 여기서, 상기 $A_nB_nO_{3n}$ 물질의 격자 상수는 상기 A^*O 와 접합되는 접합면에서의 AO층의 격자 상수, 즉, A-O 원자간 거리에 해당할 수 있다. 구체적인 예로, 상기 $A_nB_nO_{3n}$ 물질은 $BaTiO_3$, $SrIrO_3$, $NaNbO_3$ 및 $KNbO_3$ 중 어느 하나를 포함할 수 있다. 여기서, $BaTiO_3$ 의 해당 격자 상수는 약 5.7 Å 이고, $NaNbO_3$ 의 해당 격자 상수는 약 3.9 Å 이며, $KNbO_3$ 의 해당 격자 상수는 약 4.0 Å 이다. $BaTiO_3$, $SrIrO_3$, $NaNbO_3$ 및 $KNbO_3$ 이외에도, 상기한 조건을 만족하는 페로브스카이트 기반의 압전 물질은 상기 $A_nB_nO_{3n}$ 물질로 사용될 수 있다.
- [0083] 상기 압전 구조체는 상기 $A_nB_nO_{3n}$ 물질과 상기 A^*O 의 결합에 의해 화학식 $(AA^*)_nB_nO_{3n+1}$ 로 표현되는 화합물을 포함하도록 형성될 수 있다. 상기 화합물은 CO_2 에 대한 반응 저항성을 가질 수 있다. 여기서, 상기 A 및 A^* 는 서로 다른 원소로서 알칼리 토금속 원소, 알칼리 금속 원소, 란타넘족 원소 및 전이후 금속 원소 중 하나일 수 있고,

B는 전이 금속 원소일 수 있으며, O는 산소 원소이고, n은 양(+)의 정수일 수 있다.

- [0084] 또한, 실시예에 따른 압전 구조체의 제조 방법에서 상기 페로브스카이트 물질층 및 상기 중간층 중 적어도 하나는 도펀트를 더 포함하도록 형성될 수 있다. 상기 도펀트는 희토류 원소 또는 전이 금속 원소를 포함할 수 있다. 상기 도펀트의 상기 희토류 원소는, 예를 들어, Sm, Eu, Gd, Yb, Pr, Tm 및 Er 중 적어도 하나를 포함할 수 있다. 상기 도펀트의 상기 전이 금속 원소는, 예를 들어, Mn, Cu, Nb 및 Co 중 적어도 하나를 포함할 수 있다. 그러나 도펀트의 구체적인 물질은 전술한 바에 한정되지 않고, 그 밖에 다른 물질이 사용될 수도 있다.
- [0085] 도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 압전 구조체의 제조 방법을 설명하기 위한 도면이다. 본 실시예는 원자층증착(ALD) 방법을 이용한 압전 구조체의 제조 방법을 예시적으로 보여준다.
- [0086] 도 7을 참조하면, 압전 구조체의 제조를 위한 챔버(미도시) 내에 A 원소를 포함하는 소스(A 소스), A^{*} 원소를 포함하는 소스(A^{*} 소스), B 원소를 포함하는 소스(B 소스), 산소(O)를 포함하는 소스(O 소스)가 소정의 정해진 순서에 따라 공급될 수 있다. 상기 압전 구조체는 복수의 페로브스카이트 물질층(10a, 10b, 10c) 및 이들 사이에 삽입된 중간층(20a, 20b)을 포함할 수 있다. 제1 페로브스카이트 물질층(10a)을 형성하는 단계는, 예컨대, A 소스, O 소스, B 소스, O 소스, A 소스, O 소스를 챔버에 순차로 공급하는 단계를 포함할 수 있다. 제1 페로브스카이트 물질층(10a)을 형성하는 단계는 상기 A 소스, O 소스, B 소스, O 소스, A 소스, O 소스의 공급을 기본 단위로 하여 상기 기본 단위를 복수회 반복해서 수행할 수도 있다.
- [0087] 제1 중간층(20a)을 형성하는 단계는, 예컨대, A^{*} 소스 및 O 소스를 챔버에 순차로 공급하는 단계를 포함할 수 있고, 상기 A^{*} 소스 및 O 소스의 공급을 기본 단위로 하여 상기 기본 단위를 반복회 수행할 수도 있다. 예를 들어, 약 10회 이내 또는 약 5회 이내로 상기 기본 단위를 반복 수행할 수 있다. 따라서, 제1 중간층(20a)은 A^{*}O의 단일층으로 구성되거나 상기 단일층이 복수회 반복 적층된 구성을 가질 수 있다.
- [0088] 제2 및 제3 페로브스카이트 물질층(10b, 10c)의 형성 방법은 제1 페로브스카이트 물질층(10a)의 형성 방법과 유사하거나 동일할 수 있고, 제2 중간층(20b)의 형성 방법은 제1 중간층(20a)의 형성 방법과 유사하거나 동일할 수 있다. 복수의 페로브스카이트 물질층(10a, 10b, 10c)에서 기본 구조가 반복 적층되는 횟수는 같거나 다를 수 있다. 또한, 복수의 중간층(20a, 20b)에서 기본 구조가 반복 적층되는 횟수는 같거나 다를 수 있다.
- [0089] 페로브스카이트 물질층(10a, 10b, 10c)과 중간층(20a, 20b)은 어느 정도의 격자 불일치를 가질 수 있으나, 격자 불일치의 정도가 크지 않기 때문에, 에피택셜한 결정 성장이 가능할 수 있고, 결정이 성장되면서 스트레인을 유발할 수 있다.
- [0090] 도 7에서 참조번호 P1 내지 P7은 그에 대응하는 위치에서의 소스 공급 단계를 넘버링한 것이다. 도 7의 P1 내지 P7 각각의 소스 공급 단계에서 형성되는 물질층들은 도 8에 도시된 바와 같을 수 있다.
- [0091] 도 8에서 P7 단계에서의 물질층들의 구성은 도 4를 참조하여 설명한 압전 구조체의 구성에 대응되거나 유사하다고 할 수 있다.
- [0092] 한편, 본 발명의 실시예에 따른 압전 구조체의 제조 방법에서 페로브스카이트 물질층 및 중간층 중 적어도 하나에 도펀트를 포함시키는 방법은 일반적인 박막 제조 방법에서 도펀트를 도핑하는 방법과 유사할 수 있으므로, 이에 대한 자세한 설명은 생략한다.
- [0093] 본 발명의 실시예들에 따른 압전 구조체를 이용해서 압전 특성 기반의 다양한 소자/장치를 구현할 수 있다. 예를 들어, 실시예들에 따른 압전 구조체를 포함하는 압전발광 센서를 구현할 수 있다. 또한, 실시예들에 따른 압전 구조체를 포함하는 디스플레이 장치를 구현할 수도 있다. 또한, 실시예들에 따른 압전 구조체는 전기적 입력 신호 없이 외부의 기계적 압력으로 발광하는 특징을 가질 수 있기 때문에, 피에조 발광 소자로서, 건강 모니터링 센서, 유비쿼터스 광원, 생체 이미징, 응력 필드 시각화, 인공 피부와 같은 다양한 응용 분야에 적용될 수 있다.
- [0094] 부가해서, 본 발명의 실시예들에 따른 압전 구조체는 외부의 전원 공급 없이 가해지는 압력만으로 전계를 형성하여 다양한 특성 변화를 나타낼 수 있기 때문에, 기존의 디스플레이인 고체 조명(solid-state lighting)(SSL)을 대신하여 신체 부착형 웨어러블 디스플레이 분야에 적용될 수 있다.
- [0095] 특히, 본 발명의 실시예들에 따른 압전 구조체는 대기 중에서 CO₂에 대한 반응 저항성을 갖고 발광 효율을 높일

수 있는 구조를 안정적으로 유지할 수 있으므로, 상기한 다양한 분야에서 유용하게 적용될 수 있다.

[0096]

본 명세서에서는 본 발명의 바람직한 실시예에 대하여 개시하였으며, 비록 특정 용어들이 사용되었으나, 이는 단지 본 발명의 기술 내용을 쉽게 설명하고 발명의 이해를 돕기 위한 일반적인 의미에서 사용된 것이지, 본 발명의 범위를 한정하고자 하는 것은 아니다. 여기에 개시된 실시예 외에도 본 발명의 기술적 사상에 바탕을 둔 다른 변형예들이 실시 가능하다는 것은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 자명한 것이다. 해당 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면, 도 1 내지 도 8을 참조하여 설명한 압전 구조체와 그 제조 방법 및 압전 구조체를 포함하는 소자가, 본 발명의 기술적 사상이 벗어나지 않는 범위 내에서, 다양하게 치환, 변경 및 변형될 수 있음을 알 수 있을 것이다. 때문에 발명의 범위는 설명된 실시예에 의하여 정하여 질 것이 아니고 특허 청구범위에 기재된 기술적 사상에 의해 정하여져야 한다.

부호의 설명

[0097]

* 도면의 주요 부분에 대한 부호설명 *

5a, 5b : 도펀트

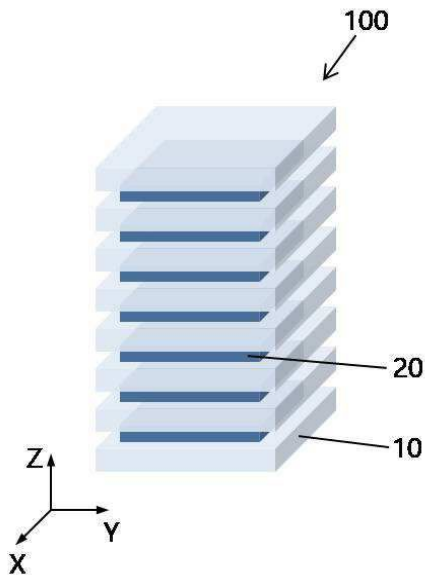
10, 10a, 10b, 10c : 페로브스카이트 물질층

20, 20a, 20b : 중간층

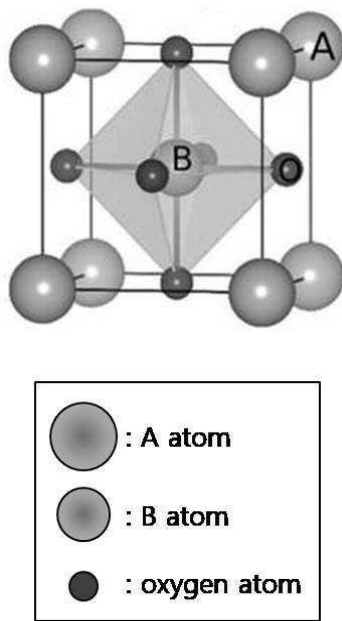
100, 100a, 100b : 압전 구조체

도면

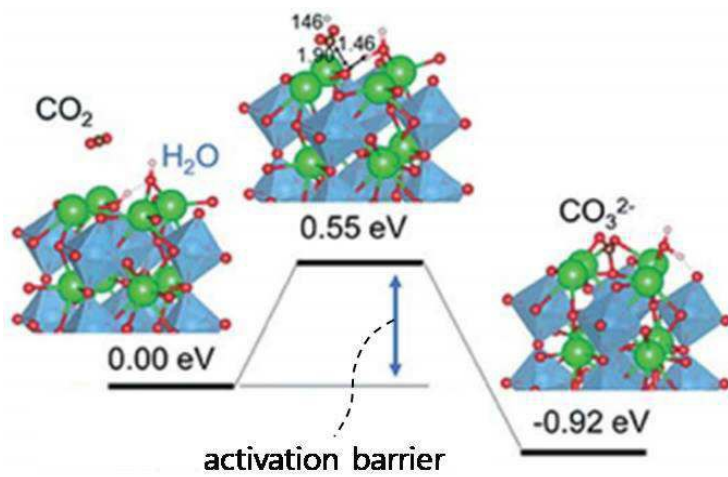
도면1



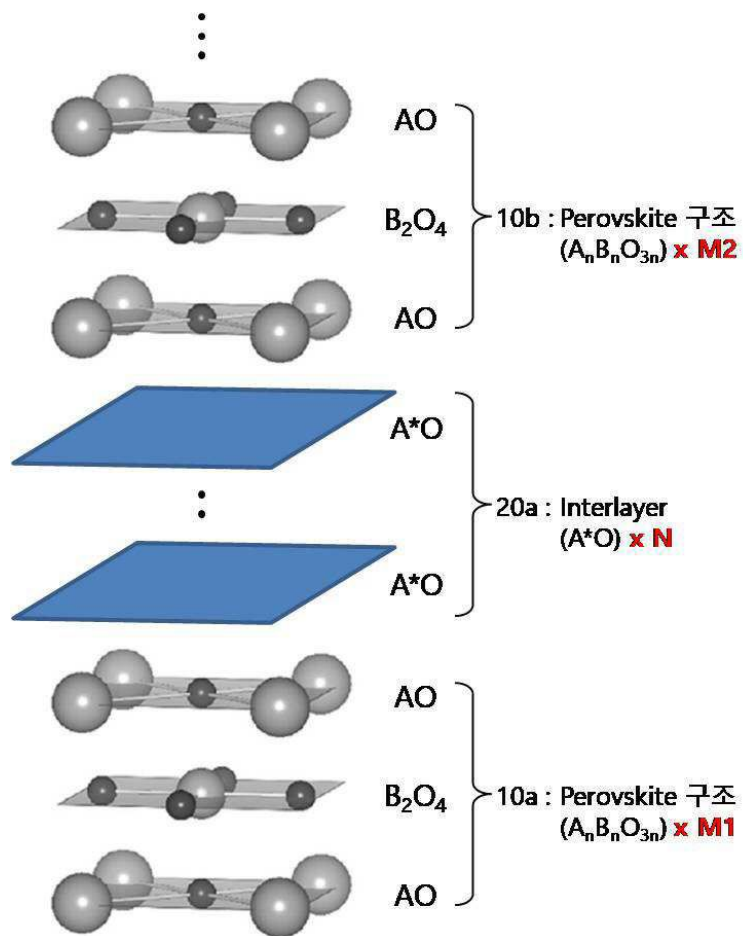
도면2



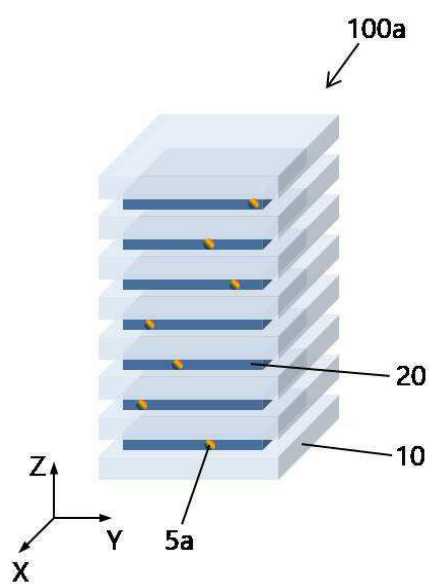
도면3



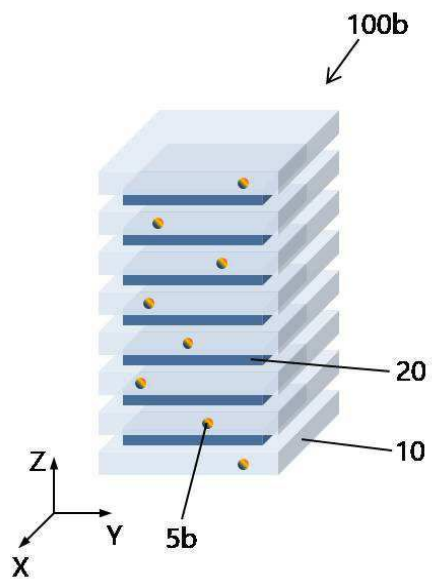
도면4



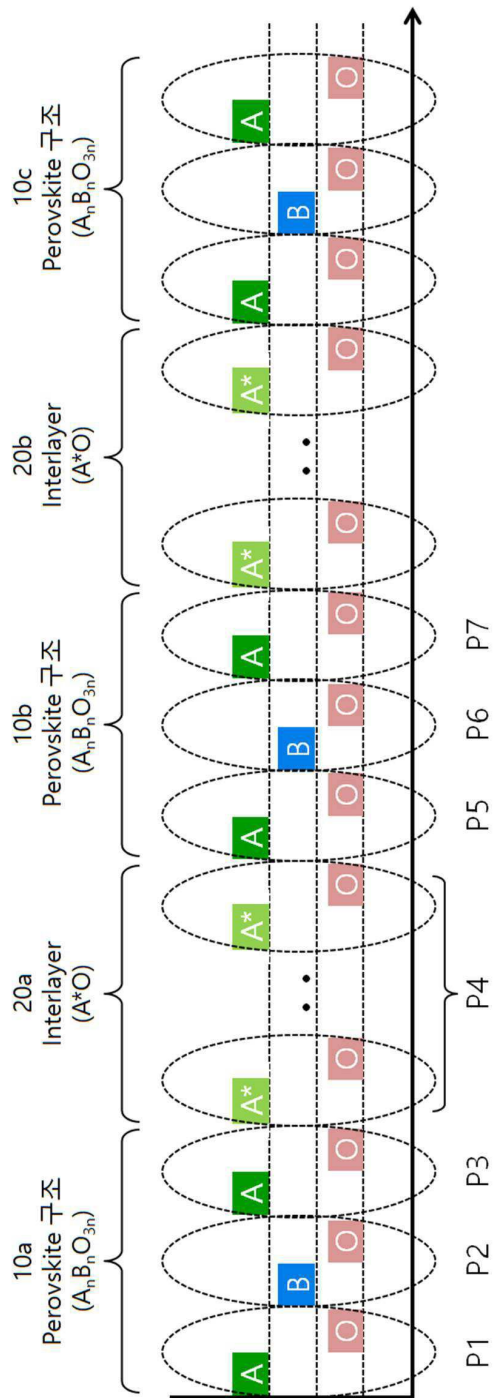
도면5



도면6



도면7



도면8

