



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년05월24일
(11) 등록번호 10-2401822
(24) 등록일자 2022년05월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 41/187 (2006.01) H01L 41/113 (2006.01)
H01L 41/314 (2013.01)
(52) CPC특허분류
H01L 41/1871 (2013.01)
H01L 41/113 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-0175418
(22) 출원일자 2019년12월26일
심사청구일자 2019년12월26일
(65) 공개번호 10-2021-0082936
(43) 공개일자 2021년07월06일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020170003401 A*
KR1020190119203 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
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 14 항

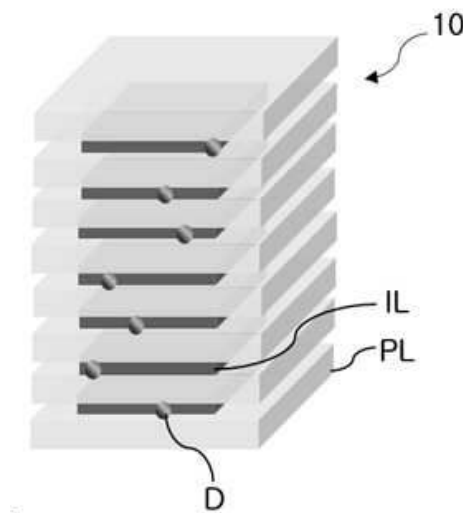
심사관 : 위재우

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

(57) 요약

본 발명은 압전 구조체, 이의 제조 방법 및 이를 이용하는 압력 센서에 관한 것으로, 상기 압전 구조체는 ABO_3 페로브스카이트 구조를 갖는 물질을 포함하는 페로브스카이트 구조층들; 및 상기 페로브스카이트 구조층들 사이에 삽입된 금속 산화물(A^*O)을 포함하는 중간층(interlayer)을 포함하며, A 또는 A^* 는 알칼리 토금속 원소, 알칼리 금속 원소, 란타넘족 원소, 전이후 금속 원소 중 하나이고, B는 전이 금속 원소이며, O는 산소 원소이다.

대표도 - 도1a



(52) CPC특허분류

H01L 41/314 (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(2018111787)

부처명 과학기술정보통신부

과제관리(전문)기관명 한국연구재단

연구사업명 원천기술개발사업

연구과제명 [Ezbaro] (총괄/3세부)인공 공감각 일렉트로닉스 플랫폼 개발 (1단계)(2/3)

기 여 율 1/2

과제수행기관명 연세대학교 산학협력단

연구기간 2019.01.16 ~ 2020.01.15

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711099321(2019111418)

부처명 과학기술정보통신부

과제관리(전문)기관명 한국연구재단

연구사업명 중견연구자지원사업

연구과제명 (통합Ezbaro)Perovskite 초격자구조를 갖는 변색 압전발광 신소재 개발과 단층박막 구조로의 발광소자 형성연구(1/4)(2019.9.1~2023.2.28)

기 여 율 1/2

과제수행기관명 연세대학교 산학협력단

연구기간 2019.09.01 ~ 2020.02.29

명세서

청구범위

청구항 1

압전-발광 구조체로서,

ABO_3 페로브스카이트 구조를 갖는 물질을 포함하는 페로브스카이트 구조층들; 및

상기 페로브스카이트 구조층들 사이에 삽입된 금속 산화물(AO)을 포함하는 중간층(interlayer)을 포함하며,

A는 알칼리 토금속 원소, 알칼리 금속 원소, 란타넘족 원소, 전이후 금속 원소 중 하나이고, B는 전이 금속 원소이며, O는 산소 원소이며,

상기 중간층(interlayer)은 상기 압전-발광 구조체의 국부적 구조의 변화를 유도하여 격자 결함을 생성하는 압전-발광 구조체.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 페로브스카이트 구조층과 상기 중간층(interlayer)이 2 회 이상 교번 적층된 압전-발광 구조체.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 ABO_3 페로브스카이트 구조를 갖는 물질은,

$BaTiO_3$, $SrTiO_3$, $CaTiO_3$, $PbTiO_3$, $LaTiO_3$, $PbZrO_3$ 및 $LiNbO_3$ 중 어느 하나를 포함하는 압전-발광 구조체.

청구항 4

삭제

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 금속 산화물은 알칼리 토금속 산화물인 압전-발광 구조체.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 알칼리 토금속 산화물은 MgO , CaO , SrO , BaO , BeO 및 RaO 중 어느 하나를 포함하는 압전-발광 구조체.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 페로브스카이트 구조층 및 상기 중간층 중 적어도 하나는 도펀트를 포함하며,

상기 도펀트는 희토류 원소 또는 전이 금속 원소를 포함하고,

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

상기 전이 금속은 Mn, Cu, Nb 및 Co 중 적어도 하나를 포함하는 압전-발광 구조체.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 압전-발광 구조체의 발광 세기 및 구동 압력은 상기 중간층(interlayer)의 개수에 의해 조절되는 압전-발광 구조체.

청구항 9

압전-발광 구조체로서,

ABO_3 페로브스카이트 구조를 갖는 물질을 포함하는 페로브스카이트 구조층들; 및

상기 페로브스카이트 구조층들 사이에 삽입된 금속 산화물(AO)을 포함하는 중간층(interlayer)을 포함하며,

A는 알칼리 토금속 원소, 알칼리 금속 원소, 란타넘족 원소, 전이후 금속 원소 중 하나이고, B는 전이 금속 원소이며, O는 산소 원소이며,

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

청구항 10

압전-발광 구조체로서,

ABO_3 페로브스카이트 구조를 갖는 물질을 포함하는 페로브스카이트 구조층들; 및

상기 페로브스카이트 구조층들 사이에 삽입된 금속 산화물(AO)을 포함하는 중간층(interlayer)을 포함하며,

A는 알칼리 토금속 원소, 알칼리 금속 원소, 란타넘족 원소, 전이후 금속 원소 중 하나이고, B는 전이 금속 원소이며, O는 산소 원소이며,

상기 압전-발광 구조체의 화학식은 하기의 화학식의 화합물을 포함하는 압전-발광 구조체.



여기서, A와 A^* 는 알칼리 토금속 원소, 알칼리 금속 원소, 란타넘족 원소, 전이후 금속 원소 중 하나이고, B는 전이 금속 원소이며, O는 산소 원소이고, D는 도펀트이며, n은 정수임.

청구항 11

압전-발광 구조체의 제조 방법으로서,

ABO_3 페로브스카이트 구조를 갖는 물질을 포함하는 페로브스카이트 구조층을 형성하는 단계; 및

상기 페로브스카이트 구조층 상에 금속 산화물(A^*O)을 포함하는 중간층(interlayer)을 형성하는 단계를 포함하며,

상기 페로브스카이트 구조층들 사이에 상기 중간층(interlayer)이 삽입되도록, 상기 페로브스카이트 구조층을 형성하는 단계와 상기 중간층(interlayer)을 형성하는 단계가 반복 수행되고,

여기서, A와 A^* 는 알칼리 토금속 원소, 알칼리 금속 원소, 란타넘족 원소, 전이후 금속 원소 중 하나이고, B는 전이 금속 원소이며, O는 산소 원소이고,

상기 중간층(interlayer)은 상기 압전-발광 구조체의 국부적 구조의 변화를 유도하여 격자 결함을 생성하는 압전-발광 구조체의 제조 방법.

청구항 12

제 11 항에 있어서,

상기 페로브스카이트 구조층을 형성하는 단계와 상기 중간층(interlayer)을 형성하는 단계는 물리적기상증착법(PVD), 화학기상증착(CVD) 또는 원자층증착(ALD)에 의해 수행되는 압전-발광 구조체의 제조 방법.

청구항 13

제 11 항에 있어서,

상기 페로브스카이트 구조층 또는 상기 중간층 내에 도펀트를 형성하는 단계를 더 포함하는 압전-발광 구조체의 제조 방법.

청구항 14

제 1 항에 기재된 압전-발광 구조체를 이용하는 압전-발광 센서.

청구항 15

제 1 항에 기재된 압전-발광 구조체를 이용하는 디스플레이 장치.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 신소재 기술에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 압전 구조체, 이의 제조 방법 및 이를 이용하는 고감도 압력 센서에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 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)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 디자인에 의한 새로운 압력 센서가 필요하다.

[0004] 최근에, CsPbBr_3 , $(\text{MA})\text{PbBr}_3\text{Cl}_3\text{I}_3$ (MA: methylammonium), $(\text{FA})\text{PbBr}_3$ (FA: formamidinium)와 같은 페로브스카이트(perovskite) 재료를 이용하여 압력에 따라 독특한 색 발광 현상을 이용하거나 압력 변화에 따라 색상의 세기 변화를 이용하는 센서(이하 압전발광: piezoluminescence) 센서라 칭함) 센서)가 개발되고 있다. 이들 재료에서는 압력의 변화에 따라 다른 색으로의 변화가 가능하지만 센서로 활용하기 위해서는 수 GPa 이상의 큰 압력의 인가가 필요하다. 예컨대, 센서로 이용하기 위해서는 재료에 따라 대략 1 내지 40 GPa의 압력이 필요하다. 또한, 색상 변화에서의 파장 변화 범위가 100 nm 이내로 색상의 큰 차이가 없어 색상의 변화에 따라 압력을 측정하는 센서로의 기능을 활용하기 어려울 수 있다. 즉, 수 GPa의 압력 값은 너무 크기 때문에 일상 생활에서 사용할 수 없으며, 색상 변화를 일으키는 파장의 변화가 미미하기 때문에, 압력 센서의 응용이 제한될 수 있다.

[0005] 따라서, 감도의 향상을 위해, 낮은 압력에서도 색상의 변화가 크게 나타내는 압력 발광(piezoluminescence) 특성을 갖는 압력 센서의 개발이 필요하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 따라서, 본 발명이 해결하고자 하는 기술적 과제는, 낮은 구동 압력에 따라 보다 넓은 파장의 변화가 유도되며, 고감도 고효율을 갖는 압전 구조체를 제공하는 것이다.

[0008] 또한, 본 발명이 해결하고자 하는 다른 기술적 과제는 전술한 이점을 갖는 압전 구조체의 제조 방법을 제공하는 것이다.

[0009] 또한, 본 발명이 해결하고자 하는 다른 기술적 과제는 전술한 이점을 갖는 고감도 압력 센서를 제공하는 것이다

과제의 해결 수단

- [0011] 본 발명의 실시예에 따르면, ABO_3 페로브스카이트 구조를 갖는 물질을 포함하는 페로브스카이트 구조층들; 및 상기 페로브스카이트 구조층들 사이에 삽입된 금속 산화물(AO)을 포함하는 중간층(interlayer)을 포함하며, A는 알칼리 토금속 원소, 알칼리 금속 원소, 란타넘족 원소, 전이후 금속 원소 중 하나이고, B는 전이 금속 원소이며, O는 산소 원소인 압전 구조체가 제공될 수 있다. 상기 페로브스카이트 구조층과 상기 중간층(interlayer)이 2 회 이상 교번 적층될 수 있다. 상기 ABO_3 페로브스카이트 구조를 갖는 물질은, $BaTiO_3$, $SrTiO_3$, $CaTiO_3$, $PbTiO_3$, $LaTiO_3$, $PbZrO_3$ 및 $LiNbO_3$ 중 어느 하나를 포함할 수 있다. 상기 중간층(interlayer)은 상기 압전 구조체의 국부적 구조의 변화를 유도하여 격자 결함을 생성할 수 있다. 상기 금속 산화물은 알칼리 토금속 산화물이며, 상기 알칼리 토금속 산화물은 MgO , CaO , SrO , BaO , BeO 및 RaO 중 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0012] 일 실시예에서, 상기 페로브스카이트 구조층 및 상기 중간층 중 적어도 하나는 도펀트를 포함하며, 상기 도펀트는 희토류 원소 또는 전이 금속 원소를 포함하고, 상기 희토류 원소는 Sm, Eu, Gd, Yb, Pr, Tm 및 Er 중 적어도 하나를 포함하고, 상기 전이 금속은 Mn, Cu, Nb 및 Co 중 적어도 하나를 포함할 수 있다. 상기 압전 구조체의 발광 세기 및 구동 압력은 상기 중간층(interlayer)의 개수에 의해 조절될 수 있다. 상기 압전 구조체의 발광 색상 및 발광 세기는 상기 페로브스카이트 구조층에 형성된 트랩 사이트(trap site)에 의해 조절될 수 있다.
- [0013] 상기 압전 구조체의 화학식은 하기의 화학식의 화합물을 포함하는 압전 구조체.
- [0014] $(AA^*)_{n+1}BnO_{3n+1}:D$
- [0015] 여기서, A와 A^* 는 알칼리 토금속 원소, 알칼리 금속 원소, 란타넘족 원소, 전이후 금속 원소 중 하나이고, B는 전이 금속 원소이며, O는 산소 원소이고, D는 도펀트이며, n은 정수임.
- [0016] 본 발명의 다른 실시예에 따르면, ABO_3 페로브스카이트 구조를 갖는 물질을 포함하는 페로브스카이트 구조층을 형성하는 단계; 및 상기 페로브스카이트 구조층 상에 금속 산화물(A^*O)을 포함하는 중간층(interlayer)을 형성하는 단계를 포함하며, 상기 페로브스카이트 구조층들 사이에 상기 중간층(interlayer)이 삽입되도록, 상기 페로브스카이트 구조층을 형성하는 단계와 상기 중간층(interlayer)을 형성하는 단계가 반복 수행되는 압전 구조체의 제조 방법이 제공될 수 있다. 여기서, A와 A^* 는 알칼리 토금속 원소, 알칼리 금속 원소, 란타넘족 원소, 전이후 금속 원소 중 하나이고, B는 전이 금속 원소이며, O는 산소 원소임. 상기 페로브스카이트 구조층을 형성하는 단계와 상기 중간층(interlayer)을 형성하는 단계는 물리적기상증착법(PVD), 화학기상증착(CVD) 또는 원자층증착(ALD)에 의해 수행될 수 있다. 상기 페로브스카이트 구조층 또는 상기 중간층 내에 도펀트를 형성하는 단계가 더 포함될 수 있다.
- [0017] 본 발명의 또 다른 실시예에 따르면, 전술한 압전 구조체를 이용하는 압전-발광 센서가 제공될 수 있다.
- [0018] 본 발명의 또 다른 실시예에 따르면, 전술한 압전 구조체를 이용하는 디스플레이 장치가 제공될 수 있다.

발명의 효과

- [0020] 본 발명의 실시예에 따르면, ABO_3 페로브스카이트 구조를 갖는 물질을 포함하는 페로브스카이트 구조층들 및 상기 페로브스카이트 구조층들 사이에 삽입된 금속 산화물(AO)을 포함하는 중간층(interlayer)을 포함하는 압전 구조체를 이용함으로써, 낮은 구동 압력에 대응하여 출력 광의 파장에 큰 변화가 유도되며, 고감도 고효율의 측정 결과를 얻을 수 있는 이점이 있다.
- [0021] 또한, 본 발명의 다른 실시예에 따르면, 전술한 이점을 갖는 압전 구조체의 제조 방법이 제공될 수 있다.
- [0022] 또한, 본 발명의 또 다른 실시예에 따르면, 전술한 이점을 갖는 압력 센서가 제공될 수 있다.
- [0023] 또한, 본 발명의 또 다른 실시예에 따르면, 전술한 이점을 갖는 디스플레이 장치가 제공될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0025] 도 1a과 도 1b는 본 발명의 실시예에 따른 압전 구조체의 사시도이다.

도 2a는 본 발명의 실시예에 따른 ABO_3 페로브스카이트 구조를 보여주는 도면이고, 도 2b는 압전 구조체를 구성하는 ABO_3 페로브스카이트 구조층들과 상기 페로브스카이트 구조층들 사이에 삽입된 중간층(interlayer)의 3차원 구조를 보여주는 도면이다.

도 3a과 도 3b는 본 발명의 실시예에 따른 압전 구조체의 제조 방법을 설명하기 위한 도면이다.

도 4는 본 발명의 실시예에 따른 트랩 수에 따른 발광 강도를 보여주는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0026] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예를 상세히 설명하기로 한다.

[0027] 본 발명의 실시예들은 당해 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 본 발명을 더욱 완전하게 설명하기 위하여 제공되는 것이며, 하기 실시예는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다. 오히려, 이들 실시예는 본 개시를 더욱 충실하고 완전하게 하고, 당업자에게 본 발명의 사상을 완전하게 전달하기 위하여 제공되는 것이다.

[0028] 도면에서 동일 부호는 동일한 요소를 지칭한다. 또한, 본 명세서에서 사용된 바와 같이, 용어 "및/또는"은 해당 열거된 항목 중 어느 하나 및 하나 이상의 모든 조합을 포함한다.

[0029] 본 명세서에서 사용된 용어는 실시예를 설명하기 위하여 사용되며, 본 발명의 범위를 제한하기 위한 것이 아니다. 또한, 본 명세서에서 단수로 기재되어 있다 하더라도, 문맥상 단수를 분명히 지적하는 것이 아니라면, 복수의 형태를 포함할 수 있다. 또한, 본 명세서에서 사용되는 "포함한다(comprise)" 및/또는 "포함하는(comprising)"이란 용어는 언급한 형상들, 숫자, 단계, 동작, 부재, 요소 및/또는 이들 그룹의 존재를 특정하는 것이며, 다른 형상, 숫자, 동작, 부재, 요소 및/또는 그룹들의 존재 또는 부가를 배제하는 것이 아니다.

[0030] 본 명세서에서 기관 또는 다른 층 "상에(on)" 형성된 층에 대한 언급은 상기 기관 또는 다른 층의 바로 위에 형성된 층을 지칭하거나, 상기 기관 또는 다른 층 상에 형성된 중간 층 또는 중간 층들 상에 형성된 층을 지칭할 수도 있다. 또한, 당해 기술 분야에서 숙련된 자들에게 있어서, 다른 형상에 "인접하여(adjacent)" 배치된 구조 또는 형상은 상기 인접하는 형상에 중첩되거나 하부에 배치되는 부분을 가질 수도 있다.

[0031] 본 명세서에서, "아래로(below)", "위로(above)", "상부의(upper)", "하부의(lower)", "수평의(horizontal)" 또는 "수직의(vertical)"와 같은 상대적 용어들은, 도면들 상에 도시된 바와 같이, 일 구성 부재, 층 또는 영역들이 다른 구성 부재, 층 또는 영역과 갖는 관계를 기술하기 위하여 사용될 수 있다. 이들 용어들은 도면들에 표시된 방향뿐만 아니라 소자의 다른 방향들도 포괄하는 것임을 이해하여야 한다.

[0032] 이하에서, 본 발명의 실시예들은 본 발명의 이상적인 실시예들(및 중간 구조들)을 개략적으로 도시하는 단면도들을 참조하여 설명될 것이다. 이들 도면들에 있어서, 예를 들면, 부재들의 크기와 형상은 설명의 편의와 명확성을 위하여 과장될 수 있으며, 실제 구현 시, 도시된 형상의 변형들이 예상될 수 있다. 따라서, 본 발명의 실시예는 본 명세서에 도시된 영역의 특정 형상에 제한된 것으로 해석되어서는 아니 된다. 또한, 도면의 부재들의 참조 부호는 도면 전체에 걸쳐 동일한 부재를 지칭한다.

[0034] 도 1a과 도 1b는 본 발명의 실시예에 따른 압전 구조체의 사시도이다.

[0035] 도 1a과 도 1b를 참조하면, 압전 구조체(10)는 ABO_3 페로브스카이트 구조를 갖는 물질을 포함하는 페로브스카이트 구조층(PL)들 및 페로브스카이트 구조층(PL)들 사이에 삽입된 금속 산화물(A^*O)을 포함하는 중간층(interlayer)(IL)을 포함할 수 있다. A 또는 A^* 은 알칼리 토금속 원소, 알칼리 금속 원소, 란타넘족 원소, 전이후 금속 원소 중 하나이고, B는 전이 금속 원소이며, O는 산소 원소이다. 바람직하게, A 와 A^* 은 동일한 또는 서로 다른 알칼리 토금속 원소일 수 있다.

[0036] 상기 ABO_3 페로브스카이트 구조를 갖는 물질은, $BaTiO_3$, $SrTiO_3$, $CaTiO_3$, $PbTiO_3$, $LaTiO_3$, $PbZrO_3$ 및 $LiNbO_3$ 중 어느 하나를 포함할 수 있다. 그러나, 본 발명은 이들 물질에 제한되지 않는다. 바람직하게, 상기 ABO_3 페로브스카이트 구조를 갖는 물질은, $BaTiO_3$, $SrTiO_3$ 및 $CaTiO_3$ 중 적어도 하나일 수 있다.

[0037] 구현에 있어서, 페로브스카이트 구조층(PL)들은 서로 동일한 ABO_3 페로브스카이트 구조를 갖는 물질이거나 서로

다른 ABO_3 페로브스카이트 구조를 갖는 물질들이 교대로 배치될 수 있다.

- [0038] 중간층(IL)을 구성하는 상기 금속 산화물은 알칼리 토금속 산화물일 수 있다. 상기 알칼리 토금속 산화물은 MgO , CaO , SrO , BaO , BeO 및 RaO 중 어느 하나를 포함할 수 있다. 그러나, 본 발명은 이들 물질에 제한되지 않는다. 바람직하게, 상기 알칼리 토금속 산화물은 MgO , CaO , SrO , BaO 중 적어도 하나일 수 있다. 페로브스카이트 구조층(PL)들과 마찬가지로, 구현에 있어서, 중간층(IL)들은 서로 동일한 알칼리 토금속 산화물들이거나 서로 다른 알칼리 토금속 산화물들이 교대로 배치될 수 있다.
- [0039] 중간층(IL)은 1 옹스트롬(\AA) 내지 10 옹스트롬(\AA) 두께 범위를 가질 수 있다. 1 옹스트롬(\AA) 이하에서는 격자층이 생성되기 어려워 압력 구조체의 임계 작동압력 조절이 불가능하며, 10 옹스트롬(\AA) 이상에서는 압력 구조체의 압력 전계(piezoelectric-field) 형성이 미미하여 저압 발광 구현이 어려울 수 있다.
- [0040] 일 실시예에서, 페로브스카이트 구조층(PL)과 중간층(IL)은 2 회 이상 교번 적층될 수 있다. 바람직하게, 압력 구조체(10)를 압력 발광 소자 또는 디스플레이로 이용하기 위해서, 페로브스카이트 구조층(PL)과 중간층(IL)은 1 내지 10000 회 이상 교번 적층될 수 있다.
- [0041] 이러한, 페로브스카이트 구조층(PL) 사이의 중간층(IL) 삽입을 통해 유도된 구조의 불일치를 통해 국부적 압전위(piezo-potential)를 최대화하여 압전 필드를 증가시키고 이에 따라 낮은 구동 압력과 보다 넓은 파장의 변화를 유도할 수 있다.
- [0042] 본 발명의 실시예에서, 압전 구조체(10)의 발광 세기 및 구동 압력은 중간층(IL)의 개수 및 두께에 의해 조절될 수 있다. 예컨대, 중간층(IL)과 페로브스카이트 구조층(PL) 계면의 개수가 증가할수록 계면사이의 격자 불일치를 통해 압전발광에서 전자 및 홀의 트랩으로 작용하는 격자 결함의 수가 증가하고 이에 따라 국부적 압전위를 증가시켜, 낮은 압력에서 발광이 일어나게 할 수 있다.
- [0043] 일 실시예에서, 선택적으로, 페로브스카이트 구조층(PL) 또는 중간층(IL)은 적어도 하나 이상의 도펀트(D)를 포함할 수 있다.
- [0044] 도 1a를 참조하면, 적어도 하나 이상의 도펀트(D)가 각각의 중간층(IL) 내에 포함되며, 도 1b를 참조하면, 적어도 하나 이상의 도펀트(D)가 각각의 페로브스카이트 구조층(PL) 내에 포함될 수 있다. 도펀트(D)는 희토류 원소, 전이 금속 원소, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 예컨대, 상기 희토류 원소는 사마륨(Sm), 유클로프(Eu), 가돌리늄(Gd), 이터븀(Yb), 프라세오디뮴(Pr), 툴륨(Tm) 및 어븀(Er) 중 적어도 하나를 포함하고, 상기 전이 금속은 망간(Mn), 구리(Cu), 나이오븀(Nb) 및 코발트(Co)를 포함할 수 있다. 그러나, 본 발명은 이들 원소에 제한되지 않는다.
- [0045] 이러한 도펀트(D)의 추가로 페로브스카이트 구조층(PL)에 형성된 트랩 사이트(trap site)이 형성되어, 발광이 일어나는 밴드 갭을 조절할 수 있다. 이는 압전 구조체(10)의 발광 색상 및 발광 세기는 페로브스카이트 구조층(PL)에 형성된 트랩 사이트(trap site)에 의해 조절될 수 있는 것을 의미한다.
- [0047] 도 2a는 본 발명의 실시예에 따른 ABO_3 페로브스카이트 구조를 보여주는 도면이고, 도 2b는 압전 구조체를 구성하는 ABO_3 페로브스카이트 구조층들과 상기 페로브스카이트 구조층들 사이에 삽입된 중간층(interlayer)의 3차원 구조를 보여주는 도면이다.
- [0048] 도 2a는 참조하면, ABO_3 페로브스카이트 구조는 단순입방구조를 가질 수 있으며, ABO_3 페로브스카이트 구조의 단위 레벨은 체심에서 하나의 B 이온이 배치되고 면심에 6개의 산소(O) 이온들을 갖는 입방체의 모퉁이에 8개의 A 이온들이 채워질 수 있다. 여기서, ABO_3 페로브스카이트 구조층(PL)은 AO 층과 BO₂ 층으로 분리될 수 있다.
- [0049] 도 2b를 참조하면, 후술할 압전 구조체의 제조 방법에 의해, 제 1 ABO_3 페로브스카이트 구조층(PL)과 제 2 ABO_3 페로브스카이트 구조층(PL) 사이에 A^{*}O를 포함하는 중간층(IL)이 형성 또는 배치될 수 있다. 도 2b에서는 하나의 중간층(IL) 삽입을 예를 들어 설명하였지만, 중간층(IL)의 삽입 개수 또는 두께는 압전 구조체(10)에 요구되는 구동전압과 발광 파장의 변화를 고려하여 결정될 수 있다.
- [0050] 압전 구조체(10)는 하기 <화학식 1>과 같이 일반화할 수 있다.
- [0051] [화학식 1]

- [0052] $(AA^*)_{n+1}B_nO_{3n+1}:D$
- [0053] 여기서, A와 A^{*}는 동일 또는 서로 다른 알칼리 토금속 원소, 알칼리 금속 원소, 란타넘족 원소, 전이후 금속 원소 중 하나이고, B는 전이 금속 원소이며, O는 산소 원소이고, D은 도펀트이며, n은 1 내지 10000 범위의 정수이다.
- [0055] 압전 구조체(10)의 동작을 살펴보면, 외부 압력에 의한 구조 변형으로 ABO₃ 페로브스카이트 구조 내 유도된 비대칭에 의한 압전 전계(piezoelectric-field)가 생성되며, 다음 압전 전계(piezoelectric-field)에 의한 밴드 굽힘의 결과로 전자 트랩에 있던 전자가 전도대로의 이동하게 된다. 이후 전자-정공 재조합에 의한 비 방사성 에너지 방출이 일어날 수 있다.
- [0056] 전술한 바와 같이, 본 발명에서는 ABO₃ 페로브스카이트 구조층(PL)들 사이에 중간층(IL)인 금속 산화물(A^{*}O층)을 삽입함으로써, $(AA^*)_{n+1}B_nO_{3n+1}$ 구조를 형성하여 원자 크기 차이에 의한 국부적 구조의 변화를 유도할 수 있다. 이와 같은 구조의 변화는 구조 왜곡을 초래하고, 유도된 구조 왜곡을 통해 격자 결함의 수는 증가할 수 있다. 이는 압전발광에서 전자 및 홀의 트랩으로 작용하여 압력 상수(piezo-constant)를 높이는 중요한 인자가 된다. 또한, 삽입되는 A^{*}O 중간층과 페로브스카이트 구조층(PL)의 비율을 조절하여 발광의 세기를 조절하고 임계 작동 압력을 조절할 수 있다.
- [0057] 또한, Pr³⁺, Tm³⁺, Er³⁺와 같은 희토류(rare earth) 원소를 도펀트로 사용하여 ABO₃ 페로브스카이트 구조층(PL) 내의 트랩 사이트(trap site)를 형성하여 발광이 일어나는 밴드 갭(band-gap)을 조절할 수 있다. 이를 통해 발광 색상과 발광 강도(intensity)를 조절하여 색상 가변성을 갖는 효율적인 압전발광 소자(센서 또는 디스플레이)로 활용할 수 있다.
- [0058] 중간층 삽입과 도펀트 추가를 통하여 구동전압이 낮고 발광 파장의 변화를 유도할 수 있는 기존 소자와는 다른 고감도 고효율의 소자를 제공할 수 있다.
- [0060] 도 3a과 도 3b는 본 발명의 실시예에 따른 압전 구조체의 제조 방법을 설명하기 위한 도면이다.
- [0061] 도 3a과 도 3b를 참조하면, ABO₃ 페로브스카이트 구조를 갖는 물질을 포함하는 페로브스카이트 구조층을 형성하는 단계; 및 상기 페로브스카이트 구조층 상에 금속 산화물(A^{*}O)을 포함하는 중간층(interlayer)을 형성하는 단계를 포함하며, 상기 페로브스카이트 구조층들 사이에 상기 중간층(interlayer)이 삽입되도록, 상기 페로브스카이트 구조층을 형성하는 단계와 상기 중간층(interlayer)을 형성하는 단계가 반복 수행되는 압전 구조체의 제조 방법이 제공될 수 있다. A와 A^{*}는 알칼리 토금속 원소, 알칼리 금속 원소, 란타넘족 원소, 전이후 금속 원소 중 하나이고, B는 전이 금속 원소이며, O는 산소 원소이다.
- [0062] 일 실시예에서, A 또는 A^{*} 원소를 포함하는 소스, B 원소를 포함하는 소스는
- [0063] 산소(O)를 포함하는 소스는 기정의된 순서에 의해 공급될 수 있다. 예컨대, 원소-O 원소-B 원소-O 원소-A^{*} 원소-A 원소-O 원소-B 원소-O 원소 순서로 공급될 수 있다.
- [0064] 일 실시예에서, ABO₃ 페로브스카이트 구조를 갖는 물질을 포함하는 페로브스카이트 구조층을 형성하는 단계는 P1 공정에 A^{*}O 층을 형성하는 단계와 P2 공정에 상기 A^{*}O 층 상에 B^{*}O₂ 층을 형성하는 단계를 포함할 수 있다. P1 공정에서는 A 원소와 O 원소를 공급하여 A^{*}O 층을 형성하고, P2 공정에서는 B 원소와 O 원소를 공급하여 B^{*}O₂ 층을 형성함으로써, 제 1 ABO₃ 페로브스카이트 구조층이 형성될 수 있다. 상기 페로브스카이트 구조층 상에 금속 산화물(A^{*}O)을 포함하는 중간층(interlayer)을 형성하는 단계는 P3 공정에서 A^{*} 원소와 O 원소를 공급하여, 페로브스카이트 구조층 상에 A^{*}O 층을 형성할 수 있다. P4 공정과 P5 공정은 P1 공정과 P2 공정과 동일한 공정으로서, P3 공정에서 형성된 A^{*}O 층 상에 제 2 ABO₃ 페로브스카이트 구조층이 형성될 수 있다.
- [0065] 상기 페로브스카이트 구조층을 형성하는 단계와 상기 중간층(interlayer)을 형성하는 단계는 물리적기상증착법(PVD), 화학기상증착(CVD), 원자층증착(ALD), 분자빔 에피택시(Molecular Beam Epitax: MBE) 또는 펄스레이저

증착법(Pulsed Laser Deposition; PLD)에 의해 수행될 수 있다. 바람직하게, 상기 페로브스카이트 구조층 및 상기 중간층(interlayer)을 형성하는 단계는 원자층증착(ALD), 분자빔 에피택시(Molecular Beam Epitax: MBE) 또는 펄스레이저증착법(Pulsed Laser Deposition; PLD) 중 어느 하나로 수행될 수 있다.

[0066] 상기 ABO_3 페로브스카이트 구조를 갖는 물질은, $BaTiO_3$, $SrTiO_3$, $CaTiO_3$, $PbTiO_3$, $LaTiO_3$, $PbZrO_3$ 및 $LiNbO_3$ 중 어느 하나를 포함할 수 있다. 그러나, 본 발명은 이들 물질에 제한되지 않는다. 바람직하게, 상기 ABO_3 페로브스카이트 구조를 갖는 물질은, $BaTiO_3$, $SrTiO_3$ 및 $CaTiO_3$ 중 적어도 하나일 수 있다. 상기 중간층을 구성하는 상기 금속 산화물은 알칼리 토금속 산화물일 수 있다. 상기 알칼리 토금속 산화물은 MgO , CaO , SrO , BaO , BeO 및 RaO 중 어느 하나를 포함할 수 있다. 그러나, 본 발명은 이들 물질에 제한되지 않는다. 바람직하게, 상기 알칼리 토금속 산화물은 MgO , CaO , SrO , BaO 중 적어도 하나일 수 있다.

[0067] 본 발명의 실시예에서, 선택적으로, 상기 페로브스카이트 구조층 또는 상기 중간층 내에 도펀트를 형성하는 단계가 더 형성될 수 있다. 미도시하였지만, 상기 도펀트가 상기 페로브스카이트 구조층 내에 추가되는 경우에, 도펀트를 형성하는 단계는 P1 공정과 P2 공정 사이에 수행되거나 P2 공정 이후에 수행될 수 있다. 상기 도펀트가 상기 중간층 내에 추가되는 경우에, 도펀트를 형성하는 단계는 P3과 P4 공정 사이에 수행될 수 있다.

[0068] 상기 도펀트(D)는 희토류 원소 또는 전이 금속 원소를 포함할 수 있다. 예컨대, 상기 희토류 원소는 사마륨(Sm), 유로퓸(Eu), 가돌리늄(Gd), 이터븀(Yb), 프라세오디뮴(Pr), 톨륨(Tm) 및 어븀(Er) 중 적어도 하나를 포함하고, 상기 전이 금속은 망간(Mn)을 포함할 수 있다. 그러나, 본 발명은 이들 원소에 제한되지 않는다.

[0070] 도 4는 본 발명의 실시예에 따른 트랩 수에 따른 발광 강도를 보여주는 그래프이다.

[0071] 도 4를 참조하면, 전자 트랩의 개수가 증가할수록 전자-정공 재결합 경우의 수가 커져서 발광 강도 또는 발광 세기가 비례하여 커질 수 있다. 상기 전자 트랩의 수는 ABO_3 페로브스카이트 구조층들 사이에 삽입되는 중간층에 의해 유도되는 격자 결함에 의해 영향을 받을 수 있다.

[0073] 전술한 바와 같이, 압력 발광(piezoluminescence) 소자는 종래의 발광 소자와 달리 외부의 구동전압 없이 작동될 수 있는 특징 때문에 배터리를 필요로 하는 디스플레이를 대체할 수 있고, 마이크로, 나노 단위의 소자에 적용이 가능하며 유연 소자 적용에 적합하다. 이와 같이 조절 가능한 방출 파장을 가진 압력 발광 디스플레이는 인공 피부, 자체 구동 디스플레이 시스템과 같은 다양한 최신 응용 분야에서 고체 조명(SSL)을 대체할 수 있다. 또한, 압력 발광 소자는 광 에너지를 저장하며 기계적 자극에 의해 광을 방출할 수 있는 에너지 저장 물질로 사용될 수 있다.

[0074] 본 발명의 실시예에서는, 응력에 의해 유도된 물질 내부의 압전 전계(piezo-electric field)에 중간층(inter-layer) 삽입으로 국부적 구조 결함을 유도함으로써, 압전위(piezo-potential)를 최대화하여 낮은 구동 전압으로 실생활에 사용이 가능하다. 또한, 희토류 원소의 도핑을 통하여 발광 파장과 강도(intensity)를 조절함으로써, 고감도 소자에 적용이 가능하다.

[0076] 상기한 설명에서 많은 사항이 구체적으로 기재되어 있으나, 그들은 발명의 범위를 한정하는 것이라기보다, 구체적인 실시예의 예시로서 해석되어야 하며, 다양한 변형이 가능할 수 있다. 때문에 본 발명의 범위는 설명된 실시예에 의하여 정하여 질 것이 아니고 특허 청구범위에 기재된 기술적 사상에 의해 정하여져야 한다.

부호의 설명

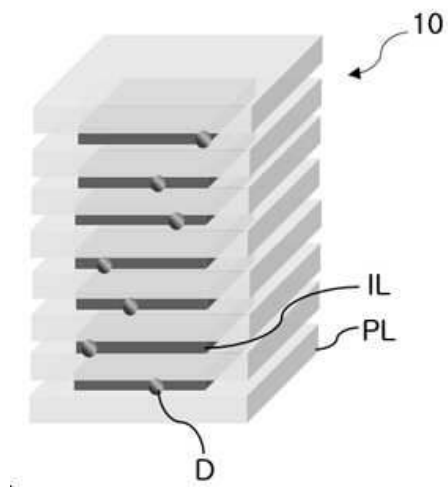
[0078] PL: 페로브스카이트 구조층

IL: 중간층

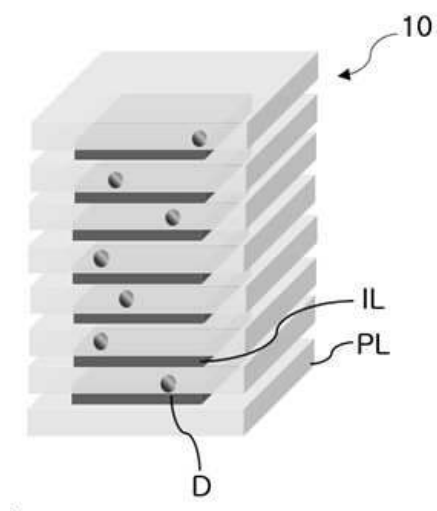
D: 도펀트

도면

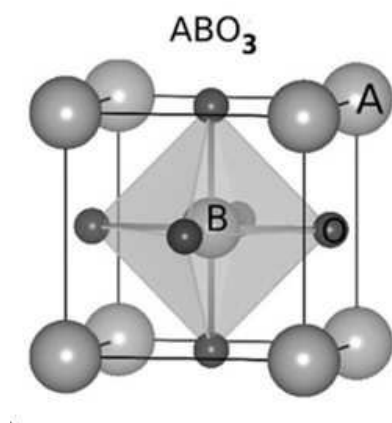
도면1a



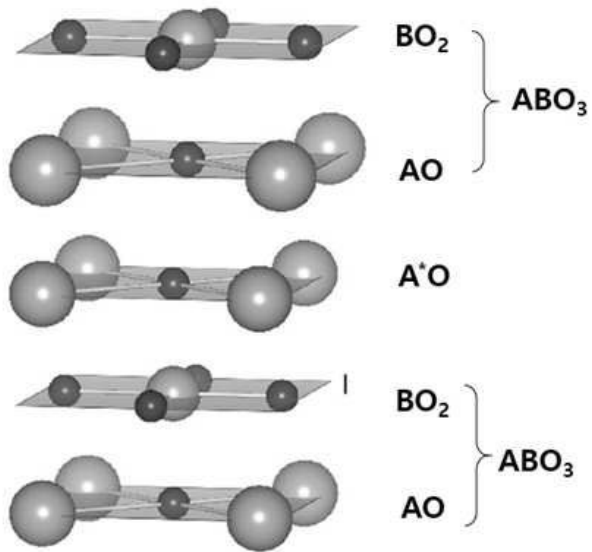
도면1b



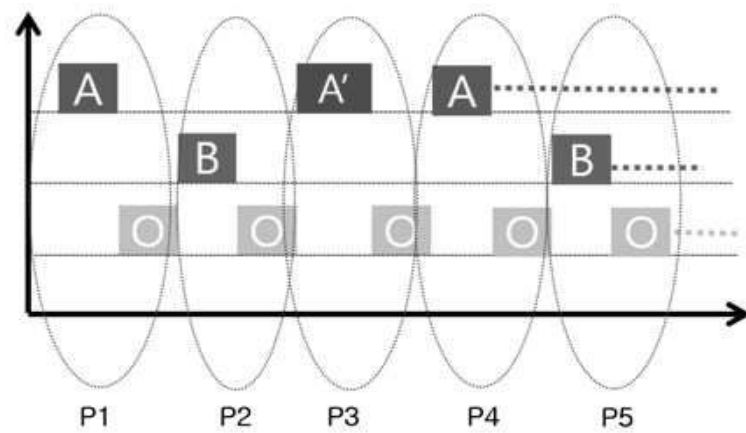
도면2a



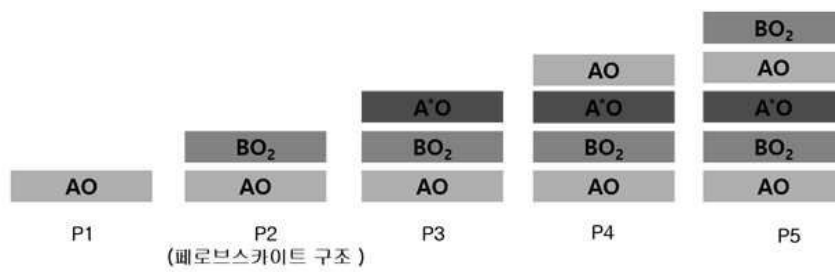
도면2b



도면3a



도면3b



도면4

