



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0037181
(43) 공개일자 2020년04월08일

- | | |
|---|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 41/187 (2006.01) H01L 41/047 (2006.01)
H01L 41/08 (2006.01) H01L 41/316 (2013.01)
H01L 41/43 (2013.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
H01L 41/187 (2013.01)
H01L 41/047 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2020-0038809(분할)
(22) 출원일자 2020년03월31일
심사청구일자 2020년03월31일
(62) 원출원 특허 10-2018-0093289
원출원일자 2018년08월09일
심사청구일자 2018년08월09일</p> | <p>(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)</p> <p>(72) 발명자
남산
서울특별시 강남구 도곡로 413, 1101호(대치동, 삼환 SO GOOD)
김종현
서울특별시 강동구 천중로 264, 1동 702호(길동, 신동아아파트)
(뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인
김연권</p> |
|---|---|

전체 청구항 수 : 총 3 항

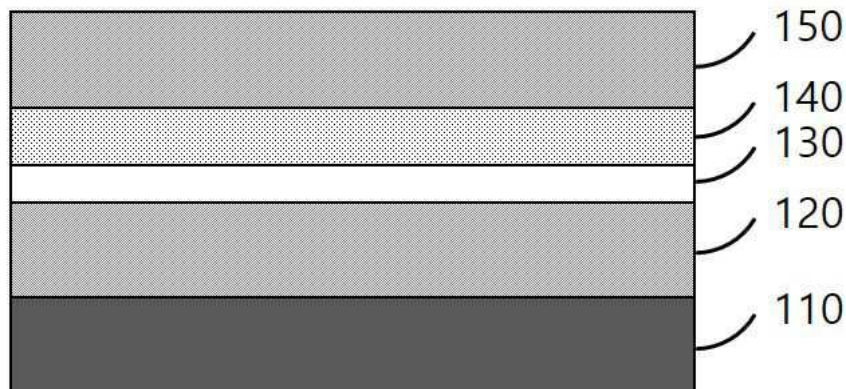
(54) 발명의 명칭 압전 박막의 제조 방법 및 압전 박막을 이용한 압전 센서

(57) 요약

본 발명은 압전 박막의 제조 방법 및 압전 박막을 이용한 압전 센서를 개시한다. 본 발명의 실시예에 따른 압전 센서는 기판; 상기 기판 상에 형성된 하부전극; 상기 하부전극 상에 형성된 이차원 페로브스카이트 나노시트 시드층; 상기 이차원 페로브스카이트 나노시트 시드층 상에 형성된 세라믹 압전 박막; 및 상기 세라믹 압전 박막 상에 형성된 상부전극을 포함하고, 상기 이차원 페로브스카이트 나노시트 시드층 및 상기 세라믹 압전 박막은 결정 구조를 갖는 것을 특징으로 한다.

대표도 - 도1

100



(52) CPC특허분류

H01L 41/081 (2013.01)

H01L 41/316 (2013.01)

H01L 41/43 (2013.01)

(72) 발명자

권상효

서울특별시 영등포구 도영로 16, A동 1113호(도림
동, 도림동 하나아파텔)

이용희

경기도 남양주시 도농로 34, 308동 1304호(다산동,
부영그린타운)

명세서

청구범위

청구항 1

기관;

상기 기관 상에 형성된 하부전극;

상기 하부전극 상에 형성된 이차원 페로브스카이트 나노시트 시드층;

상기 이차원 페로브스카이트 나노시트 시드층 상에 형성된 세라믹 압전 박막; 및

상기 세라믹 압전 박막 상에 형성된 상부전극

을 포함하고,

상기 이차원 페로브스카이트 나노시트 시드층 및 상기 세라믹 압전 박막은 결정 구조를 가지며,

상기 기관은 실리콘 기관 또는 폴리이미드 기관이며,

상기 세라믹 압전 박막은 [001] 방향으로 결정배향된 것이며,

상기 이차원 페로브스카이트 나노시트 시드층은 $\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ 이며,

상기 세라믹 압전 박막은 $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ 이며,

압전변형상수가 50 내지 140 pC/N이며,

주파수 100 내지 1000 kHz에서 유전상수가 90 내지 320인 것을 특징으로 하는 압전 센서.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 이차원 페로브스카이트 나노시트 시드층과 상기 세라믹 압전 박막의 격자 변수(Lattice Parameter) 차이는 0% 내지 20% 인 것을 특징으로 하는 압전 센서.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 하부전극 및 상부전극의 물질은 백금(Pt), 금(Au), 팔라듐(Pd), 구리(Cu), 니켈(Ni), 크롬(Cr), 몰리브덴(Mo), 알루미늄(Al), 전도성 카본 테이프 및 투명 전도성 산화물로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나인 것을 특징으로 하는 압전 센서.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 압전 박막의 제조 방법 및 이를 이용한 압전 센서에 관한 것으로, 보다 상세하게는 특정 결정 방향으로 배향된 압전 박막 제조 방법 및 제조된 압전 박막을 이용한 압전 센서에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 압전체는 그에 가해지는 전기적 에너지와 기계적 에너지를 상호 변환할 수 있는 특성을 가진 물질로서, 초음파 기기, 영상기기, 음향기기, 센서, 통신기기 등에 광범위하게 적용되고 있고, 각 분야의 필수 부품인 압전 변압

기, 초음파 진동자, 전기기계 초음파 트랜스듀서(transducer), 초음파 모터, 액츄에이터(Actuator), 초음파 발생기, 햅틱 소자, 진동 센서, 에너지 하베스터 등의 재료로 널리 이용되고 있다.

- [0003] 특히 디스플레이 패널에 압전체를 적용하게 되면 압력센서, 햅틱, 에너지 하베스터, 스피커 등 다양한 기능으로 응용될 수 있다. 소형화와 고효율의 디스플레이 패널 적용을 위해 기존 압전체를 박막으로 응용하게 됨에 따라 $Pb(Zr,Ti)O_3$ (이하; PZT) 계열 및 ZnO 의 압전체 재료 조성에 대한 다양한 공정 기술이 연구되고 있다.
- [0004] 기존의 대다수 압전 박막은 섭씨 500도 이상의 고온에서의 박막 증착 공정이나 고온의 후열처리 공정을 통해 얻어진다.
- [0005] 이러한 고온 공정에서, 압전 박막의 고유한 구조(예컨대, $(Ba,Sr)TiO_3$ 나 $(Na_xK_{1-x})NbO_3$ 의 경우 페로브스카이트 구조(perovskite structure))가 형성될 수 있다. 상기 압전 박막이 각각의 결정 구조를 가짐에 따라 상대적으로 높은 압전체 변형 상수를 가질 수 있다.
- [0006] 하지만, 이러한 높은 열처리 및 증착 온도 때문에 플렉시블 소자나 투명 소자 디스플레이 패널 등 특정 응용분야에 적용하기에는 어려움이 따른다.
- [0007] 한편으로, 압전 박막이 상온과 같은 저온에서 증착이 되는 경우에는 열적 에너지가 부족하여 원자 및 이온들의 확산에 의한 결정화가 어려워지게 됨에 따라 대부분 비정질 구조를 가지게 된다.
- [0008] 이러한 압전 박막은 상대적으로 낮은 압전체 특성을 가지기 때문에 디스플레이 패널이나 각종 압전체 소자에 적용을 기대하기 어렵다.
- [0009] 이를 해결하기 위해 고온에서 제작된 박막을 고분자 기판 등에 다양한 전이 공정이 연구되어 왔지만, 전이 공정 중 막의 손상으로 인한 압전 박막의 특성 감소 및 복잡한 공정으로 인하여 그 적용에 한계가 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0010] (특허문헌 0001) 일본등록특허 제6249669호, "압전 재료, 압전 소자 및 전자기기"
- (특허문헌 0002) 한국등록특허 제10-1738983호, "압전 세라믹 소결체, 압전 세라믹 소결체의 제조 방법 및 전자기기"
- (특허문헌 0003) 한국등록특허 제10-1635939호, "비스무스계 무연 압전 세라믹스 및 이를 포함하는 액추에이터"

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0011] 본 발명은 저온 공정을 통한 특정 결정 방향으로 배향된 압전 박막의 제조 방법 및 제조된 압전 박막을 이용한 압전 센서를 제공한다.

과제의 해결 수단

- [0012] 본 발명의 일 실시예에 따른 압전 센서는, 기판; 상기 기판 상에 형성된 하부전극; 상기 하부전극 상에 형성된 이차원 페로브스카이트 나노시트 시드층; 상기 이차원 페로브스카이트 나노시트 시드층 상에 형성된 세라믹 압전 박막; 및 상기 세라믹 압전 박막 상에 형성된 상부전극을 포함하고, 상기 이차원 페로브스카이트 나노시트 시드층 및 상기 세라믹 압전 박막은 결정 구조를 갖는다.
- [0013] 본 발명의 일 실시예에 따른 압전 센서에서, 상기 이차원 페로브스카이트 나노시트 시드층과 상기 세라믹 압전 박막의 격자 변수(Lattice Parameter) 차이는 0% 내지 20% 일 수 있다.
- [0014] 본 발명의 일 실시예에 따른 압전 센서에서, 상기 하부전극 및 상부전극의 물질은 백금(Pt), 금(Au), 팔라듐(Pd), 구리(Cu), 니켈(Ni), 크롬(Cr), 몰리브덴(Mo), 알루미늄(Al), 전도성 탄소 테이프 및 투명 전도성 산화물로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나일 수 있다.
- [0015] 본 발명의 다른 실시예에 따른 압전 박막의 제조 방법은, 기판 상에 이차원 페로브스카이트 나노시트 시드층을

형성하는 단계; 및 상기 이차원 페로브스카이트 나노시트 시드층 상에 세라믹 압전 박막을 형성하는 단계;를 포함하고, 상기 이차원 페로브스카이트 나노시트 시드층 및 상기 세라믹 압전 박막은 결정 구조를 갖는다.

- [0016] 본 발명의 다른 실시예에 따른 압전 박막의 제조 방법에서, 상기 이차원 페로브스카이트 나노시트 시드층과 상기 세라믹 압전 박막의 격자 변수(Lattice Parameter) 차이는 0% 내지 20%일 수 있다.
- [0017] 본 발명의 다른 실시예에 따른 압전 박막의 제조 방법에서, 상기 이차원 페로브스카이트 나노시트 시드층을 형성하는 단계는, 상기 기판 상에 이차원 페로브스카이트 나노시트 콜로이드를 이용한 랭뮤어-블로젯(Langmuir-Blodgett) 공정을 통해 상기 이차원 페로브스카이트 나노시트 시드층을 형성할 수 있다.
- [0018] 본 발명의 다른 실시예에 따른 압전 박막의 제조 방법에서, 상기 세라믹 압전 박막을 형성하는 단계는, 이차원 페로브스카이트 나노시트 시드층 상에 세라믹 타겟을 이용한 물리적 기상 증착(Physical vapor deposition, PVD) 공정을 통해 세라믹 압전 박막을 형성할 수 있다.
- [0019] 본 발명의 다른 실시예에 따른 압전 박막의 제조 방법에서, 상기 세라믹 타겟은 $(\text{Na}_x\text{K}_y\text{Li}_{1-x-y})(\text{Nb}_z\text{Sb}_{1-z})\text{O}_3$ 의 조성을 갖는 물질을 포함할 수 있고, 이때, 상기 x는 $0 < x < 1$, 상기 y는 $0 < y < 1$, 상기 $x+y$ 는 $0 < x+y = 1$, 상기 z는 $0 < z < 1$ 이다.
- [0020] 본 발명의 다른 실시예에 따른 압전 박막의 제조 방법에서, 상기 세라믹 압전 박막을 형성하는 물리적 기상 증착 공정은 200℃ 내지 600℃의 온도 조건에서 진행될 수 있다.
- [0021] 본 발명의 다른 실시예에 따른 압전 박막의 제조 방법에서, 상기 이차원 페로브스카이트 나노시트 시드층의 물질은 TiO_2 , $\text{Ti}_{0.9}\text{O}_2$, $\text{Ti}_{0.87}\text{O}_2$, Ti_3O_7 , Ti_4O_9 , Ti_5O_{11} , MnO_2 , Mn_3O_7 , Nb_3O_8 , Nb_6O_{17} , LaNb_2O_7 , $\text{La}_{0.90}\text{Eu}_{0.05}\text{Nb}_2\text{O}_7$, $\text{Eu}_{0.56}\text{Ta}_2\text{O}_7$, SrTa_2O_7 , $\text{Bi}_2\text{SrTa}_2\text{O}_9$, $\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$, $\text{Sr}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$, $\text{NaCaTa}_3\text{O}_{10}$, $\text{CaLaNb}_2\text{TiO}_{10}$, $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{NbO}_{10}$, $\text{Ba}_5\text{Ta}_4\text{O}_{15}$, W_2O_7 , $\text{RuO}_{2.1}$, $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{36}$, TaO_3 , TiNbO_5 , Ti_2NbO_7 , 및 TiTaO_5 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 어느 하나일 수 있다.
- [0022] 본 발명의 다른 실시예에 따른 압전 박막의 제조 방법에서, 상기 기판의 물질은 폴리이미드, 폴리카보네이트, 실리콘 및 유리 기판 중 선택되는 적어도 어느 하나일 수 있다.
- [0023] 본 발명의 또다른 실시예에 따른 압전 박막은, 상기 압전 박막의 제조 방법을 통해 제조될 수 있다.

발명의 효과

- [0024] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 전이 온도가 낮은 기판 상에 저온 공정을 통해 높은 압전 특성을 갖는 특정 방향으로 배향된 페로브스카이트 결정 구조의 압전 박막 제조 방법을 제공할 수 있다.
- [0025] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 증착 공정 및 열처리 공정 중 페로브스카이트 원소의 휘발이 일어나지 않는 페로브스카이트 결정 구조의 압전 박막 제조 방법을 제공할 수 있다.
- [0026] 본 발명의 다른 실시예에 따르면, 플렉서블 소자나 투명 소자의 디스플레이 패널 등에 적용할 수 있는 플렉서블한 압전 센서를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0027] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 압전 센서를 도시한 단면도이다.
- 도 2는 본 발명의 다른 실시예에 따른 압전 박막 제조 방법의 흐름도를 도시한 것이다.
- 도 3은 본 발명의 실시예 1 내지 실시예 4, 비교예 1 및 비교예 2에 따른 NKN 압전체 박막의 결정구조를 분석하기 위하여 엑스선 회절(X-ray diffraction, XRD)을 측정한 그래프를 도시한 것이다.
- 도 4는 본 발명의 실시예 5, 실시예 6, 비교예 3 및 비교예 4에 따른 NKN 압전체 박막의 결정구조를 분석하기 위하여 엑스선 회절을 측정한 그래프를 도시한 것이다.
- 도 5는 본 발명의 실시예 1, 실시예 3 및 실시예 4와, 본 발명의 비교예 1의 공정 조건으로 제조된 NKN 압전체 박막의 압전변형상수(d_{33})을 압전 현미경(Piezoelectric Force Microscopy, PFM)으로 측정한 데이터를 도시한 그래프이다.
- 도 6은 본 발명의 실시예 1 및 실시예 3의 공정 조건으로 제조된 NKN 압전체 박막의 유전 상수 및 유전 손실을

나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0028] 이하 첨부 도면들 및 첨부 도면들에 기재된 내용들을 참조하여 본 발명의 실시예를 상세하게 설명하지만, 본 발명이 실시예에 의해 제한되거나 한정되는 것은 아니다.
- [0029] 본 명세서에서 사용된 용어는 실시예들을 설명하기 위한 것이며 본 발명을 제한하고자 하는 것은 아니다. 본 명세서에서, 단수형은 문구에서 특별히 언급하지 않는 한 복수형도 포함한다. 명세서에서 사용되는 "포함한다(comprises)" 및/또는 "포함하는(comprising)"은 언급된 구성요소, 단계, 동작 및/또는 소자는 하나 이상의 다른 구성요소, 단계, 동작 및/또는 소자의 존재 또는 추가를 배제하지 않는다.
- [0030] 본 명세서에서 사용되는 "실시예", "예", "측면", "예시" 등은 기술된 임의의 양상(aspect) 또는 설계가 다른 양상 또는 설계들보다 양호하다거나, 이점이 있는 것으로 해석되어야 하는 것은 아니다.
- [0031] 또한, '또는'이라는 용어는 배타적 논리합 'exclusive or'이기보다는 포함적인 논리합 'inclusive or'를 의미한다. 즉, 달리 언급되지 않는 한 또는 문맥으로부터 명확하지 않는 한, 'x가 a 또는 b를 이용한다'라는 표현은 포함적인 자연 순열들(natural inclusive permutations) 중 어느 하나를 의미한다.
- [0032] 또한, 본 명세서 및 청구항들에서 사용되는 단수 표현("a" 또는 "an")은, 달리 언급하지 않는 한 또는 단수 형태에 관한 것이라고 문맥으로부터 명확하지 않는 한, 일반적으로 "하나 이상"을 의미하는 것으로 해석되어야 한다.
- [0033] 아래 설명에서 사용되는 용어는, 연관되는 기술 분야에서 일반적이고 보편적인 것으로 선택되었으나, 기술의 발달 및/또는 변화, 관례, 기술자의 선호 등에 따라 다른 용어가 있을 수 있다. 따라서, 아래 설명에서 사용되는 용어는 기술적 사상을 한정하는 것으로 이해되어서는 안 되며, 실시예들을 설명하기 위한 예시적 용어로 이해되어야 한다.
- [0034] 또한, 특정한 경우는 출원인이 임의로 선정한 용어도 있으며, 이 경우 해당되는 설명 부분에서 상세한 그 의미를 기재할 것이다. 따라서 아래 설명에서 사용되는 용어는 단순한 용어의 명칭이 아닌 그 용어가 가지는 의미와 명세서 전반에 걸친 내용을 토대로 이해되어야 한다.
- [0035] 한편, 제1, 제2 등의 용어는 다양한 구성 요소들을 설명하는데 사용될 수 있지만, 구성 요소들은 용어들에 의하여 한정되지 않는다. 용어들은 하나의 구성 요소를 다른 구성 요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다.
- [0036] 또한, 막, 층, 영역, 구성 요청 등의 부분이 다른 부분 "위에" 또는 "상에" 있다고 할 때, 다른 부분의 바로 위에 있는 경우뿐만 아니라, 그 중간에 다른 막, 층, 영역, 구성 요소 등이 개재되어 있는 경우도 포함한다.
- [0037] 다른 정의가 없다면, 본 명세서에서 사용되는 모든 용어(기술 및 과학적 용어를 포함)는 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 공통적으로 이해될 수 있는 의미로 사용될 수 있을 것이다. 또 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 용어들은 명백하게 특별히 정의되어 있지 않는 한 이상적으로 또는 과도하게 해석되지 않는다.
- [0038] 한편, 본 발명을 설명함에 있어서, 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는, 그 상세한 설명을 생략할 것이다. 그리고, 본 명세서에서 사용되는 용어(terminology)들은 본 발명의 실시예를 적절히 표현하기 위해 사용된 용어들로서, 이는 사용자, 운용자의 의도 또는 본 발명이 속하는 분야의 관례 등에 따라 달라질 수 있다. 따라서, 본 용어들에 대한 정의는 본 명세서 전반에 걸친 내용을 토대로 내려져야 할 것이다.
- [0039] 이하, 본 발명의 실시예를 첨부된 도면을 참조하여 상세하게 설명한다.
- [0041] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 압전 센서를 도시한 단면도이다.
- [0042] 도 1을 참조하면 본 발명의 일 실시예에 따른 압전 센서(100)는 기관(110), 기관 상부에 형성된 하부전극(120), 하부전극(120) 상에 형성된 이차원 페로브스카이트 나노시트 시드층(130), 이차원 페로브스카이트 나노시트 시드층(130) 상에 형성된 세라믹 압전 박막(140) 및 세라믹 압전 박막(140) 상에 형성된 상부전극을 포함한다.
- [0043] 기관(110)은 실리콘 기관 및 유리 기관 등의 리지드(rigid)한 기관일 수 있다.

- [0044] 또한, 기관(110)은 폴리이미드 기관, 폴리카보네이트 기관 등과 같은 고분자 기관일 수 있다. 상기 고분자 기관은 플렉서블(flexible)한 기관일 수 있다. 상기와 같은 고분자 기관을 이용할 경우, 플렉서블한 소자를 형성할 수 있다.
- [0045] 종래의 압전 박막 제조 공정 중 특정 결정방향으로 배향 된 압전 박막을 제조하기 위해서는 600℃ 이상의 높은 열처리 온도 및 증착 온도 조건을 필요로 하므로, 폴리이미드 기관, 폴리카보네이트 기관 등과 같은 고분자 기관 상에 압전 박막을 형성하는데 어려움이 있었다.
- [0046] 이는 공정 온도가 기관을 구성하는 물질의 전이 온도보다 높을 경우, 열처리 및 증착 공정을 진행할 수 없기 때문이다.
- [0047] 하지만, 본 발명의 일 실시예에 따른 압전 센서(100)는 압전 박막 제조시의 온도 조건이 기존의 압전 박막 제조 공정의 온도 조건과 대비하여 상대적으로 낮기 때문에 폴리이미드 기관, 폴리카보네이트 기관 등과 같은 고분자 기관 상에도 특정 결정방향으로 배향 된 압전 박막의 제조가 가능하다.
- [0048] 하부전극(120)은 기관(110) 상에 형성되고, 하부전극(120)의 물질로는 백금(Pt), 금(Au), 팔라듐(Pd), 구리(Cu), 니켈(Ni), 크롬(Cr), 몰리브덴(Mo), 알루미늄(Al), 전도성 카본 테이프 및 투명 전도성 산화물로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나일 수 있다.
- [0049] 이차원 페로브스카이트 나노시트 시드층(130)은 하부전극(120) 상에 형성될 수 있다. 이차원 페로브스카이트 나노시트 시드층(130)은 랭뮤어-블로젯(Langmuir-Blodgett) 공정, 레이어 바이 레이어(Layer by layer, LBL) 공정 및 전기영동(Electrophoresis) 공정 등을 통하여 특정 결정 배향을 갖도록 형성될 수 있다.
- [0050] 랭뮤어-블로젯 공정은 20℃ 내지 50℃의 낮은 온도 조건에서 나노시트의 형성이 가능하기 때문에, 폴리이미드 필름과 같이 온도 조건에 민감한 고분자 기관 위에도 직접 박막을 증착할 수 있는 장점이 있다.
- [0051] 이차원 페로브스카이트 나노시트 시드층(130)은 특정 결정 격자로 배향되어 형성될 수 있다.
- [0052] 특정 결정 격자로 배향된 이차원 페로브스카이트 나노시트 시드층(130)은 세라믹 압전 박막(140)의 결정 격자 배향에 영향을 준다.
- [0053] 이는, 층상구조의 물질의 특정 결정면을 가지는 층을 산처리 및 고분자 용매처리를 통하여 한층씩 떼어내어 제조한 나노시트 콜로이드를 이용하여 이차원 페로브스카이트 나노시트 시드층(130)을 형성하기 때문이다.
- [0054] 나노시트 콜로이드를 이용하여 이차원 페로브스카이트 나노시트 시드층(130)의 형성 공정은 후술할 도 2의 흐름도 및 실시예 1에서 보다 상세하게 설명하도록 한다.
- [0055] 세라믹 압전 박막(140)은 이차원 페로브스카이트 나노시트 시드층(130) 상에 형성된다.
- [0056] 세라믹 압전 박막(140)은 물리적 기상 증착 공정을 통해 형성될 수 있다.
- [0057] 상기 물리적 기상 증착 공정은 펄스 레이저 증착(Pulsed Laser Deposition, PLD) 공정 또는 스퍼터링(Sputtering) 공정을 포함할 수 있다.
- [0058] 물리적 기상 증착 공정을 통한 세라믹 압전 박막 형성은 200℃ 내지 600℃의 저온 조건에서 대면적으로 세라믹 압전 박막(140)을 형성할 수 있는 장점을 갖는다.
- [0059] 물리적 기상 증착 공정의 온도 조건 또한 전술한 바와 같이 기관의 전이 온도와 대비하여 낮은 온도 조건을 가지므로 폴리이미드 기관, 폴리카보네이트 기관 등과 같은 고분자 기관 상에 세라믹 압전 박막(140)을 제조할 수 있다.
- [0060] 이때, 이차원 페로브스카이트 나노시트 시드층(130)의 결정 격자와 세라믹 압전 박막(140)의 결정 격자간 격자변수(Lattice Parameter) 차이는 0% 내지 20%일 수 있다.
- [0061] 결정을 구성하는 원자 또는 이온의 규칙적인 격자 모양의 구조를 결정 격자라 하고, 이 때 재료에서 반복되는 규칙적인 공간 배열을 단위 격자라 하며, 단위 격자의 결정 축의 크기와 각도를 격자 변수라 한다.
- [0062] 즉, 이차원 페로브스카이트 나노시트 시드층(130)의 결정 격자와 세라믹 압전 박막(140)의 결정 격자는 동일하거나 작은 차이를 가질 수 있으며, 페로브스카이트 나노시트 시드층(130)의 결정 격자를 따라 세라믹 압전 박막(140)의 결정 격자 또한 정해진다는 것을 알 수 있다.
- [0063] 이차원 페로브스카이트 나노시트 시드층(130)의 결정 격자와 세라믹 압전 박막(140)의 결정 격자는 [001] 방향

으로 배향되어 있을 수 있으나 이에 한정되지 않고, 세라믹 압전 박막(140)의 물질에 따라 나노시트 시드층의 격자 구조와 가장 유사한 격자구조를 가지고 있는 박막 물질의 면의 방향, 즉 [110], [111] 방향 등으로 배향될 수 있다.

[0064] 이때, 결정 격자의 선택은 상술한 바와 같이 세라믹 압전 박막(140)의 결정 격자 크기와 비슷한 결정 격자 크기를 갖는 이차원 페로브스카이트 나노시트 시드층(130)의 물질을 선택하고, 상기 이차원 페로브스카이트 나노시트 시드층(130)을 먼저 형성한 후에 세라믹 압전 박막(140)을 형성함으로써 저온에서 원하는 결정 격자를 갖는 세라믹 압전 박막(140)을 형성할 수 있다.

[0065] 상부전극(150)은 세라믹 압전 박막(140) 상에 형성되고, 전술한 하부전극(120)의 물질과 동일한 물질로 형성될 수 있다.

[0067] 따라서, 본 발명의 일 실시예에 따른 압전 센서는, 전이 온도가 낮은 기관 상에 높은 압전 특성을 갖는 특정 방향으로 배향된 페로브스카이트 결정 구조의 압전 박막을 포함하며, 우수한 압전 박막의 우수한 압전 전하 상수는 센서의 민감도를 결정하는 g 상수에 비례하므로 우수한 특성을 보일 수 있다.

[0068] 또한 본 발명의 실시예에 따른 압전 박막은 증착 공정 및 열처리 공정 중 페로브스카이트 원소의 휘발이 일어나지 않아 우수한 특성을 가질 수 있다.

[0070] 도 2는 본 발명의 다른 실시예에 따른 압전 박막 제조 방법의 흐름도를 도시한 것이다.

[0071] 도 2를 참조하면, 본 발명의 다른 실시예에 따른 압전 박막의 제조 방법은 기관 상에 이차원 페로브스카이트 나노시트 시드층을 형성하는 단계(S210) 및 이차원 페로브스카이트 나노시트 시드층 상에 세라믹 압전 박막을 형성하는 단계(S220)를 포함한다.

[0073] 기관 상에 이차원 페로브스카이트 나노시트 시드층을 형성하는 단계(S210)는, 먼저 기관을 공정 챔버 내의 척 상에 기관을 장착한 후 기관 상에 이차원 페로브스카이트 나노시트 시드층을 형성한다.

[0074] 여기서 기관은 실리콘 기관 및 유리 기관 등의 리지드(rigid)한 기관일 수 있다.

[0075] 또한, 기관은 폴리이미드 기관, 폴리카보네이트 기관 등과 같은 고분자 기관일 수 있다. 상기 고분자 기관은 플렉서블(flexible)한 기관일 수 있다.

[0076] 상기 기관 상에 이차원 페로브스카이트 나노시트 시드층을 형성한다. 상기 이차원 페로브스카이트 나노시트 시드층의 물질은 TiO_2 , $\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2$, $\text{Ti}_{0.87}\text{O}_2$, Ti_3O_7 , Ti_4O_9 , Ti_5O_{11} , MnO_2 , Mn_3O_7 , Nb_3O_8 , Nb_6O_{17} , LaNb_2O_7 , $\text{La}_{0.90}\text{Eu}_{0.05}\text{Nb}_2\text{O}_7$, $\text{Eu}_{0.56}\text{Ta}_2\text{O}_7$, SrTa_2O_7 , $\text{Bi}_2\text{SrTa}_2\text{O}_9$, $\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$, $\text{Sr}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$, $\text{NaCaTa}_3\text{O}_{10}$, $\text{CaLaNb}_2\text{TiO}_{10}$, $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{NbO}_{10}$, $\text{Ba}_5\text{Ta}_4\text{O}_{15}$, W_2O_7 , $\text{RuO}_{2.1}$, $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{36}$, TaO_3 , TiNbO_5 , Ti_2NbO_7 , 및 TiTaO_5 중에서 선택될 수 있다.

[0077] 보다 바람직하게는, 상기 이차원 페로브스카이트 나노시트 시드층의 물질은 $\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ 및 $\text{Sr}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ 중 하나일 수 있다.

[0078] 상기 이차원 페로브스카이트 나노시트 시드층은 랭뮤어-블로젯(Langmuir-Blodgett) 공정, 레이어 바이 레이어(Layer by layer, LBL) 공정 및 전기영동(Electrophoresis) 공정을 통하여 형성될 수 있다.

[0079] 랭뮤어-블로젯 공정은 물질의 표면장력을 이용하여 기관에 물리적으로 원하는 물질을 증착시키는 방법이고, 균질한 대면적의 막을 상온에서 쉽게 만들 수 있는 공정이다.

[0080] 또한, 랭뮤어-블로젯 공정은 20°C 내지 50°C 의 낮은 온도 조건에서 나노시트의 형성이 가능하므로, 폴리이미드 필름과 같이 온도 조건에 민감한 고분자 기관 위에도 직접 박막을 증착할 수 있다는 장점이 있다.

[0081] 따라서, 고분자 기관 상에 압전 박막을 형성할 수 있게 되어 플렉서블 소자나 투명 소자의 디스플레이 패널 등 다양한 응용분야에 적용할 수 있다.

[0082] 더하여, 실리콘 기관 위에 물질을 증착 후 원하는 고분자 기관으로 옮기는 전이 공정 없이 나노시트를 형성할 수 있기 때문에 전이 공정을 통하여 발생하는 압전 박막의 손상 및 특성의 저하를 방지할 수 있으며, 공정 단순

화의 실현도 가능하다.

- [0083] 이차원 페로브스카이트 나노시트 시드층을 형성하는 단계(S210)는 보다 세부적으로 이차원 페로브스카이트 나노시트 콜로이드를 제작하는 단계와 이차원 페로브스카이트 나노시트 콜로이드를 이용한 이차원 페로브스카이트 나노시트 시드층 형성 단계로 구성된다.
- [0084] 이차원 페로브스카이트 나노시트 콜로이드를 제작하는 단계는 기판에 형성될 이차원 페로브스카이트 나노시트 물질을 콜로이드 상태로 형성하는 공정을 포함한다.
- [0085] 이차원 페로브스카이트 나노시트 시드층 형성 단계는 이차원 페로브스카이트 나노시트 콜로이드를 이용하여 랭뮤어-블로젯 공정을 통하여 기판 상에 이차원 페로브스카이트 나노시트 시드층을 형성하는 공정을 포함한다.
- [0087] 본 발명의 일 실시예에 따른 이차원 페로브스카이트 나노시트 시드층 상에 세라믹 압전 박막을 형성하는 단계(S220)는 먼저 나노시트가 형성된 기판을 물리적 기상 증착 공정(Physical vapor deposition, PVD) 챔버로 이동한다.
- [0088] 상기 물리적 기상 증착 공정은 펄스 레이저 증착(Pulsed Laser Deposition, PLD) 공정 또는 스퍼터링(Sputtering) 공정을 포함할 수 있다.
- [0089] 물리적 기상 증착 공정을 통한 세라믹 압전 박막 형성은 200℃ 내지 400℃의 저온 조건에서 대면적으로 세라믹 압전 박막을 형성할 수 있는 장점을 갖는다.
- [0090] 물리적 기상 증착 공정의 온도 조건 또한 전술한 이차원 페로브스카이트 나노시트 시드층 형성 단계의 온도 조건과 같이 기존의 압전 박막 제조 공정의 온도 조건에 대비하여 낮은 온도 조건을 가지므로 폴리이미드 기판, 폴리카보네이트 기판 등과 같은 고분자 기판 상에 본 발명의 일 실시예에 따른 특정 결정방향으로 배향된 압전 박막을 제조할 수 있다.
- [0091] 또한, 페로브스카이트 박막을 구성하는 원소 중 나트륨(Na) 및 칼륨(K)과 같은 알칼리 금속은 800℃ 이상의 고온에서 페로브스카이트 구조를 이탈하여 휘발되는 문제점이 있는데, 본 발명의 저온 공정은 상기 페로브스카이트 물질의 휘발을 방지할 수 있다.
- [0092] 이차원 페로브스카이트 나노시트 시드층 상에 세라믹 압전 박막을 형성하는 단계(S220)는 세부적으로 세라믹 타겟을 형성하는 단계와 세라믹 압전 박막을 증착하는 단계로 구성된다.
- [0093] 세라믹 타겟을 형성하는 단계는 이차원 페로브스카이트 나노시트 시드층 상에 형성될 세라믹 압전 박막의 조성을 갖는 세라믹 타겟을 형성하는 공정을 포함한다.
- [0094] 본 발명의 실시예에 따른 압전 박막의 제조 방법에서, 상기 세라믹 타겟은 $(\text{Na}_x\text{K}_y\text{Li}_{1-x-y})(\text{Nb}_z\text{Sb}_{1-z})\text{O}_3$ 의 조성을 갖는 물질을 포함할 수 있고, 이때, 상기 x는 $0 < x < 1$, 상기 y는 $0 < y < 1$, 상기 x+y는 $0 < x+y < 1$, 상기 z는 $0 < z < 1$ 이다.
- [0095] 또한, 상기 세라믹 타겟은 $(\text{Na}_x\text{K}_y\text{Li}_{1-x-y})(\text{Nb}_z\text{Sb}_{1-z})\text{O}_3$ 의 조성을 갖는 물질에 추가적으로 산화물을 더 포함할 수 있다. 상기 산화물은 CaTiO_3 , BaTiO_3 , SrTiO_3 , BaZrO_3 , CaZrO_3 , 및 SrZrO_3 중 선택되는 어느 하나일 수 있다.
- [0096] 세라믹 압전 박막을 증착하는 단계는 세라믹 타겟을 형성하는 단계에서 제조된 세라믹 타겟을 이용한 물리적 기상 증착을 통하여 세라믹 압전 박막을 증착하는 공정을 포함한다.
- [0098] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.
- [0100] [실시예 1]
- [0102] (이차원 나노시트 콜로이드의 제조)

- [0103] 탄산칼륨(K_2CO_3), 탄산칼슘($CaCO_3$), 및 산화니오븀(Nb_2O_5)을 0.5 : 2 : 1.5의 몰비로 혼합한 혼합물 20 g을 제조한다.
- [0104] 상기 혼합물을 에탄올 35 ml에 습식 혼합 후 분쇄하는 1차 볼밀링 공정을 24시간 동안 수행한 후 상기 습식 혼합에 사용된 용매를 3시간 동안 건조시켜 분말을 제조하는 1차 건조 공정을 수행한다.
- [0105] 그후, 건조된 분말을 섭씨 1000℃에서 10시간 동안 하소하여 상합성(calcination)한다.
- [0106] 상합성 된 상기 산화물 분말 20 g을 에탄올 35 ml에 습식 혼합 후 분쇄하는 2차 볼밀링 공정을 수행한 후 습식 혼합에 사용된 용매를 건조시켜 파우더를 제조한 뒤 3시간 동안 건조 시킨다.
- [0107] 이후 상기 파우더를 균질한 입자크기로 걸러내는 선별 공정과 상기 파우더를 펠렛 모양의 성형체로 형성하는 성형 공정 및 상기 성형체를 섭씨 1375℃에서 10시간 동안 소결하는 소결 공정이 수행된다.
- [0108] 소결된 상기 파우더의 소결체를 2.0M 농도를 갖는 염산과 물의 혼합 용액에 넣어 섞어주는 과정을 거치고, 이 과정을 통해 $KCa_2Nb_3O_{10}$ 의 K를 H로 치환한다.
- [0109] 치환이 완료된 파우더($HCa_2Nb_3O_{10}$)를 물로 씻어주는 필터링 과정을 거친 후 건조시킨다. 건조시킨 파우더($HCa_2Nb_3O_{10}$)를 테트라부틸암모늄 하이드록사이드 용액과 물의 혼합 용액(테트라부틸암모늄(TBA⁺) : H⁺ = 1:1)에 넣고 파우더를 나노시트로 만드는 박리과정을 거친다.
- [0110] 1주간의 박리과정을 거친 후 상기 용액을 원심분리하여 $Ca_2Nb_3O_{10}$ 을 증착 가능한 이차원 나노시트 콜로이드를 제조한다.
- [0112] (이차원 나노시트의 형성)
- [0113] 제조된 $Ca_2Nb_3O_{10}$ 나노시트 콜로이드를 물에 띄우고 랭뮤어-블로젯 공정을 이용하여 나노시트를 실리콘 기판 상에 형성한다.
- [0114] 실리콘 기판 상에 나노시트를 형성한 후, 나노시트에 존재하는 테트라부틸암모늄(TBA⁺)을 분해시키기 위해 400℃에서 30분간 열처리한다.
- [0116] (세라믹 타겟의 제조)
- [0117] 초기 원료인 탄산칼륨(K_2CO_3), 탄산나트륨(Na_2CO_3), 산화니오븀(Nb_2O_5)을 1 : 1 : 2의 몰비로 혼합한 혼합물 100 g을 150ml의 에탄올에 습식 혼합하여 24시간의 1차 볼밀링 공정을 거친다.
- [0118] 1차 볼밀링 공정 후 용매를 건조시켜 분말을 제조하는 1차 건조 공정을 3시간 동안 수행한다. 그후, 상기 분말을 950℃에서 3시간 동안 하소하여 ($Na_{0.5}K_{0.5}$) NbO_3 조성비의 산화물 분말을 상합성 한다.
- [0119] 상기 상합성을 거친 산화물 분말 100 g을 150 ml의 에탄올에 다시 한번 습식 혼합한 후 분쇄하는 72시간 동안의 2차 볼밀링 공정과 상기 습식 혼합에 사용된 상기 용매를 건조시켜 파우더를 제조하는 6시간 동안의 2차 건조 공정을 수행한다.
- [0120] 이어, 상기 파우더를 균질한 입자 크기로 걸러내는 선별(sieving) 공정을 수행하고 균질한 입자 사이즈로 걸러진 상기 파우더를 3 인치 크기 및 원형 모양을 갖도록 가압 성형하여 성형체를 형성한다.
- [0121] 최종적으로 상기성형체를 1070℃에서 2시간 동안 소결(sintering)하여 ($Na_{0.5}K_{0.5}$) NbO_3 의 조성을 갖는 세라믹 타겟을 제조한다.
- [0123] (세라믹 압전체 박막의 형성)
- [0124] 세라믹 타겟의 제조단계에서 제조된 세라믹 타겟을 이용하여 나노시트가 형성된 기판 상에 물리적 기상 증착 공정으로 ($Na_{0.5}K_{0.5}$) NbO_3 (이하 NKN) 조성의 세라믹 압전 박막을 형성한다.

- [0125] 물리적 기상 증착 공정의 공정 조건은 10 mTorr의 산소 분압에서 공정 가스 Ar : O₂ 조성비는 4 : 1을 유지하고 100W의 파워이며, 300℃의 온도 조건에서 세라믹 압전 박막을 증착하였다.
- [0127] [실시예 2]
- [0128] [실시예 2]는 물리적 기상 증착 공정의 공정 조건 중 공정 온도를 350℃로 변경한 것을 제외하고는 [실시예 1]과 동일한 방법으로 제조하였다.
- [0130] [실시예 3]
- [0131] [실시예 3]은 물리적 기상 증착 공정의 공정 조건 중 공정 온도를 400℃로 변경한 것을 제외하고는 [실시예 1]과 동일한 방법으로 제조하였다.
- [0133] [실시예 4]
- [0134] [실시예 4]는 물리적 기상 증착 공정의 공정 조건 중 공정 온도를 500℃로 변경한 것을 제외하고는 [실시예 1]과 동일한 방법으로 제조하였다.
- [0136] [실시예 5]
- [0137] [실시예 5]는 기판으로 폴리이미드 기판을 이용하는 것과, 물리적 기상 증착 공정의 공정 조건 중 공정 온도를 350℃로 변경한 것을 제외하고는 [실시예 1]과 동일한 방법으로 제조하였다.
- [0139] [실시예 6]
- [0140] [실시예 6]은 기판으로 폴리이미드 기판을 이용하는 것과, 물리적 기상 증착 공정의 공정 조건 중 공정 온도를 400℃로 변경한 것을 제외하고는 [실시예 1]과 동일한 방법으로 제조하였다.
- [0142] [비교예 1]
- [0143] [비교예 1]은 물리적 기상 증착 공정의 공정 조건 중 공정 온도를 25℃로 변경한 것을 제외하고는 [실시예 1]과 동일한 방법으로 제조하였다.
- [0145] [비교예 2]
- [0146] [비교예 2]는 물리적 기상 증착 공정의 공정 조건 중 공정 온도를 250℃로 변경한 것을 제외하고는 [실시예 1]과 동일한 방법으로 제조하였다.
- [0148] [비교예 3]
- [0149] [비교예 3]은 기판으로 폴리이미드 기판을 이용하는 것과, 물리적 기상 증착 공정의 공정 조건 중 공정 온도를 200℃로 변경한 것을 제외하고는 [실시예 1]과 동일한 방법으로 제조하였다.
- [0151] [비교예 4]
- [0152] [비교예 4]은 기판으로 폴리이미드 기판을 이용하는 것을 제외하고는 [실시예 1]과 동일한 방법으로 제조하였다.

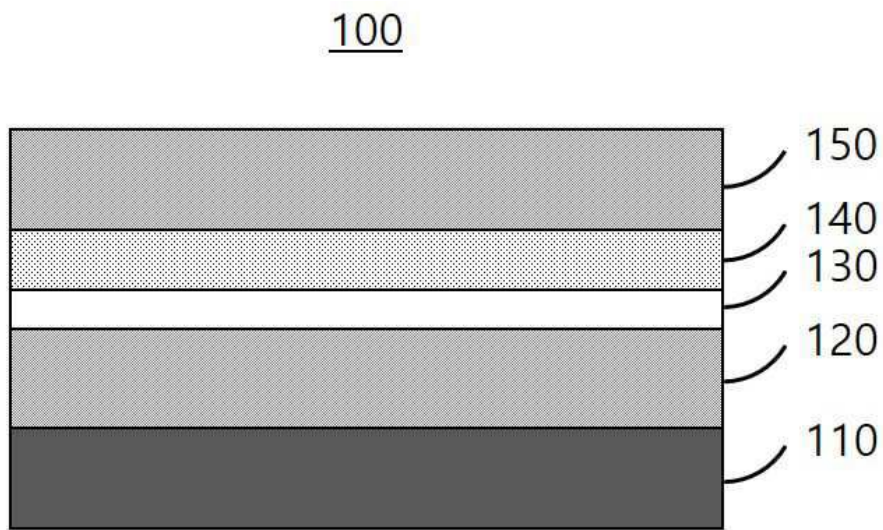
- [0154] 이하에서는, 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 압전 센서의 특성을 도면을 참조하여 상세히 설명하도록 한다.
- [0156] 도 3은 본 발명의 실시예 1 내지 실시예 4, 비교예 1 및 비교예 2에 따른 NKN 압전체 박막의 결정구조를 분석하기 위하여 엑스선 회절(X-ray diffraction, XRD)을 측정한 그래프를 도시한 것이다.
- [0157] 도 3을 참조하면, 본 발명의 실시예 1 내지 실시예 4의 공정 조건인 300℃, 350℃, 400℃ 및 500℃에서 [001] 방향으로 특정 결정 배향된 NKN 박막의 결정구조를 확인할 수 있다.
- [0158] 반면에, 비교예 1 및 비교예 2의 공정 조건인 25℃ 및 250℃에서는 [001] 방향으로 배향되지 않은 것을 확인할 수 있다.
- [0160] 도 4는 본 발명의 실시예 5, 실시예 6, 비교예 3 및 비교예 4에 따른 NKN 압전체 박막의 결정구조를 분석하기 위하여 엑스선 회절을 측정한 그래프를 도시한 것이다.
- [0161] 도 4를 참조하면, 본 발명의 실시예 5 및 실시예 6의 공정 조건인 350℃ 및 400℃에서 [001] 방향으로 특정 결정 배향된 NKN 박막의 결정구조를 확인할 수 있다.
- [0162] 반면에, 비교예 3 및 비교예 4의 공정 조건인 200℃ 및 300℃에서는 [001] 방향으로 배향되지 않은 것을 확인할 수 있다.
- [0164] 도 5는 본 발명의 실시예 1, 실시예 3 및 실시예 4와, 본 발명의 비교예 1의 공정 조건으로 제조된 NKN 압전체 박막의 압전변형상수(d_{33})을 압전 현미경(Piezoelectric Force Microscopy, PFM)으로 측정한 데이터를 도시한 그래프이다.
- [0165] 도 5를 참조하면, 섭씨 400도의 온도에서 증착되었을 때의 압전변형상수가 140 pC/N 정도로 가장 높았으며, 더 낮은 300℃의 온도에서 증착하였을 때도 약 50 pC/N 정도의 압전변형상수의 크기를 나타낸다.
- [0167] 도 6은 본 발명의 실시예 1 및 실시예 3의 공정 조건으로 제조된 NKN 압전체 박막의 유전 상수 및 유전 손실을 나타낸 그래프이다.
- [0168] 도 6을 참조하면, 400℃의 온도에서 증착된 압전체 박막의 유전 상수는 약 300의 높은 수치를 나타낸다. 또한 300℃의 온도에서 증착된 압전체 박막의 유전 상수도 약 90정도로 시드층 없이 동일 조건의 온도로 증착한 NKN 압전 박막에 비해 높은 것을 확인할 수 있다.
- [0170] 한편, 본 명세서와 도면에 개시된 본 발명의 실시 예들은 이해를 돕기 위해 특정 예를 제시한 것에 지나지 않으며, 본 발명의 범위를 한정하고자 하는 것은 아니다. 여기에 개시된 실시 예들 이외에도 본 발명의 기술적 사상에 바탕을 둔 다른 변형 예들이 실시 가능하다는 것은, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 자명한 것이다.

부호의 설명

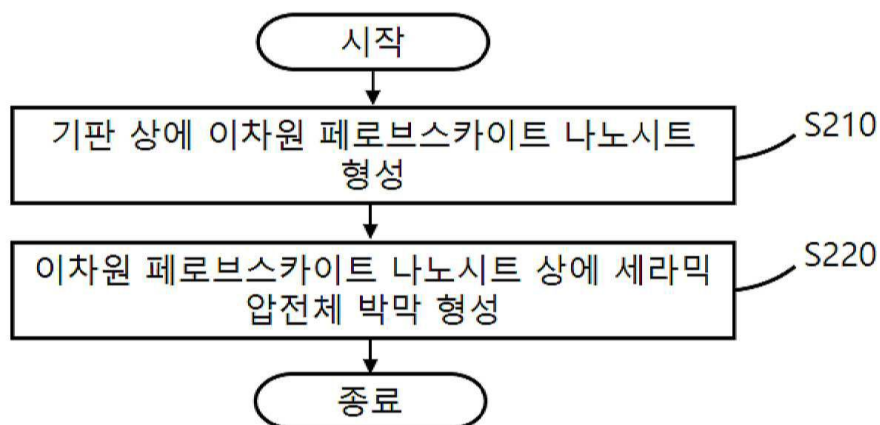
- [0171] 100: 압전 센서 110: 기판
120: 하부전극 130: 이차원 페로브스카이트 나노시트 시드층
140: 세라믹 압전 박막 150: 상부전극

도면

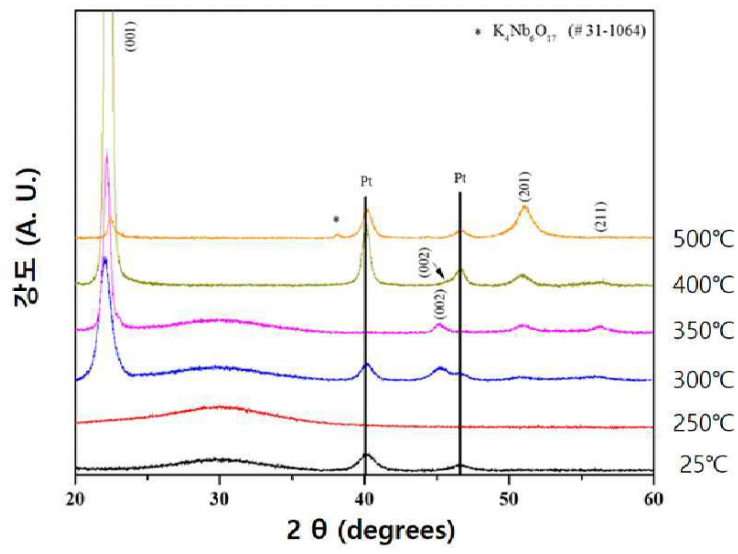
도면1



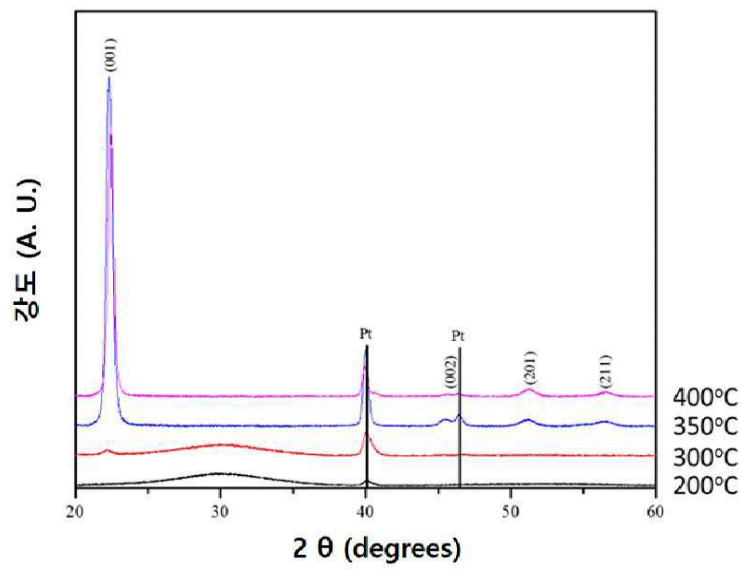
도면2



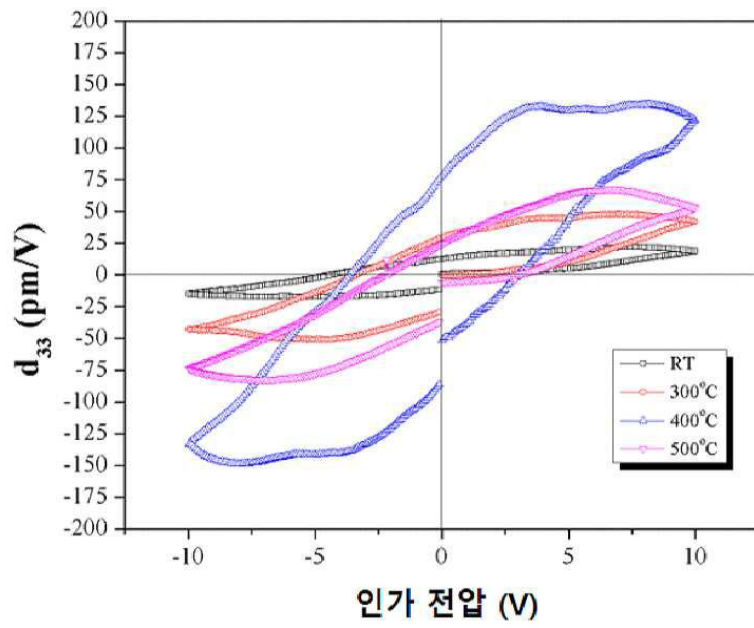
도면3



도면4



도면5



도면6

