



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년07월23일
(11) 등록번호 10-1417994
(24) 등록일자 2014년07월03일

- | | |
|---|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C04B 35/468 (2006.01) C04B 35/624 (2006.01)
C04B 35/74 (2006.01) H01B 3/12 (2006.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2012-0113098</p> <p>(22) 출원일자 2012년10월11일
심사청구일자 2012년10월11일</p> <p>(65) 공개번호 10-2014-0048398</p> <p>(43) 공개일자 2014년04월24일</p> <p>(56) 선행기술조사문헌
Bull. Mater. Sci., Vol. 31, No. 3, June 2008,
pp. 501-505
JP2008285412 A
JP2011079717 A
KR1020050062788 A</p> | <p>(73) 특허권자
한국전기연구원
경상남도 창원시 성산구 불모산로10번길 12 (성주동)</p> <p>(72) 발명자
김인성
경남 창원시 성산구 창이대로881번길 8, 208동 702호 (대방동, 대동디지털황토아파트)</p> <p>김민수
부산광역시 북구 화명3동 2262 (4/3)
(뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인
특허법인부경</p> |
|---|---|
- 전체 청구항 수 : 총 4 항

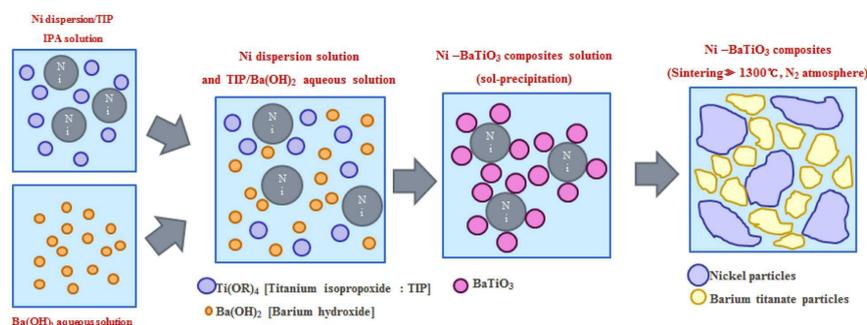
심사관 : 이지민

(54) 발명의 명칭 용액식출 공정을 이용한 금속과 세라믹 복합유전체 조성물 및 그 제조방법

(57) 요약

본 발명은 용액식출 공정을 이용한 금속과 세라믹 복합유전체 조성물 및 그 제조방법에 관한 것으로, 용액식출 공정을 위한 바륨 전구체(Barium precursor)와 티타늄 전구체(Titanium precursor)를 출발 원료로 사용하는 제1단계와; 상기 제1단계 후에 용액식출 공정 중 졸-겔법을 이용하여 섭씨 80℃ 내지 95℃의 온도에서 6시간 내지 24시간의 시간 동안 교반형 유리 반응조에서 반응시키는 제2단계와; 상기 제2단계 후에 금속 니켈(Nickel)을 첨가하여 반응시키는 제3단계;를 포함하여 구성되는 용액식출 공정을 이용한 금속과 세라믹 복합유전체 조성물 제조방법을 기술적 요지로 한다. 그리고 본 발명은, 바륨 전구체와 티타늄 전구체를 이용한 졸-겔 용액식출 공정으로 1차 입자인 티탄산 바륨(Barium titanate)을 제조하고, 여기에 금속 니켈을 첨가하여 형성되는 용액식출 공정을 이용한 금속과 세라믹 복합유전체 조성물 또한 기술적 요지로 한다. 이에 따라, 금속과 세라믹 복합 유전체 조성물은 순수 티탄산 바륨보다 유전율이 높고, 손실계수도 작고 금속의 코어 아일랜드가 첨가됨에도 불구하고 크게 전압에 의한 손실이 나타나지 않은바, 정전용량을 키우면서 유전율도 상승하는 전력 저장용 커패시터의 유전체로 활용할 수 있는 이점이 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

송재성

경남 창원시 성산구 창원대로1209번길 22, 209동
802호 (성주동, 프리빌리지2차)

정순중

경남 창원시 성산구 원이대로883번길 3-15, 가동
502호 (가음동, 한아름아파트)

특허청구의 범위

청구항 1

용액석출 공정을 위한 바륨 전구체(Barium precursor)와 티타늄 전구체(Titanium precursor)를 출발 원료로 사용하는 제1단계와;

상기 제1단계 후에 용액석출 공정 중 졸-겔법을 이용하여 섭씨 80℃ 내지 95℃의 온도에서 6시간 내지 24시간의 시간 동안 교반형 유리 반응조에서 반응시키는 제2단계와;

상기 제2단계 후에 금속 니켈(Nickel)을 첨가하여 반응시키는 제3단계; 그리고,

제3단계를 거친 조성물을 이용하여 시편을 형성하고, 코어 아일랜드인 Ni의 산화를 방지하기 위해 질소 또는 수소 혼합 가스가 주입되는 환원 분위기의 전기로에서 소결하되, 소결온도는 1300 ~ 1325 °C 범위에서 소결하는 제4단계;를 포함하여 구성됨을 특징으로 하는 용액석출 공정을 이용한 금속과 세라믹 복합유전체 조성물 제조방법.

청구항 2

바륨 전구체(Barium precursor)와 티타늄 전구체(Titanium precursor)를 이용한 졸-겔 용액석출 공정으로 1차 입자인 티탄산 바륨(Barium titanate)을 제조하고, 여기에 금속 니켈(Nickel)을 첨가하여 조성물을 형성하고, 이 조성물을 이용하여 시편을 형성하고, 코어 아일랜드인 니켈의 산화를 방지하기 위해 질소 또는 수소 혼합 가스가 주입되는 환원 분위기의 전기로에서 소결하되, 소결온도는 1300 ~ 1325 °C 범위에서 소결하는 것을 특징으로 하는 용액석출 공정을 이용한 금속과 세라믹 복합유전체 조성물.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 용액석출 공정은 섭씨 80℃ 내지 95℃의 온도에서 6시간 내지 24시간의 시간 동안 교반형 유리 반응조에서 반응시킴을 특징으로 하는 용액석출 공정을 이용한 금속과 세라믹 복합유전체 조성물.

청구항 4

제2항 또는 제3항에 있어서, 상기 금속 니켈은 1 nm ~ 9 μm 크기를 가짐을 특징으로 하는 용액석출 공정을 이용한 금속과 세라믹 복합유전체 조성물.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 용액석출 공정을 이용한 금속과 세라믹 복합유전체 조성물 및 그 제조방법에 관한 것으로서, 높은 비유전율 및 낮은 손실계수와 특히, 용액석출공정으로 제조한 복합 세라믹 유전체는 수 나노미터 금속 표면에 전하가 대전 되어 충전용량을 높일 수 있을 뿐만 아니라 나노 금속 사이의 거리와 싸이즈에 따라 충전 전압도 높일 수 있는 효과가 있는바, 이것은 충전용량이 크고 충전전압이 높은 커패시터로 만들 경우 전력 저장용 커패시터로 응용이 가능하고, 기존의 MLCC(Multi Layer Ceramic Capacitor, 적층세라믹콘덴서)와 같은 세라믹 커패시터와 비교해 상당히 큰 에너지 저장이 가능한 용액석출 공정을 이용한 금속과 세라믹 복합유전체 조성물 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 무극성 유전체 커패시터는 전기를 충전하는 기능을 가지고 있으며, 일반적으로 직류전류를 차단하고 교류전류를 통과시키려는 목적에 사용된다. 전극과 전해질의 화학반응을 이용하던 이차전지 및 대용량 저전압 슈퍼커패시터와 달리 주로 계면반응을 사용한 전하 축전원리를 이용하여 높은 출력밀도와 충/방전 효율, 무제한에 가까운 사이클 특성을 가지고 있다. 그리고 전류변화에 안정적이어서 기존의 이차전지와는 달리 보호회로를 생략할 수 있기 때문에 보다 단순한 회로 구성이 가능하다.

[0003] 전력을 저장하거나 순간부하의 조절 또는 전력 보상으로 사용하기 위한 전력 저장용 대용량 커패시터는

SMPS(Switching Mode Power Supply), DC-DC convertor, inverter, 형광등의 ballaster, 각종 power supply 등에 사용되고 있으며, lead type의 디스크형 세라믹 커패시터, 필름 커패시터 등이 이용되고 있다.

[0004] 커패시터의 저장(Storage) 에너지는 아래의 수학적 식 1과 같이 식 E로써 표시할 수 있다. 즉, 충전에너지는 커패시터와 유전체의 충전전계(절연강도)의 제곱에 비례한다.

[0005] 대용량 커패시터의 개발을 위하여 충전 절연 강도를 증가시키거나, 커패시턴스를 증가시켜야 하는 의미이다.

수학적 식 1

$$Energy(Joule) = 1/2 \times Capacitance(Farad) \times Voltage^2(Volts)$$

[0006]

[0007] 상기 수학적 식 1은 커패시터의 저장 에너지는 $E = C \times V^2$ 로 설명되며, 전력저장용 커패시터의 저장 에너지 E는 커패시터 유전체의 충전전계(절연강도)의 제곱에 비례함을 의미한다.

[0008] 고전압 대용량형 커패시터의 개발을 위하여 충전전계 강도를 증가시키거나, 커패시턴스 "C"를 증가시켜야 하며, 결국, 고전압-대용량 커패시터를 만드는 방법은 신소재를 개발하여 유전율을 증가시킨다는 이론을 바탕으로 상당 기간 동안 많은 연구자들에 의하여 지금까지도 추진되어 왔으나 그 한계에 부딪혀 복합 세라믹스 조성으로 그 연구가 진행되고 있다.

[0009] 이에 본 발명에서는 새로운 조성을 가지는 금속-세라믹스 복합 유전체 제조 방법을 용액식출공정으로 통해 유전율을 높이는 것으로 복합 세라믹스에 전이 금속을 도입함으로써, 충전전계를 높임과 동시에 에너지 저장량을 증가시키는 방향으로 기술적인 문제점을 해결하고자 한다. 일반적으로 "에너지량 E" 가 증가하면 "C" 나 "V" 둘 중에 하나는 증가하고 나머지 하나는 감소하다.

[0010] 즉, 앞의 식에서 "C" 도 증가시키고 충전전압 "V"를 떨어지지 않게 하는 금속-세라믹스 유전체의 제조 공정과 조성물에 관한 것이다.

[0011] 고유전율이 나타나는 현상은 Percolation phenomenon 즉, 관통현상 때문으로 알려져 있다. 관통현상이란, 두가지 이상의 서로 다른("예" 금속+세라믹스) 재료를 섞었을 때 어떤 임계지점에서 재료의 특성이 지수 함수적으로 변화하는 것을 뜻한다. 즉, 부도체인 세라믹 유전체 물질에 도체인 금속을 넣어서 소결하면 어느 임계지점에서 유전체 특성인 유전율이 급격히 증가하는 현상이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0012] 따라서, 본 발명은 상기한 점에 착안하여 안출된 것으로, 관통현상을 갖는 금속과 세라믹스 복합 유전체를 제조하기 위하여 졸-겔 방법(sol-gel or reflux method)으로 통칭되는 용액식출 공정을 이용하고 바륨 전구체와 티타늄 전구체를 시작물질로 하여 1차 티탄산 바륨(Barium Titanate, BaTiO₃) 입자를 제조한 후, 금속 니켈(Nickel)을 첨가하여 2차입자 조성물을 형성시키는 용액식출 공정을 이용한 금속과 세라믹 복합유전체 조성물 및 그 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0013] 상기한 목적을 달성하기 위한 본 발명은, 용액식출 공정을 위한 바륨 전구체(Barium precursor)와 티타늄 전구체(Titanium precursor)를 출발 원료로 사용하는 제1단계와; 상기 제1단계 후에 용액식출 공정 중 졸-겔법을 이용하여 섭씨 80℃ 내지 95℃의 온도에서 6시간 내지 24시간의 시간 동안 교반형 유리 반응조에서 반응시키는 제2단계와; 상기 제2단계 후에 금속 니켈(Nickel)을 첨가하여 반응시키는 제3단계;를 포함하여 구성되는 용액식출 공정을 이용한 금속과 세라믹 복합유전체 조성물 제조방법을 기술적 요지로 한다.

[0014] 그리고 본 발명은, 바륨 전구체와 티타늄 전구체를 이용한 졸-겔 용액식출 공정으로 1차 입자인 티탄산 바륨을 제조하고, 여기에 금속 니켈을 첨가하여 형성되는 용액식출 공정을 이용한 금속과 세라믹 복합유전체 조성물 또한 기술적 요지로 한다.

[0015] 여기서, 상기 용액석출 공정은 섭씨 80℃ 내지 95℃의 온도에서 6시간 내지 24시간의 시간 동안 교반형 유리 반응조에서 반응시키는 것이 바람직하다.

[0016] 그리고, 상기 금속 니켈은 1 nm ~ 9 μm 크기를 가지는 것이 바람직하다.

[0017] 이에 따라, 금속과 세라믹 복합 유전체 조성물은 순수 티탄산 바륨보다 유전율이 높고, 손실계수도 작고 금속의 코어 아일랜드가 첨가됨에도 불구하고 일정한 절연내력과 충전 전압이 떨어지지 않으며, 정전용량을 키우면서 유전율도 상승하는 전력 저장용 커패시터의 유전체로 활용할 수 있는 이점이 있다.

발명의 효과

[0018] 상기의 구성에 의한 본 발명은, 용액 석출 공정으로 금속과 세라믹스 복합 유전체를 제조하면, 유전체 내부에 금속 아일랜드가 형성되어 수 나노미터의 금속 표면 대전에 의해서 충전전압을 높일 수 있는 특성이 있어, 충전용량이 MLCC와 같은 세라믹 커패시터에 비하여 향상되고 충전전압을 높인 유전체로써 에너지 저장장치인 전력용 커패시터용 유전체 등을 제조할 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0019] 도 1 은 본 발명의 용액석출 공정을 이용한 복합 세라믹스 내부의 금속표면에 세라믹 유전체가 코팅되어 아일랜드(island) 금속 코어(core)를 또는 코어 아일랜드를 형성시키는 이론에 대한 개념도이고,

도 2 는 본 발명의 실시 예에 따라 금속-세라믹 복합유전체를 용액석출 방법으로 제조하는 공정을 간략하게 나타낸 흐름도이고,

도 3 은 본 발명의 실시 예에 따라 용액석출 방법으로 금속, 세라믹스가 혼재되어 제조된 복합유전체 분말을 1300 ~ 1350℃에서 소결하여 측정된 복합 유전체의 조성물에 따른 유전을 변화를 나타낸 도이고,

도 4 는 본 발명의 실시 예에 따라 용액석출 방법으로 금속, 세라믹스가 혼재되어 제조된 복합유전체 분말을 1300 ~ 1350℃에서 소결하여 측정된 복합 유전체의 조성물에 따른 손실을 변화를 나타낸 도이고,

도 5 은 본 발명의 실시 예에 따라 첨가된 조성비에 따라 1325℃의 온도 범위에서 소결 되어진 커패시터용 복합 강유전체 세라믹스의 조성물의 결정 구조 X선 회절 분석을 나타낸 도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0020] 이하 첨부된 도면을 참조로 본 발명의 바람직한 실시예를 상세히 설명한다.

[0021] 도 1 은 본 발명의 용액석출 공정을 이용한 복합 세라믹스 내부의 금속표면에 세라믹 유전체가 코팅되어 아일랜드(island) 금속 코어(core)를 또는 코어 아일랜드를 형성시키는 이론에 대한 개념도이고, 도 2 는 본 발명의 실시 예에 따라 금속-세라믹 복합유전체를 용액석출 방법으로 제조하는 공정을 간략하게 나타낸 흐름도이고, 도 3 은 본 발명의 실시 예에 따라 용액석출 방법으로 금속, 세라믹스가 혼재되어 제조된 복합유전체 분말을 1300 ~ 1350℃에서 소결하여 측정된 복합 유전체의 조성물에 따른 유전을 변화를 나타낸 도이고, 도 4 는 본 발명의 실시 예에 따라 용액석출 방법으로 금속, 세라믹스가 혼재되어 제조된 복합유전체 분말을 1300 ~ 1350℃에서 소결하여 측정된 복합 유전체의 조성물에 따른 손실을 변화를 나타낸 도이고, 도 5 은 본 발명의 실시 예에 따라 첨가된 조성비에 따라 1325℃의 온도 범위에서 소결되어진 커패시터용 복합 강유전체 세라믹스의 조성물의 결정 구조 X선 회절 분석을 나타낸 도이다.

[0022] 도시된 바와 같이, 본 발명에 따른 용액석출 공정을 이용한 금속과 세라믹 복합유전체 조성물 제조방법은 크게, 용액석출 공정을 위한 바륨 전구체(Barium precursor)와 티타늄 전구체(Titanium precursor)를 출발 원료로 사용하는 제1단계와; 상기 제1단계 후에 용액석출 공정 중 졸-겔법을 이용하여 섭씨 80℃ 내지 95℃의 온도에서 6 시간 내지 24시간의 시간 동안 교반형 유리 반응조에서 반응시키는 제2단계와; 상기 제2단계 후에 금속 니켈(Nickel)을 첨가하여 반응시키는 제3단계;를 포함하여 구성된다.

[0023] 이를 설명하면 본 발명에 따른 고유전율 금속과 세라믹 복합유전체 조성물은 안정한 페로브스카이트 ABO₃ 구조를 갖는 티탄산 바륨(Barium titanate)이며, 이를 제조하기 위하여 용액석출 공정을 이용하여 1차 입자를 제조한 후 니켈의 조성비를 변화시킨다. 이때 조성비는 x wt. % Ni + BaTiO₃ 이며, 0 < x ≤20.0 범위를 갖도록 변화시킨다.

- [0024] 또한 본 발명의 특징으로서, 금속과 세라믹 복합유전체 조성의 제조 방법은 여러 용액 공정 중 바륨 전구체와 티타늄 전구체를 이용한 졸-겔법으로 1차 입자인 티탄산 바륨을 제조한 후 수~나노미터 또는 수~마이크로미터 입자의 순수 금속 니켈(Nickel) 을 도입하는 용액 공정을 대표 공정으로 실시하여, 도1과 같이, 소결중에 코어의 아일랜드는 금속성으로 남아있게 하기 위하여 산화를 방지시키는 방법으로 전력 저장에 가능하고 충전전계가 큰 복합 유전체세라믹스 제조가 가능한 조성물을 형성시키는 것이다.
- [0025] 화학 반응 공정은 다음과 같이 표시할 수 있다.
- [0026] * 화학반응 공정
- [0027] Ni[Nikel mirosized powder] + TiOR₄[Titanium isopropoxide:TIP] + 4H₂O+Ba(OH)₂[Barium hydroxide]
- [0028] → Ni + Ba²⁺ + 2(OH)⁻ + Ti(OR)₄ + 4H₂O
- [0029] → Ni + Ba²⁺ + Ti(OH)₆²⁻ + 4ROH → Ni-BaTiO₃+ 4ROH + 3H₂O
- [0030] 또한, 본 발명의 다른 특징으로서, 상기 용액 공정에 있어 섭씨 80℃ 내지 95℃의 일정 온도에서 6시간에서 24시간 동안 교반형 유리 반응조에서 반응시키는 것을 1차 공정 특징으로 한다.
- [0031] 위의 1차 반응 공정에 의해 제조된 티탄산 바륨 입자에 수~나노미터 또는 수~마이크로미터 입자의 순수 금속 니켈을 도입하여 2차 분산 및 반응시킴으로써 2차 공정을 그 특징으로 한다.
- [0032] 또한, 본 발명의 다른 특징으로서, 제조된 금속-세라믹스 복합 유전체를 질소 또는 수소 혼합 가스가 주입되는 환원 분위기의 전기로에서 소결온도는 1300 ~ 1325 ℃ 범위에서 소결하는 것을 특징으로 한다.
- [0033] 실시 예는 아래 금속-세라믹스 공정, 분석물성, 물성을 참조하여 상세히 설명한다.
- [0034] 본 발명에 있어서는 유전 특성을 향상시키기 위하여 용액 공정 중 졸-겔법을 이용하여 티탄산 바륨의 1차 입자를 제조하여, 이 조성물에 순수 니켈 금속 파우더를 도입하여, 그 첨가량을 변화시키면서 각각의 시편을 제조하여, 그에 따른 입자 결정의 구조적 특성과 유전을 및 유전 손실율에 대하여 결과로 제시한다.
- [0035] 이에 따라, 용액 석출 공정을 통한 Ni이 첨가된 금속-세라믹스 복합 유전체 조성물 및 그 제조방법에 대하여 설명하면 다음과 같다.
- [0036] < 실시예 >
- [0037] 도 2에서 최초 바륨 전구체 중 바륨 하이드록사이드(Barium hydroxide)와 티타늄 전구체인 티타늄 알콕사이드(Titanium alkoxide)를 일정 비율로 혼합한 다음 섭씨 80℃ 내지 95℃에서 6시간에서 24시간까지 반응을 관찰하면서 교반한다. 이때 반응과정에 따라 시간조절이 가능하다.
- [0038] 교반형 유리 반응조에서 1차 입자를 제조한 후 수~나노미터 또는 수~마이크로미터 입자 크기를 갖는 니켈 금속 파우더를 조성비 0 ~ 20.0 wt. % 범위 내에서 첨가한다.
- [0039] 각 조성에 따른 복합 세라믹스 조성을 용액 공정인 용액석출 졸-겔법을 이용하여 제조한 후 18시간 내지 24시간 동안 건조 시킨다. (역시 건조 조건에 따라 시간 조절이 가능하다).
- [0040] 그리고 위에서 언급한 건조된 시료에 PVA(Polyvinyl Alcohol: 5wt% 수용액)을 1~5wt% 첨가하여 18mm(입자의 시료 직경)의 직경으로 3ton/cm² 을 가하여 일축 성형하여 시편을 성형한다. 위에서 성형된 시편을 질소 가스(N₂ atmosphere) 또는 수소 혼합 가스(H₂ 5%-N₂ balance) 분위기의 고온 환원 전기로에서 소결한다.
- [0041] 이때 시편의 오염을 방지하기 위하여 알루미늄 도가니에 1차 넣은 다음 전기로에 넣도록 한다. 소결 온도는

1300 ~ 1325℃ 온도 범위 내에서 3시간 동안 소결한 후, 정량 측정을 위해 두께를 평균 1.0 mm 범위 내로 연마한다. 위의 시편의 표면에 은(Ag) 전극을 부착시키고, 700℃의 온도에서 30분간 하소 후에 제반 특성을 측정한다.

[0042] 소결된 시편은 양질의 소결을 판단하기 위하여 X선 회절 분석(X-ray diffraction analysis) 을 이용하여 Ni-BaTiO₃ 복합 세라믹스 구조를 확인한 다음 SEM을 이용하여 미세조직을 관찰하여 세라믹스와 금속의 혼재를 확인한다.

[0043] 이후, 임피던스 해석기(HP4294A)로 유전 특성인 정전용량(C), 유전손실(tan δ)를 측정한다.

[0044] 본 발명의 용액식출 공정을 통한 티탄산 바륨 제조 공정은 위에서 언급한 바와 같이, 바륨 전구체와 티타늄 전구체를 이용한 용액식출 졸-겔법으로 1차 입자인 티탄산 바륨을 제조한 후 수~나노미터 또는 수~마이크로미터 입자의 순수 금속 니켈을 도입하는 x wt. % Ni + BaTiO₃ 이며, x = 0 ~ 20.0 wt. % 범위의 조성과 코어 아일랜드드인 Ni의 완전 산화를 방지하기 위하여 수소 혼합가스나 질소의 환원 분위기에서 소결하는 것을 특징으로 한다.

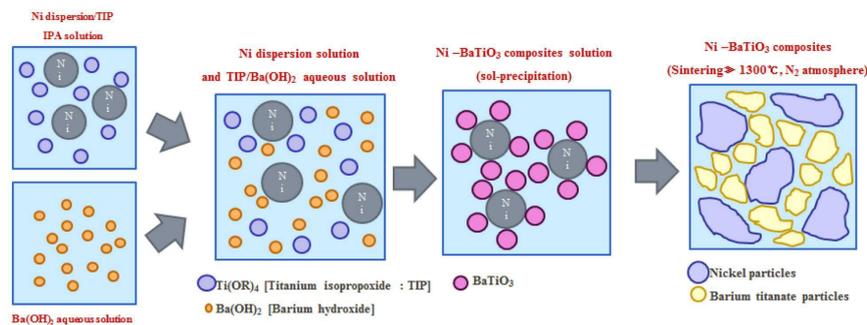
[0045] 도 3은 용액식출 공정으로 제조하여 각 1300 ~ 1325℃ 온도 범위에서 소결한 복합 유전체의 니켈 첨가량에 따른 복합유전체의 비유전율(Dielectric constant, ε_r)을 측정한 결과를 비교한 것이다. 순수하게 BT 만을 제조 했을 때 보다 본 공정에 의해 제조된 복합 유전체는 유전율이 높음을 확인할 수 있다.

[0046] 도 4는 동일한 방법의 용액식출 공정으로 제조하여 각 1300 ~ 1325℃ 온도 범위에서 소결한 복합 유전체의 니켈 첨가량에 따른 복합유전체의 유전 손실(Dissipation factor, tanδ)을 측정하여 나타낸 그림이다. 그림에서 다소 감소하는 현상이 나타났지만 그 수치는 0.1~0.02로 전압강하는 거의 일어나지 않아 코어 아일랜드드에 의한 현상이 조금씩 나타나고 있음을 알 수 있다.

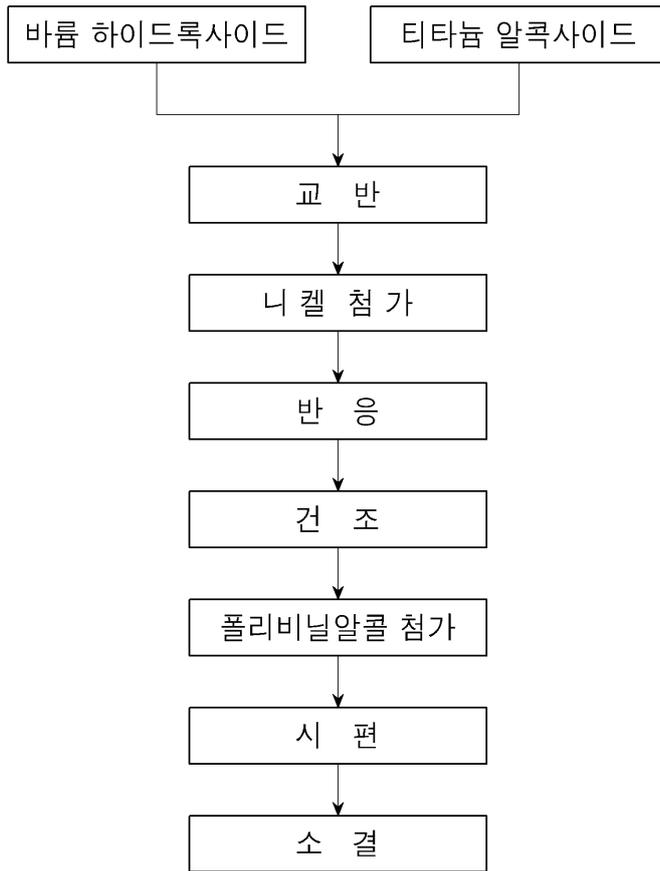
[0047] 도 5에서 보는 바와 같이 1300 ~ 1325℃ 범위에서 니켈(Nickel, Ni)의 첨가량에 따라 소결한 시편의 결정 구조 분석 물성을 X-선 회절 분석도이다. X-선 회절 분석에 의해 니켈의 첨가량이 증가할수록 니켈의 각 결정면에 나타나는 결정면 위치 피크(peak)의 결정성(Intensity)이 증가하는 것이 나타났다.

도면

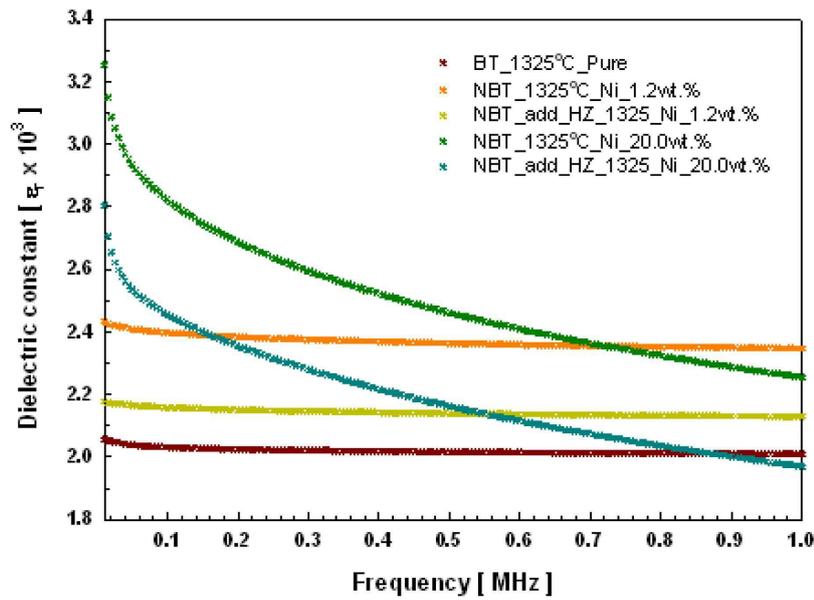
도면1



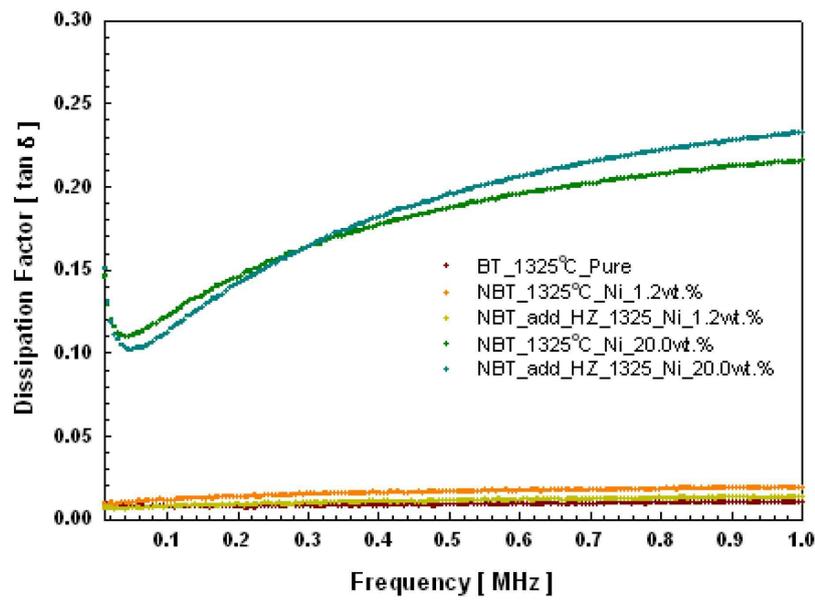
도면2



도면3



도면4



도면5

