

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0107505

(43) 공개일자 2022년08월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01L 31/0216 (2014.01) H01L 31/032 (2006.01)

H01L 31/0328 (2006.01) H01L 31/08 (2006.01)

H01L 31/18 (2006.01)

(52) CPC특허분류

H01L 31/02162 (2013.01)

H01L 31/02168 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2021-0010217

(22) 출원일자 2021년01월25일

심사청구일자 2021년01월25일

(71) 출원인

한밭대학교 산학협력단

대전광역시 유성구 동서대로 125 (덕명동)

(72) 발명자

이승윤

대전광역시 유성구 동서대로 125(덕명동)

(74) 대리인

특허법인오암

전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 색상 조절이 가능한 칼코겐화물-금속산화물 나노복합체 필름과 이의 제조방법, 및 이를 포함하는 투명 광전 소자

(57) 요약

본 발명은 a) 기판 상에 금속산화물 나노입자를 포함하는 콜로이드 분산액을 도포한 후 2,000 내지 4,000 rpm으로 스핀 코팅하여 금속산화물 나노입자층을 형성하는 단계; b) 상기 금속산화물 나노입자층 상에 칼코겐화물을 10 내지 100 nm 두께로 증착하여 칼코겐화물층을 형성하여 복합체를 제조하는 단계; 및 c) 상기 복합체를 어닐링하지 않거나 또는 100 내지 400℃에서 어닐링하여 복합체의 색상이 조절된 칼코겐화물-금속산화물 나노복합체 필름을 형성하는 단계;를 포함하는, 색상 조절이 가능한 칼코겐화물-금속산화물 나노복합체 필름의 제조방법과 이로부터 제조된 칼코겐화물-금속산화물 나노복합체 필름 및 이를 포함하는 투명 광전 소자에 관한 것이다.

대표도 - 도6



(52) CPC특허분류

H01L 31/0324 (2013.01)

H01L 31/0328 (2013.01)

H01L 31/08 (2013.01)

H01L 31/1864 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1345314107

과제번호 2017R1D1A1B0303255914

부처명 교육부

과제관리(전문)기관명 한국연구재단(교육부)

연구사업명 이공학 개인기초연구지원사업

연구과제명 투명광전자소자 및 정보저장소자 응용을 위한 칼코겐화물-비전도체 나노복합소재 박막의 형성 및 미세구조 제어 기술 연구

기 여 율 1/1

과제수행기관명 한밭대학교 산학협력단

연구기간 2020.03.01 ~ 2020.05.31

명세서

청구범위

청구항 1

- a) 기판 상에 금속산화물 나노입자를 포함하는 콜로이드 분산액을 도포한 후 2,000 내지 4,000 rpm으로 스핀 코팅하여 금속산화물 나노입자층을 형성하는 단계;
- b) 상기 금속산화물 나노입자층 상에 칼코겐화물을 10 내지 100 nm 두께로 증착하여 칼코겐화물층을 형성하여 복합체를 제조하는 단계; 및
- c) 상기 복합체를 어닐링하지 않거나 또는 100 내지 400℃에서 어닐링하여 복합체의 색상이 조절된 칼코겐화물-금속산화물 나노복합체 필름을 형성하는 단계;
- 를 포함하는, 색상 조절이 가능한 칼코겐화물-금속산화물 나노복합체 필름의 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 금속산화물 나노입자는 ZrO_2 , ZnO , Al_2O_3 , TiO_2 , $AlTiO$ 및 HfO_2 로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상인, 색상 조절이 가능한 칼코겐화물-금속산화물 나노복합체 필름의 제조방법.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 칼코겐화물은 $GeTe$, $SiTe$, $SbTe$, $GeSbTe$, $InSbTe$, $GaSbTe$, $GaSeTe$, $SnSbTe$, $SiSbTe$, $GeSiSbTe$, $GeSnSbTe$, $GeSbSeTe$, $AgInSbTe$, $SbSe$, $InSe$, $SbSbSe$ 및 $GaSbSe$ 로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상인, 색상 조절이 가능한 칼코겐화물-금속산화물 나노복합체 필름의 제조방법.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 콜로이드 분산액은 분산매에 금속산화물 나노입자가 1 내지 15 중량%로 포함되는, 색상 조절이 가능한 칼코겐화물-금속산화물 나노복합체 필름의 제조방법.

청구항 5

제 4항에 있어서,

상기 분산매는 물인, 색상 조절이 가능한 칼코겐화물-금속산화물 나노복합체 필름의 제조방법.

청구항 6

칼코겐화물층이 증착된 금속산화물 나노입자층을 어닐링하지 않거나 또는 100 내지 400℃에서 어닐링하여 색상이 조절된 칼코겐화물-금속산화물 나노복합체 필름으로,

상기 금속산화물 나노입자층은 기판 상에 금속산화물 나노입자를 포함하는 콜로이드 분산액을 2,000 내지 4,000

rpm으로 스핀 코팅한 것이며,

상기 칼코겐화물층은 금속산화물 나노입자층 상에 10 내지 100 nm 두께로 증착한 것인, 색상 조절이 가능한 칼코겐화물-금속산화물 나노복합체 필름.

청구항 7

제 6항의 색상 조절이 가능한 칼코겐화물-금속산화물 나노복합체 필름을 포함하는, 투명 광전 소자.

청구항 8

제 7항에 있어서,

상기 투명 광전 소자는 투명 태양전지, 투명 광메모리, 투명 광스위치 또는 투명 광검출기인, 투명 광전 소자.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 색상 조절이 가능한 칼코겐화물-금속산화물 나노복합체 필름과 이의 제조방법, 및 이를 포함하는 투명 광전 소자에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 칼코겐화물은 VIA 그룹의 칼코겐 원소인 S, Se 또는 Te를 포함하는 화합물 또는 합금 재료로, 칼코겐화물에 대한 관련 연구는 전자, 태양 광, 열전 등 다양한 분야에서 활발히 진행되고 있다.

[0003] 최근에는 포토닉 메모리나 포토닉 스위치와 같은 투명한 광전 소자에 칼코겐화물을 적용하여 빛의 투과 또는 반사를 제어하는 연구가 이어지고 있다. 빛을 효과적으로 제어하기 위해서는 칼코겐화물의 구조 또는 형성 공정 파라미터를 조정하여 광학적 특성을 조정하는 방법을 확보하는 것이 필요하다.

[0004] 일반적으로 칼코겐화물의 광학적 특성 조정은 투명 비정질 상태와 불투명 결정 상태 사이의 잘 알려진 가역적 상전이를 통해 이루어졌다. 따라서 투명도를 조절하는데 한계가 있으며 칼코겐화물의 색상 변화에 대한 방법 역시 확립되지 않았다.

[0005] 이에 따라, 칼코겐화물의 투명도 및 색상을 조절할 수 있는 공정 매개 변수에 대한 연구가 필요한 실정이다.

[0006] 한편, 대한민국 등록특허 제10-1922771호는 동일 발명자에 의해 출원된 특허로, 칼코겐화물과 비전도체를 조합한 칼코겐화물-비전도체 나노복합소재 박막을 포함하는 상변화 소재 및 그 제조방법을 제공한다.

[0007] 그러나, 상기 제10-1922771호는 칼코겐화물과 비전도체를 조합한 나노복합소재 박막의 줄 발열 촉진 특성을 이용하여 칼코겐화물의 상변화에 필요한 전력을 보다 감소시킬 수 있는 상변화 소재 및 그 제조방법을 제공하고 있을 뿐, 박막의 색상을 조절하고자 하는 목적은 전혀 기재되어 있지 않으며, 스핀 속도, 칼코겐화물층의 두께 및 열처리 온도의 조절을 통해 박막의 색상을 조절할 수 있음에 대하여도 전혀 인지하지 못하고 있다는 점에서 차이가 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 제10-1922771호 (2018.11.21)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여 본 발명은 칼코겐화물의 투명도 및 색상을 조절할 수 있는 칼코겐화물-금속산화물 나노복합체 필름과 이의 제조방법, 및 이를 포함하는 투명 광전 소자를 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0010] 다만 상기 목적은 예시적인 것으로, 본 발명의 기술적 사상은 이에 한정되는 것은 아니다.

과제의 해결 수단

[0011] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 일 양태는 a) 기판 상에 금속산화물 나노입자를 포함하는 콜로이드 분산액을 도포한 후 2,000 내지 4,000 rpm으로 스핀 코팅하여 금속산화물 나노입자층을 형성하는 단계; b) 상기 금속산화물 나노입자층 상에 칼코겐화물을 10 내지 100 nm 두께로 증착하여 칼코겐화물층을 형성하여 복합체를 제조하는 단계; 및 c) 상기 복합체를 어닐링하지 않거나 또는 100 내지 400℃에서 어닐링하여 복합체의 색상이 조절된 칼코겐화물-금속산화물 나노복합체 필름을 형성하는 단계;를 포함하는, 색상 조절이 가능한 칼코겐화물-금속산화물 나노복합체 필름의 제조방법에 관한 것이다.

[0012] 상기 일 양태에 있어, 상기 금속산화물 나노입자는 ZrO_2 , ZnO , Al_2O_3 , TiO_2 , $AlTiO$ 및 HfO_2 등으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상일 수 있다.

[0013] 상기 일 양태에 있어, 상기 칼코겐화물은 $GeTe$, $SiTe$, $SbTe$, $GeSbTe$, $InSbTe$, $GaSbTe$, $GaSeTe$, $SnSbTe$, $SiSbTe$, $GeSiSbTe$, $GeSnSbTe$, $GeSbSeTe$, $AgInSbTe$, $SbSe$, $InSe$, $SbSbSe$ 및 $GaSbSe$ 등으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상일 수 있다.

[0014] 상기 일 양태에 있어, 상기 콜로이드 분산액은 분산매에 금속산화물 나노입자가 1 내지 15 중량%로 포함되는 것일 수 있다.

[0015] 상기 일 양태에 있어, 상기 분산매는 물일 수 있다.

[0016] 또한, 본 발명의 다른 일 양태는 칼코겐화물층이 증착된 금속산화물 나노입자층을 어닐링하지 않거나 또는 100 내지 400℃에서 어닐링하여 색상이 조절된 칼코겐화물-금속산화물 나노복합체 필름으로, 상기 금속산화물 나노입자층은 기판 상에 금속산화물 나노입자를 포함하는 콜로이드 분산액을 2,000 내지 4,000 rpm으로 스핀 코팅한 것이며, 상기 칼코겐화물층은 금속산화물 나노입자층 상에 10 내지 100 nm 두께로 증착한 것인, 색상 조절이 가능한 칼코겐화물-금속산화물 나노복합체 필름에 관한 것이다.

[0017] 또한, 본 발명의 또 다른 일 양태는 전술한 색상 조절이 가능한 칼코겐화물-금속산화물 나노복합체 필름을 포함하는, 투명 광전 소자에 관한 것이다.

[0018] 상기 다른 일 양태에 있어, 상기 투명 광전 소자는 투명 태양전지, 투명 광메모리, 투명 광스위치 또는 투명 광검출기 등일 수 있다.

발명의 효과

[0019] 본 발명에 따른 칼코겐화물-금속산화물 나노복합체 필름의 제조방법은 금속산화물 나노입자를 포함하는 콜로이드 분산액의 스핀 속도, 칼코겐화물층의 두께 및 어닐링 유무와 온도를 제어함으로써 색상 조절이 가능할 수 있다.

[0020] 이를 투명 태양전지 등에 적용할 시 효율은 저하시키지 않으면서도 색상의 조절이 가능하여 심미성을 향상시킬 수 있다는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

[0021] 도 1은 제조예 1에 따라 스핀 코팅의 속도를 달리하여 제조된 ZrO_2 나노입자층의 주사전자현미경(SEM) 이미지로, 각각 (a) 1,000 rpm, (b) 2,000 rpm, (c) 3,000 rpm 및 (d) 4,000 rpm일 때의 이미지이다.

도 2는 제조예 1에 따라 스핀 코팅의 속도를 달리하여 제조된 ZrO_2 나노입자층의 반사율 스펙트럼이다.

도 3은 제조예 2에 따라 어닐링 온도를 달리하여 제조된 $GeTe$ 박막의 SEM 이미지로, 각각 (a) 300℃ 및 (b) 400℃일 때의 이미지이다.

도 4는 실시예 1에 따라 제조된 칼코겐화물-금속산화물 나노복합체 필름의 어닐링 전후 SEM 이미지로, 각각 (a)

어닐링 전 및 (b) 300℃에서 어닐링한 후의 이미지이다.

도 5는 유리 기판에 코팅된 실시예 2 내지 4 각각의 칼코겐화물-금속산화물 나노복합체 필름의 실사진으로, (a) 실시예 4, (b) 실시예 3 및 (c) 실시예 2이다.

도 6은 실시예 5의 칼코겐화물-금속산화물 나노복합체 필름을 색상변환층으로 적용한 투명 태양전지의 실사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0022] 이하 본 발명에 따른 색상 조절이 가능한 칼코겐화물-금속산화물 나노복합체 필름과 이의 제조방법, 및 이를 포함하는 투명 광전 소자에 대하여 상세히 설명한다. 다음에 소개되는 도면들은 당업자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 예로서 제공되는 것이다. 따라서, 본 발명은 이하 제시되는 도면들에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있으며, 이하 제시되는 도면들은 본 발명의 사상을 명확히 하기 위해 과장되어 도시될 수 있다. 이때, 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가지며, 하기의 설명 및 첨부 도면에서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지 기능 및 구성에 대한 설명은 생략한다.
- [0024] 본 발명의 일 양태는 a) 기판 상에 금속산화물 나노입자를 포함하는 콜로이드 분산액을 도포한 후 2,000 내지 4,000 rpm으로 스핀 코팅하여 금속산화물 나노입자층을 형성하는 단계; b) 상기 금속산화물 나노입자층 상에 칼코겐화물을 10 내지 100 nm 두께로 증착하여 칼코겐화물층을 형성하여 복합체를 제조하는 단계; 및 c) 상기 복합체를 어닐링하지 않거나 또는 100 내지 400℃에서 어닐링하여 복합체의 색상이 조절된 칼코겐화물-금속산화물 나노복합체 필름을 형성하는 단계;를 포함하는, 색상 조절이 가능한 칼코겐화물-금속산화물 나노복합체 필름의 제조방법에 관한 것이다.
- [0025] 이처럼, 본 발명에 따른 칼코겐화물-금속산화물 나노복합체 필름의 제조방법은 금속산화물 나노입자를 포함하는 콜로이드 분산액의 스핀 속도, 칼코겐화물층의 두께 및 어닐링 유무와 온도를 제어함으로써 색상 조절이 가능할 수 있다.
- [0026] 이를 투명 태양전지 등에 적용할 시 효율은 저하시키지 않으면서도 색상의 조절이 가능하여 심미성을 향상시킬 수 있다는 장점이 있다.
- [0028] 이하, 본 발명의 일 예에 따른 색상 조절이 가능한 칼코겐화물-금속산화물 나노복합체 필름의 제조방법은 각 단계에 대하여 보다 상세히 설명한다.
- [0029] 먼저, a) 기판 상에 금속산화물 나노입자를 포함하는 콜로이드 분산액을 도포한 후 2,000 내지 4,000 rpm으로 스핀 코팅하여 금속산화물 나노입자층을 형성하는 단계를 수행할 수 있다.
- [0030] 이처럼, 콜로이드 분산액을 2,000 내지 4,000 rpm으로 스핀 코팅함으로써 금속산화물 나노입자가 서로 뭉치는 현상을 방지하면서도 금속산화물 나노입자층의 두께가 너무 얇아지거나 금속산화물 나노입자층이 여러 파트로 분리되는 것을 방지하여 표면 평탄도가 우수한 금속산화물 나노입자층을 형성할 수 있다. 반면, 스핀 코팅의 속도가 2,000 rpm 미만일 시 도 1의 (a)에 도시된 것과 같이 금속산화물 나노입자가 서로 뭉쳐 불균일한 응집체를 형성할 수 있으며, 스핀 코팅의 속도가 4,000 rpm 초과일 시 표면 평탄도가 포화되어 그 이상 평탄도가 향상되지 않으며, 스핀 코팅 속도가 더욱 증가할 시 기판 상에 콜로이드 분산액이 충분히 남지 않아 금속산화물 나노입자층이 여러 파트로 분리될 수 있다.
- [0031] 이때, 상기 스핀 코팅 시간은 20 내지 100초 동안 수행될 수 있으며, 보다 좋게는 25 내지 40초 동안 수행될 수 있다. 스핀 코팅 시간이 20초 미만이거나 100초를 초과할 시 금속산화물 나노입자층이 충분히 고르게 코팅되지 않을 수 있다.
- [0032] 또한, 상기 2,000 내지 4,000 rpm의 스핀 속도에서 금속산화물 나노입자층의 표면 평탄화를 극대화 하기 위해서는 콜로이드 분산액의 농도 및 분산매를 잘 조절하여 주는 것이 중요하다.
- [0033] 구체적인 일 예시로, 상기 콜로이드 분산액은 분산매에 금속산화물 나노입자가 1 내지 15 중량%로 포함될 수 있으며, 보다 좋게는 5 내지 10 중량%로 포함될 수 있다. 이와 같은 범위에서 2,000 내지 4,000 rpm의 스핀 속도

범위에서 응집체가 형성되거나 또는 나노입자 간 단락이 발생하는 것을 효과적으로 방지할 수 있다.

- [0034] 나아가, 상기 분산매는 물일 수 있으며, 물과 유사한 점도를 가진 것이라면 특별히 제한되진 않는다. 다만, 물보다 점도가 너무 높은 분산매를 사용할 시 2,000 내지 4,000 rpm의 스핀 속도에서도 응집 현상이 발생할 수 있고, 분산매 제거가 어려울 수 있음에 따라 점도가 너무 높은 분산매는 배제하는 것이 바람직하다.
- [0035] 한편, 본 발명의 일 예에 있어, 상기 금속산화물 나노입자는 가시광선 범위에서 높은 투명도를 가지는 금속산화물 나노입자라면 특별히 한정하지 않고 사용할 수 있으며, 구체적으로 예를 들면 상기 금속산화물 나노입자는 ZrO_2 , ZnO , Al_2O_3 , TiO_2 , $AlTiO$ 및 HfO_2 등으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상일 수 있고, 특히 바람직하게는 ZrO_2 일 수 있다.
- [0036] 또한 상기 금속산화물 나노입자의 평균 입도는 10 내지 200 nm일 수 있으며, 보다 좋게는 50 내지 150 nm일 수 있다. 이와 같은 범위에서 투명도를 가진 칼코겐화물-금속산화물 나노복합체 필름을 제조할 수 있다.
- [0037] 다음으로, b) 상기 금속산화물 나노입자층 상에 칼코겐화물을 10 내지 100 nm 두께로 증착하여 칼코겐화물층을 형성하여 복합체를 제조하는 단계를 수행할 수 있다.
- [0038] 이차림, 2,000 내지 4,000 rpm의 속도로 스핀 코팅된 금속산화물 나노입자층 상에 칼코겐화물을 10 내지 100 nm 두께로 증착함으로써 표면 평탄도가 우수한 칼코겐화물-금속산화물 나노복합체 필름을 제조할 수 있다. 반면, 칼코겐화물층의 두께가 10 nm 미만일 시 칼코겐화물층의 역할이 미미하여 색상 조절이 어려울 수 있으며, 칼코겐화물층의 두께가 100 nm 초과일 시 칼코겐화물층의 표면 굴곡만 변화하고 칼코겐화물층이 그대로 남아있는 문제가 발생할 수 있다.
- [0039] 한편, 상기 칼코겐화물층의 증착은 스퍼터링 방법에 의해 수행될 수 있으며, 구체적으로는 RF 마그네트론 스퍼터링(Radio-frequency Magnetron Sputtering)을 통해 칼코겐화물층을 형성할 수 있다. 이와 같이 스퍼터링 방법을 통해 칼코겐화물을 증착할 경우, 표면 형상에 상관없이 균일한 두께를 가진 칼코겐화물층을 형성할 수 있다는 장점이 있다.
- [0040] 상기 스퍼터링은 당업계에서 통상적으로 사용되는 방법에 따라 수행될 수 있으며, 구체적으로 예를 들면 비활성 가스 분위기, 20 내지 35℃의 온도 및 0.1×10^{-3} 내지 10×10^{-3} torr의 진공 조건 하에서 칼코겐화물로 구성된 음극 타겟에 전력을 인가하여 칼코겐화물을 증착할 수 있다. 이때, 상기 비활성 가스는 아르곤(Ar), 질소(N_2) 또는 헬륨(He) 등일 수 있다.
- [0041] 다음으로, c) 상기 복합체를 어닐링하지 않거나 또는 100 내지 400℃에서 어닐링하여 복합체의 색상이 조절된 칼코겐화물-금속산화물 나노복합체 필름을 형성하는 단계를 수행할 수 있다.
- [0042] 이를 통해 색상을 목표하는 바에 따라 조절할 수 있으며, 투명 또는 반투명성을 가진 칼코겐화물-금속산화물 나노복합체 필름을 제조할 수 있다.
- [0043] 구체적인 일 예시로, 상기 a) 내지 c) 단계 중 스핀 속도 2,500~3,500 rpm, 칼코겐화물층의 두께 10~40 nm, 어닐링 온도 250~300℃로 조절할 시 보라색 계열의 칼코겐화물-금속산화물 나노복합체 필름을 제조할 수 있으며, a) 내지 c) 단계 중 스핀 속도 2,500~3,500 rpm, 칼코겐화물층의 두께 20~40 nm로 조절하고 어닐링을 하지 않을 시 붉은색 계열의 칼코겐화물-금속산화물 나노복합체 필름을 제조할 수 있고, a) 내지 c) 단계 중 스핀 속도 3,000~4,000 rpm, 칼코겐화물층의 두께 10~100 nm로 조절하고 어닐링을 하지 않을 시 갈색 계열의 칼코겐화물-금속산화물 나노복합체 필름을 제조할 수 있다. 이때, 상기 보라색 계열은 380 내지 430 nm 영역의 파장일 수 있으며, 붉은색 계열은 650 내지 700 nm 영역의 파장일 수 있다. 상기 갈색 계열은 둘 이상의 파장 영역대가 혼합된 것일 수 있으며, 구체적인 일 예시로 650 내지 700 nm 파장대의 붉은색 계열 및 495 내지 570 nm 파장대의 녹색 계열이 혼합된 색상일 수 있다.
- [0044] 반면, 어닐링 온도가 100℃ 미만이거나 어닐링을 하지 않을 시 상기 복합체의 색상이 어닐링하지 않은 것과 동일할 수 있으며, 어닐링 온도가 400℃를 초과할 시 복합체의 응집 현상이 발생하거나, 복합체의 물성이 변화될 수 있어 바람직하지 않다.
- [0045] 이때, 상기 어닐링은 비활성 가스와 수소의 혼합 분위기 하에서 수행될 수 있으며, 비활성 가스:수소의 혼합 부피비는 90:10 내지 99:1일 수 있다. 이와 같은 범위에서 어닐링이 효과적으로 수행될 수 있다.

- [0047] 또한, 본 발명의 다른 일 양태는 전술한 색상 조절이 가능한 칼코겐화물-금속산화물 나노복합체 필름의 제조방법으로부터 제조된 칼코겐화물-금속산화물 나노복합체 필름에 관한 것으로, 구체적으로 칼코겐화물층이 증착된 금속산화물 나노입자층을 어닐링하지 않거나 또는 100 내지 400℃에서 어닐링하여 색상이 조절된 칼코겐화물-금속산화물 나노복합체 필름으로, 상기 금속산화물 나노입자층은 기판 상에 금속산화물 나노입자를 포함하는 콜로이드 분산액을 2,000 내지 4,000 rpm으로 스핀 코팅한 것이며, 상기 칼코겐화물층은 금속산화물 나노입자층 상에 10 내지 100 nm 두께로 증착한 것인, 색상 조절이 가능한 칼코겐화물-금속산화물 나노복합체 필름에 관한 것이다.
- [0048] 이처럼, 콜로이드 분산액을 2,000 내지 4,000 rpm으로 스핀 코팅하고, 칼코겐화물층의 두께를 10 내지 100 nm로 조절하고, 칼코겐화물층이 증착된 금속산화물 나노입자층을 어닐링하지 않거나 100 내지 400℃에서 어닐링함으로써 색상 조절이 가능한 칼코겐화물-금속산화물 나노복합체 필름을 제조할 수 있다.
- [0049] 이때, 상기 금속 산화물 나노입자, 칼코겐화물 및 구체적인 공정 조건 등은 전술한 바와 동일함에 따라 중복 설명은 생략한다.
- [0051] 또한, 본 발명의 또 다른 일 양태는 전술한 색상 조절이 가능한 칼코겐화물-금속산화물 나노복합체 필름을 포함하는 투명 광전 소자에 관한 것으로, 상기 투명 광전 소자는 투명 태양전지, 투명 광배모리, 투명 광스위치 또는 투명 광검출기 등일 수 있다.
- [0052] 보다 구체적인 일 예시로, 상기 칼코겐화물-금속산화물 나노복합체 필름을 포함하는 투명 광전 소자가 투명 태양전지일 경우, 칼코겐화물-금속산화물 나노복합체 필름은 태양전지의 색상변환층으로 적용될 수 있다. 상기 칼코겐화물-금속산화물 나노복합체 필름을 태양전지의 색상변환층으로 적용할 시 변환효율 등의 태양전지 성능을 저하시키지 않으면서도 색상이 조절되어 심미성이 향상된 투명 태양전지를 제공할 수 있다.
- [0054] 이하, 실시예를 통해 본 발명에 따른 색상 조절이 가능한 칼코겐화물-금속산화물 나노복합체 필름과 이의 제조방법, 및 이를 포함하는 투명 광전 소자에 대하여 더욱 상세히 설명한다. 다만 하기 실시예는 본 발명을 상세히 설명하기 위한 하나의 참조일 뿐 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니며, 여러 형태로 구현될 수 있다.
- [0055] 또한 달리 정의되지 않은 한, 모든 기술적 용어 및 과학적 용어는 본 발명이 속하는 당업자 중 하나에 의해 일반적으로 이해되는 의미와 동일한 의미를 갖는다. 본원에서 설명에 사용되는 용어는 단지 특정 실시예를 효과적으로 기술하기 위함이고 본 발명을 제한하는 것으로 의도되지 않는다. 또한 명세서에서 특별히 기재하지 않은 첨가물의 단위는 중량%일 수 있다.
- [0057] **[특성 평가 방법]**
- [0058] ZrO_2 나노입자층, GeTe 필름 또는 나노 복합체 필름의 표면 형태는 전계 방출 주사전자현미경 (Hitachi S-4800)을 사용하여 측정하였으며, 투과율과 반사율은 Uv-Vis 분광 광도계 (Shimadzu UV-3600)를 사용하여 측정하였다.
- [0060] **[제조예 1]**
- [0061] 실리콘(Si) 기판 상에 ZrO_2 콜로이드 분산액(5 중량% in H_2O)을 도포한 후 스핀 속도를 달리 조절하여 스핀 코팅을 수행하였다.
- [0062] 스핀 코팅은 30초 동안 1,000, 2,000, 3,000 또는 4,000 rpm의 속도로 각각 수행하였으며, 상기 rpm 속도까지의 가속 시간은 5초로 고정하였다.
- [0063] 도 1의 주사전자현미경(SEM) 이미지를 참조하면, 1,000 rpm으로 스핀 코팅된 ZrO_2 나노입자층은 ZrO_2 가 불균일한 응집체를 형성하였으며(도 1의(a)), 그보다 높은 스핀 속도에서 ZrO_2 나노입자층의 장거리 균일성이 향상됨을 확인할 수 있었다(도 1의 (b-d)).

- [0064] 아울러, 도 2의 반사율 스펙트라를 참조하면, Si 기판에 스핀 코팅된 ZrO_2 나노입자층의 반사율은 스핀 속도가 증가함에 따라 감소하다가 3,000 rpm 이상에서 포화되었다. 즉, 스핀 속도가 증가함에 따라 ZrO_2 나노입자층의 균일성이 증가하다가 일정 이상 스핀 속도가 올라가면 균일성이 포화됨을 알 수 있었다.
- [0065] **[제조예 2]**
- [0066] 실리콘(Si) 기판 상에, RF 마그네트론 스퍼터링(Radio-frequency Magnetron Sputtering)을 통해 100 nm 두께를 가지도록 GeTe 필름층을 증착하였다. 상세하게, Ar 분위기의 실온에서 GeTe 타겟을 스퍼터링하였으며, 스퍼터링 중 공정 압력은 1.5×10^{-3} torr로 고정하였다. 이후, Ar : H_2 (95:5 부피비)의 혼합 가스 환경에서 20분 동안 300℃ 또는 400℃로 어닐링을 수행하였다.
- [0067] 도 3의 SEM 이미지를 통해 알 수 있는 바와 같이, 증착된 GeTe 박막을 고온에서 어닐링할 시, GeTe의 열 공식(thermal pitting) 및 응집이 발생하였다. 입계 꼭짓점에서 일어나는 열 공식은 300℃에서 시작되어 Si 기판이 공개되기 시작하였으며(도 3의 (a)), 어닐링 온도가 400℃로 증가함에 따라 GeTe 박막이 깨져서 불연속적으로 변화하였다(도 3의 (b)).
- [0068] 고온에서 박막의 이러한 형태학적 불안정성은 박막 재료의 향상된 표면 확산과 점성 흐름에서 비롯되었다. 질량 수송의 원동력은 박막 표면의 곡률에 따라 달라지는 화학 포텐셜의 기울기이다. 볼록한 표면에서 원자의 화학 포텐셜이 오목한 표면에서보다 높기 때문에, 박막의 융점 근처에서 원자 이동을 통해 박막의 표면 평탄화 및 리플로우가 발생할 수 있다.
- [0069] 아울러, 도면에 도시되진 않았으나, GeTe 박막의 두께가 감소할수록 입자 크기에 대한 박막 두께의 비율이 감소하기 때문에 파열 및 응집 경향이 강해질 수 있으며, GeTe 박막의 응집 및 리플로우 특성은 구조 조정을 위한 나노 복합 필름의 제조에 유용하게 적용된다.
- [0070] **[제조예 3]**
- [0071] Si 기판 상에 ZrO_2 콜로이드 분산액(5 중량% in H_2O)을 도포한 후 3,000 rpm의 속도로 스핀 코팅을 수행하여 ZrO_2 나노입자층을 형성하였으며, 상기 rpm 속도까지의 가속 시간은 5초로 조절하였다.
- [0072] 다음으로, 상기 ZrO_2 나노입자층 상에, RF 마그네트론 스퍼터링을 통해 15 nm 두께를 가지도록 GeTe 필름층을 형성하였다. 상세하게, Ar 분위기의 실온에서 GeTe 타겟을 스퍼터링하였으며, 스퍼터링 중 공정 압력은 1.5×10^{-3} torr로 고정하였다. 이후, Ar : H_2 (95:5 부피비)의 혼합 가스 환경에서 20분 동안 300℃로 어닐링을 수행하여 칼코겐화물-금속산화물 나노복합체 필름을 제조하였다.
- [0073] 그 결과, 도 4에 도시된 바와 같이, 어닐링 전의 칼코겐화물-금속산화물 나노복합체 필름(도 4의 (a)) 대비 어닐링 후의 칼코겐화물-금속산화물 나노복합체 필름(도 4의 (b))이 입자 연결성이 향상된 것을 확인할 수 있었다. 이는 어닐링 동안의 질량 수송이 칼코겐화물-금속산화물 나노복합체 박막의 미세 구조를 더 조밀하게 만든다는 것을 의미한다.
- [0075] **[실시예 1]**
- [0076] 기판을 실리콘 기판이 아닌 유리 기판으로 달리한 것 외 모든 공정을 상기 제조예 3과 동일하게 수행하였다.
- [0077] **[실시예 2]**
- [0078] GeTe 필름층이 30 nm 두께를 가지도록 조절한 것 외 모든 공정을 상기 실시예 1과 동일하게 수행하였다.
- [0079] **[실시예 3]**
- [0080] 어닐링을 수행하지 않은 것 외 모든 공정을 상기 실시예 2와 동일하게 수행하였다.
- [0081] **[실시예 4]**
- [0082] 스핀 속도 4,000 rpm, GeTe 필름층의 두께 15 nm 및 어닐링을 수행하지 않은 것 외 모든 공정을 상기 실시예 2와 동일하게 수행하였다.

[0083] [실시예 5]

[0084] GeTe 필름층의 두께를 70 nm로 달리한 것 외 모든 공정을 상기 실시예 3과 동일하게 수행하였다.

[0086] 상기 실시예 1 내지 5에서 각각 제조된 칼코겐화물-금속산화물 나노복합체 필름에 가시광선을 투과하여 색상 변화를 관찰하였으며, 그 결과를 하기 표 1 및 도 5에 나타내었다.

표 1

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5
스핀 코팅 속도 (rpm)	3,000	3,000	3,000	4,000	3,000
GeTe층 두께 (nm)	15	30	30	15	70
어닐링 온도 (°C)	300	300	x	x	x
색상	보라색	보라색	붉은색	밝은 갈색	갈색

[0088] 상기 표 1 및 도 5를 참조하면, 스핀 코팅 속도, GeTe층 두께, 어닐링 온도를 변화시켜 색상 조절이 가능함을 확인할 수 있다.

[0089] 이러한 칼코겐화물-금속산화물 나노복합체 필름의 유의한 효과는 투명 열 반사체와 투명 태양 전지 및 광 검출기와 같은 광전 장치에 적용되어 색상을 조정하여 미관을 향상시킬 수 있다.

[0091] [제작예 1]

[0092] 도 6에 도시된 바와 같이, 실시예 5의 칼코겐화물-금속산화물 나노복합체 필름을 기존 투명 태양전지의 색상변환층으로 적용하여 투명 태양전지를 제조하였다.

[0093] [비교제작예 1]

[0094] 실시예 5의 칼코겐화물-금속산화물 나노복합체 필름을 적용하지 않고, 기존 방식대로 투명 태양전지를 제조하였다.

[0096] 태양전지 효율 측정 장비를 사용하여 제작예 1 및 비교제작예 1에서 각각 제조된 투명 태양전지의 개방전압 (Voc, [V]), 단락전류 (Isc, [mA]), 단락전류밀도 (Jsc, [mA/cm²]), Fill Factor (FF, [%]) 및 변환효율 (Eff, [%])을 측정하였으며, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

표 2

	Voc (V)	Isc (mA)	Jsc (mA/cm ²)	FF (%)	Eff (%)
제작예 1	0.882	2.93	11.71	65.4	6.76
비교제작예 1	0.879	2.91	11.62	65.5	6.69

[0098] 상기 표 2를 참조하면, 제작예 1 및 비교제작예 1에서 각각 제조된 투명 태양전지를 그 특성이 유사 수준으로, 실시예 5의 칼코겐화물-금속산화물 나노복합체 필름이 적용된 투명 태양전지의 변환효율이 다소 높은 것을 확인할 수 있었다.

[0099] 이는 실시예 5의 칼코겐화물-금속산화물 나노복합체 필름에 의한 투과광의 광흡수층으로의 재반사 효과로 인하여 단락전류밀도 (Jsc)가 증가하였기 때문인 것으로 추론된다.

[0100] 아울러, 도 6에 도시된 바와 같이, 실시예 5의 칼코겐화물-금속산화물 나노복합체 필름이 적용된 투명 태양전지의 경우, 투명도가 여전히 유지되면서도 색상이 갈색으로 조절된 것을 확인할 수 있다.

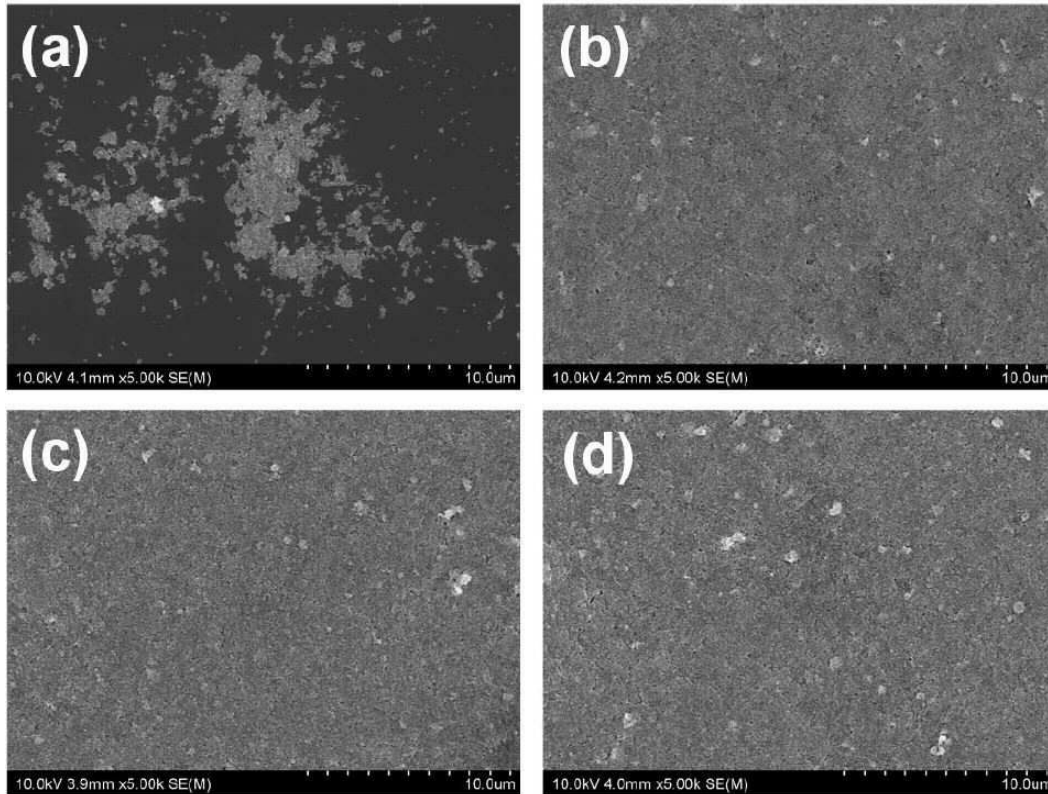
[0101] 이와 같이, 본 발명에 따른 칼코겐화물-금속산화물 나노복합체 필름을 투명 태양전지에 적용할 시, 변환 효율을 저하시키지 않으면서도 색상을 조절하여 미관을 향상시킬 수 있다.

[0103] 이상과 같이 특정된 사항들과 한정된 실시예를 통해 본 발명이 설명되었으나, 이는 본 발명의 보다 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것일 뿐, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다.

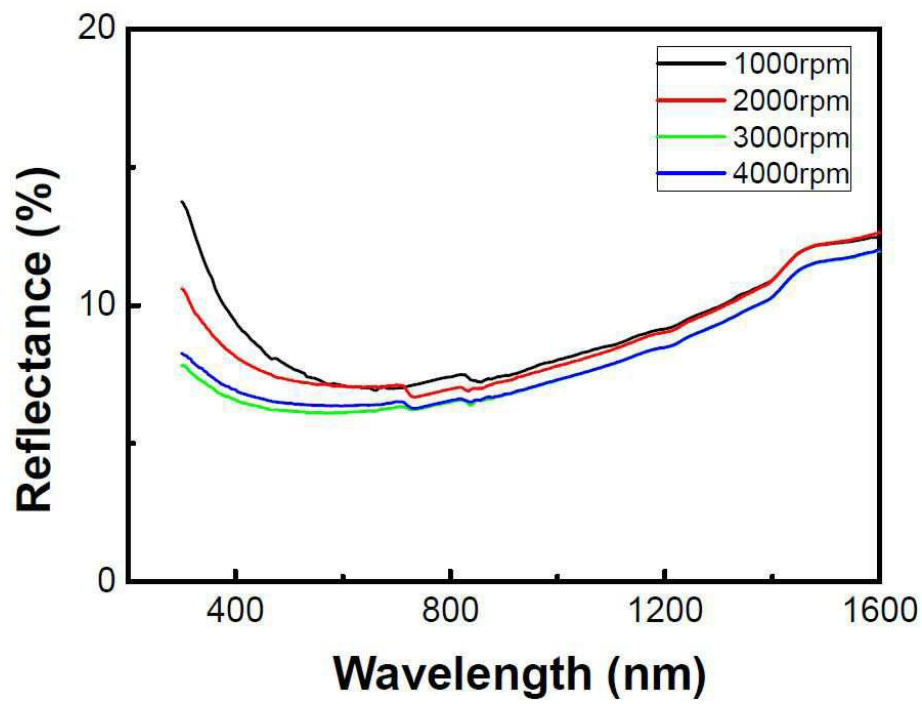
[0104] 따라서, 본 발명의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

도면

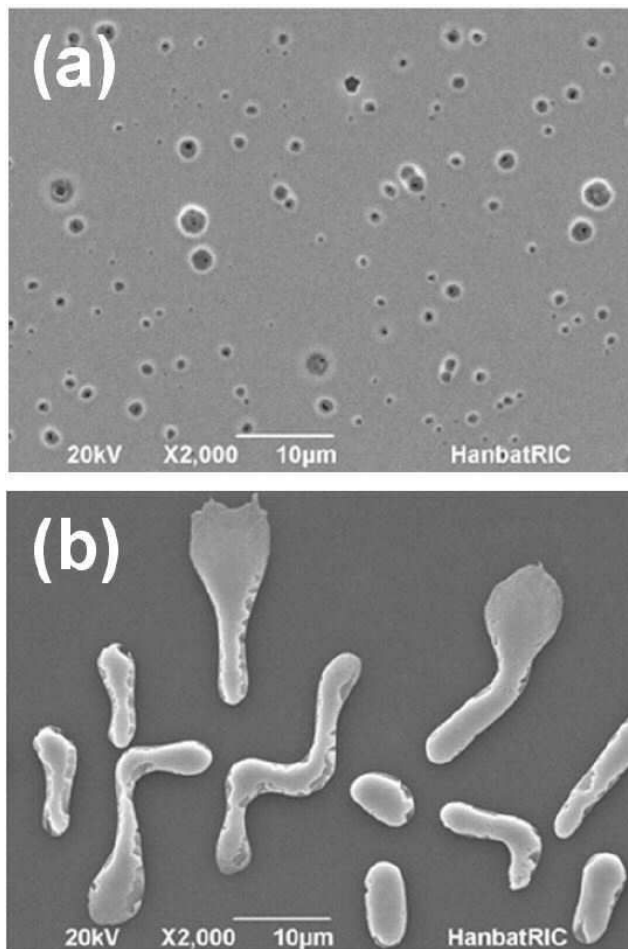
도면1



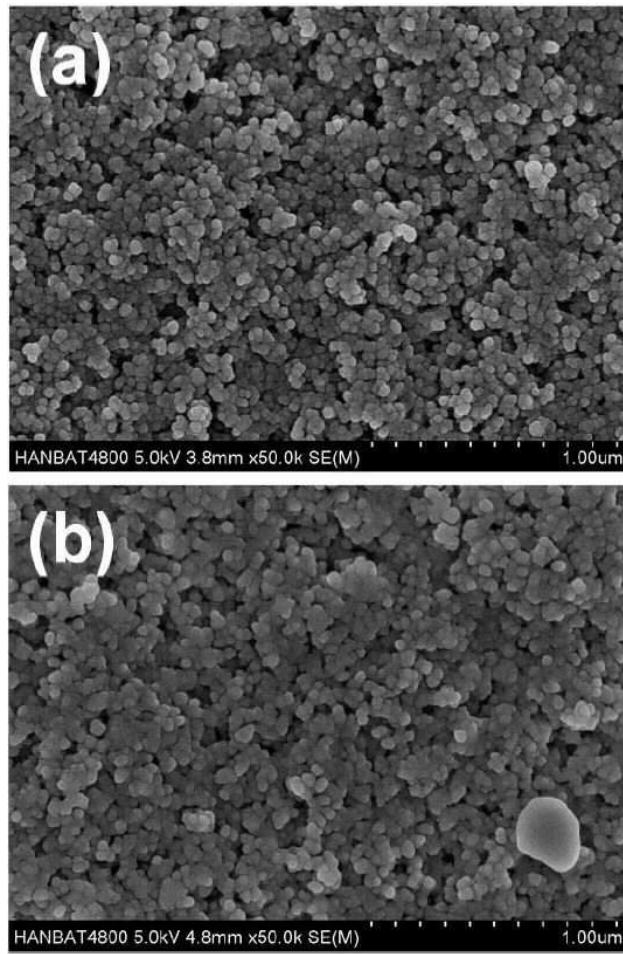
도면2



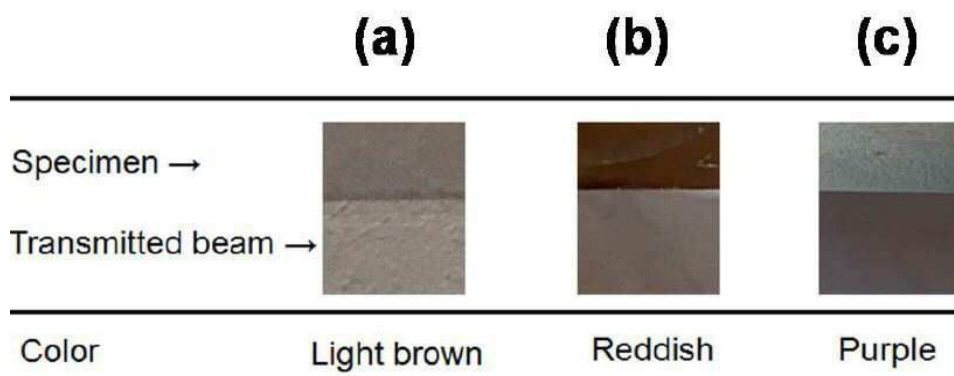
도면3



도면4



도면5



도면6

