(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0025933
(43) 공개일자 2020년03월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C04B 41/80 (2006.01) *C04B 35/622* (2006.01)
C04B 41/45 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C04B 41/80 (2013.01)
C04B 35/491 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0103964
(22) 출원일자 2018년08월31일
심사청구일자 2018년08월31일

(71) 출원인
울산대학교 산학협력단
울산광역시 남구 대학로 93(무거동)
(72) 발명자
김태헌
울산광역시 남구 대학로 93 (무거동) 울산대학교 자연과학대학 물리학과 8호관 317호
안창원
울산광역시 중구 반구정6길 36 (반구동) 3층
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
이원희

전체 청구항 수 : 총 13 항

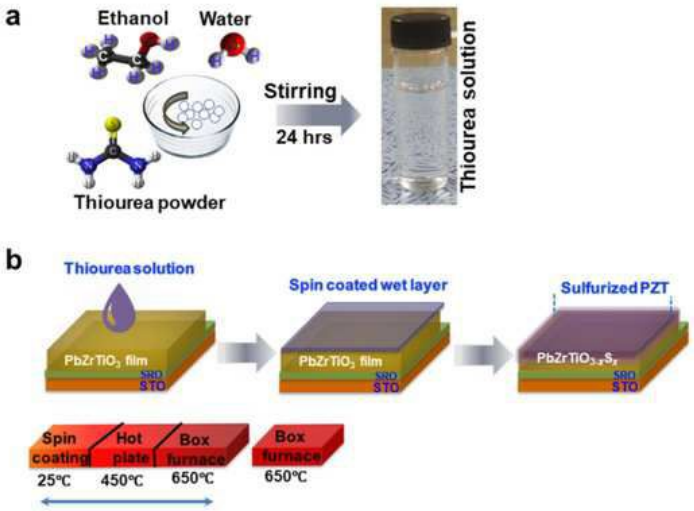
(54) 발명의 명칭 **화학적 용해법에 기반한 황이온 치환 기술**

(57) 요 약

본 발명의 일 측면에 따르면, 복합체 산화물 $Pb(Zr,Ti)O_3$ (PZT) 막의 새롭고 간단하면서도 정밀한 방법의 황 치환법이 개시된다.

이를 통해, 황 도핑의 보다 정밀한 제어를 가능하게 하여, 복합체 산화물에서의 물리적 특성에 황화 처리가 미치는 영향을 손쉽게 파악할 수 있으며, 우수한 물리적 특성을 갖는 복합체 산황화물 또는 황화물을 제조할 수 있는 효과가 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C04B 35/62222 (2013.01)
C04B 41/4558 (2013.01)
(72) 발명자
김일원
울산광역시 남구 대학로 93 (무거동) 울산대학교
자연과학대학 물리학과 8관 319호

시라즈 무하마드
울산광역시 남구 대학로 93 (무거동) 울산대학교
자연과학대학 물리학과 8호관 318호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2018-0078
부처명 과학기술정보통신부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 중견연구자지원사업
연구과제명 무연 압전 세라믹스의 압전 도메인 엔지니어링
기 여 율 30/100
주관기관 울산대학교
연구기간 2018.03.01 ~ 2019.02.28
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2018-0022
부처명 교육부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 기본연구지원사업
연구과제명 페로브스카이트 산화물 이종구조에서 산소 팔면체 구조 제어를 통한 발현 물성의 구현(2)
기 여 율 30/100
주관기관 울산대학교
연구기간 2018.03.01 ~ 2019.02.28
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2017-0624
부처명 교육부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 중점연구소지원사업
연구과제명 (국고)그린에너지 하베스트-스토리지 소재/소자연구(3단계 3차년도)
기 여 율 20/100
주관기관 울산대학교
연구기간 2017.09.01 ~ 2018.08.31
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2018-0656
부처명 과학기술정보통신부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 기초연구실사업
연구과제명 저차원 나노물질 기반 하이브리드소자 연구실
기 여 율 20/100
주관기관 울산대학교
연구기간 2018.07.01 ~ 2019.04.30

명 세 서

청구범위

청구항 1

복합체 산화물 막의 황 원소 치환 방법으로서,

황 함유 용액을 제조하는 단계(단계 a);

상기 황 함유 용액을 복합체 산화물 막 위에 스핀 코팅하는 단계(단계 b); 및

상기 스핀 코팅된 복합체 산화물 막을 열처리하는 단계(단계 c);

를 포함하는 복합체 산화물 막의 황 원소 치환 방법.

청구항 2

복합체 산화물 막의 황 원소 치환 방법으로서,

황 함유 용액을 제조하는 단계(단계 1);

상기 단계 1 에서 제조한 용액을 복합체 산화물 용액과 혼합하는 단계(단계 2);

상기 혼합 용액을 기판 상에 스핀 코팅하는 단계(단계 3);

스핀 코팅된 혼합 용액을 핫 플레이트에서 경화하는 단계(단계 4); 및

경화되어 형성된 층을 열처리하는 단계(단계 5);

를 포함하는 복합체 산화물 막의 황 원소 치환 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 복합체 산화물이 하기 식 (1) 로 나타내는 산화물인 것을 특징으로 하는 복합체 산화물 막의 황 원소 치환 방법.

$Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ (1)

(x 는 $0 \leq x \leq 1$ 임.)

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 단계 a 또는 단계 1 은 황 함유 화합물을 에탄올 및 물을 포함하는 용매에 용해시켜 제조하는 단계인 것을 특징으로 하는 복합체 산화물 막의 황 원소 치환 방법.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서,

황 함유 용액은 티오우레아(CH_4N_2S) 용액인 것을 특징으로 하는 복합체 산화물 막의 황 원소 치환 방법.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 단계 b 또는 단계 3 은 1000 내지 5000 rpm 으로 10 초 내지 1 분간 스핀 코팅하는 단계인 것을 특징으로 하는 복합체 산화물 막의 황 원소 치환 방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 단계 c 는 300 내지 500 ℃에서 열처리하는 단계와 550 내지 750 ℃ 에서 열처리하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 복합체 산화물 막의 황 원소 치환 방법.

청구항 8

제2항에 있어서,

상기 단계 4 는 200 내지 500 ℃ 에서 3 내지 15 분간 경화하는 단계인 것을 특징으로 하는 복합체 산화물 막의 황 원소 치환 방법.

청구항 9

제2항에 있어서,

상기 단계 5 는 400 내지 900 ℃ 에서 5 분 내지 2 시간 열처리 처리하는 단계인 것을 특징으로 하는 복합체 산화물 막의 황 원소 치환 방법.

청구항 10

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 단계 b 내지 c 또는 단계 3 내지 5 는 1 회 내지 10 회 반복되는 것을 특징으로 하는 복합체 산화물 막의 황 원소 치환 방법.

청구항 11

제1항 또는 제2항에 기재된 복합체 산화물 막의 황 원소 치환 방법에 의해 제조된 황 도핑 복합체 산황화물.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 복합체 산황화물은 하기 식 (2) 로 나타내는 산황화물인 것을 특징으로 하는 복합체 산황화물.

$$Pb(Zr_xTi_{1-x})O_{3-y}S_y \quad (2)$$

(x 는 0 ≤ x ≤ 1 이며, y 는 0 < y < 3 임.)

청구항 13

제1항 또는 제2항에 기재된 복합체 산화물 막의 황 원소 치환 방법에 의해 산소가 모두 치환된 복합체 황화물로서, 하기 식 (3) 으로 나타내는 것을 특징으로 하는 복합체 황화물.

$Pb(Zr_xTi_{1-x})S_3$ (3)

(x 는 0 ≤ x ≤ 1 임.)

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 화학적 용해법에 기반한 황이온 치환 방법 및 이러한 방법으로 제조된 황이온 치환 물질에 관한 발명으로서, 상세하게는, 티오우레아(thiourea) 용액의 농도를 조절하여 복합체 산화물 $Pb(Zr,Ti)O_3$ (PZT) 박막의 황 이온 치환을 제어하는 방법 및 산화물 내 산소 이온이 황 이온으로 치환된 복합체 산황화물 $Pb(Zr,Ti)O_{3-x}S_x$ 에 관한 발명이다.

배 경 기 술

[0003] 복합 산화물의 음이온 치환은 새로운 다기능 물질을 인공적으로 합성하거나 자연에 존재하지 않는 비정상적인 물리적 현상을 실현하는데 있어서 큰 관심 대상이다. 특히, 황 원소는 산소 원소와 동일한 원자가 전자를 가지고, 산소 원자보다 큰 이온 반경을 가지고 있기 때문에 큰 주목을 받아왔다. 그러나, 관련 물리적 특성에 대한 황화 효과는, 고결정성 산황화물의 합성이 어렵고 도핑 수준을 조작하기가 어렵기 때문에, 지금껏 거의 연구되지 않았다.

[0005] 아울러, 이전 문헌들에 따르면, 대부분의 덩치 복합체 산황화물은 세라믹 복합체 및 다결정질에 관한 것이다. 실험적으로는, 황 원소의 휘발성 때문에 화학양론적인 황 농도를 갖는 단결정을 합성하는 것은 매우 도전적인 일이다. 기존의 고체-상태-반응 방법(solid-state-reaction method)에서는, 통상적으로 소결 공정에서, 1,000 ℃ 이상의 매우 높은 온도가 요구된다. 이러한 높은 소결 온도에서는, 황 원자는 쉽게 증발되어, 최종 화합물에서의 전체 황의 함유량이 결핍되게 된다. 따라서, 이러한 재료합성 공정 상의 한계점을 극복하기 위하여, 새로운 합성법의 개발이 필수적이며, 복합체 산황화물의 물성을 근본적으로 이해하기 위해서도 필요하다.

[0007] 이러한 이유로, 전기로에서의 화학 기상 증착법, CS_2 또는 H_2S 가스 하에서의 열 어닐링 등과 같은 다양한 합성 방법들이 복합체 산화물의 황화를 위해서 적용되어 왔다. 먼저, 기존 방법에서는 원천 복합체 산화물을 CS_2 및 H_2S 와 같은 황 원소를 포함하는 전구체와 특정 온도에서 화학적으로 반응시켜, 최종 산황화물을 제작한다. 하지만, 이와 같은 제작 방법에서는 재료합성 공정 중에 황 이온의 도핑 농도의 정밀한 조절이 매우 어렵다는 문제가 있다. 그러므로, 정확하게 조절된 황 함유량을 갖는 복합체 산황화물을 인공적으로 설계 및 구현하기 위해서는 새로운 합성법이 개발될 필요가 있다.

선행기술문헌

비특허문헌

[0009] (비특허문헌 0001) Amarsanaa, G., Odkhuu, D., Ahn, C. W. & Kim, I. W. Sulfur (anion) manipulated highly polar stable ferroelectric perovskite under epitaxial strain, J. Appl. Phys. 116, 194105 (2014).

(비특허문헌 0002) Perera, S. et al. Chalcogenide perovskites-an emerging class of ionic semiconductors. Nano Energy 22, 129-135 (2016).

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본원에서는, 복합체 산화물 $Pb(Zr,Ti)O_3$ (PZT) 박막의 황 이온 도핑을 위한 새롭고 용이한 치환 방법을 제시하고자 한다. 앞서 언급한 기존 방법들과는 다르게, 본원에서는 화학적 용해법을 기반으로 한 황 이온 치환법을 개발하였다. 이러한 치환법을 이용하여, 복합체 산화물 내 황 이온 도핑을 화학양론적으로 보다 정밀한 제어하는 것이 가능하다. 더 나아가, 황화 처리가 복합체 산화물의 물리적 특성에 미치는 영향을 손쉽게 파악하며, 이를 바탕으로, 우수한 발현 물성을 갖는 복합체 산황화물을 인공적으로 합성하고자 하였다.

과제의 해결 수단

[0012] 상기 목적을 달성하기 위하여,

[0013] 본 발명의 일 측면에 따라, 황 함유 용액을 제조하는 단계(단계 a);

[0014] 상기 황 함유 용액을 복합체 산화물 막 위에 스핀 코팅하는 단계(단계 b); 및

[0015] 상기 스핀 코팅된 복합체 산화물 막을 열처리하는 단계(단계 c);

[0016] 를 포함하는 복합체 산화물 막의 황 이온 치환 방법이 제공된다.

[0018] 또한,

[0019] 황 함유 용액을 제조하는 단계(단계 1);

[0020] 상기 단계 1 에서 제조한 용액을 복합체 산화물 용액과 혼합하는 단계(단계 2);

[0021] 상기 혼합 용액을 기판 상에 스핀 코팅하는 단계(단계 3);

[0022] 스핀 코팅된 혼합 용액을 핫 플레이트에서 경화하는 단계(단계 4); 및

[0023] 경화되어 형성된 층을 열처리하는 단계(단계 5);

[0024] 를 포함하는 복합체 산화물 막의 황 이온 치환 방법이 제공된다.

[0026] 아울러, 본 발명의 다른 측면에 따라, 상기 복합체 산화물 막의 황 원소 치환 방법에 의해 하기식으로 나타내는 황 도핑 복합체 산황화물이 제공된다.

[0027] $Pb(Zr,Ti)O_{3-x}S_x$ (x 는 $0 < x < 3$ 임.)

[0029] 또한, 본 발명의 또다른 측면에 따라, 상기 복합체 산화물 막의 황 원소 치환 방법에 의해 산소가 모두 치환된 복합체 황화물로서, 하기 식으로 나타내는 것을 특징으로 하는 복합체 황화물이 제공된다.

[0030] $Pb(Zr,Ti)S_3$

발명의 효과

[0032] 본 발명의 일 측면에 따른 화학적 용해법에 기반한 황이온 치환 방법은, 티오우레아 용액을 전구체로서 사용함으로써 강유전체 PZT 박막의 황 도핑 수준을 정밀하게 제어할 수 있고, 황 이온 치환 방법 또한 간단 용이하다는 장점이 있다. 아울러, 이러한 황화 처리를 통하여 제조된 PZT 박막은 우수한 강유전 분극 특성과 향상된 정방 결정구조 및 높은 큐리 온도(Curie temperature)를 나타낸다. 반면에, PZT 박막의 전자 구조 내 밴드 갭이 감소한다. 이러한 복합체 산황화물에서의 물성 변화를 바탕으로, 고효율 및 다기능성을 갖는 새로운 강유전체 광전지 소자를 인공적으로 설계 및 구현하는 것이 잠재적으로 가능하다.

도면의 간단한 설명

[0034] 도 1 는 티오우레아를 이용한 황화물 용액 합성 및 이를 이용한 황화물 박막 제조방법을 나타낸다.

도 2 는 황 도핑량을 제어한 PZT 산황화물 $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_{3-x}S_x$ 막의 제조방법을 나타낸다.

도 3 은 순수 $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ 막의 강유전성 특성보다 향상된 황화 $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ 막의 강유전 특성을 나타낸다.

도 4 는 $SrRuO_3/SrTiO_3$ 기판 상에 성장한 막들의 타원 편광법과 자외선-가시광 투과도 측정 결과로서, 황화 $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ 막의 밴드갭이 순수 $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ 막의 밴드갭보다 작은 것을 나타낸다.

도 5 는 황의 도핑량에 따른 강유전 이력곡선의 변화를 나타낸다.

도 6 는 막의 표면으로부터 황 원소 조성 분포를 나타낸다.

도 7 은 $Pt/TiO_2/SiO_2/Si(100)$ 기판 상에 성장한 황화 $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ 막의 밴드갭이 순수 $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ 막의 밴드갭보다 작은 것을 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0035] 이하, 본 발명의 실시예 및 첨부된 도면을 참조해서 본 발명을 상세히 설명한다. 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면, 실시예 및 도면을 통해 본 발명의 기술적 사상이 명확하게 이해될 수 있으며, 본 발명이 속하는 기술적 사상의 범위 내에서 다양한 형태로 변형될 수 있다.

[0037] 본 발명의 일 측면에서,

[0038] 황 함유 용액을 제조하는 단계(단계 a);

[0039] 상기 황 함유 용액을 복합체 산화물 막 위에 스핀 코팅하는 단계(단계 b); 및

[0040] 상기 스핀 코팅된 복합체 산화물 막을 열처리하는 단계(단계 c);

[0041] 를 포함하는 복합체 산화물 박막의 황 이온 치환 방법이 제공된다.

[0043] 상기 복합체 산화물은 Pb, Zr, Ti, O 를 포함하는 PZT 산화물이라면 특별히 제한되지는 않으나, 예를 들어, 하기 식으로 나타내는 페로브스카이트 산화물일 수 있다.

[0044] $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$

[0045] (x 는 $0 \leq x \leq 1$ 임.)

[0047] 본 발명의 일 구체예로서,

[0048] 상기 단계 a 에 있어서, 황 함유 용액은 황화 반응의 전구체로서 사용될 수 있는 황 원소를 포함하는 화합물의

용액인 것이라면 특별히 제한되지는 않으나, 상기 화합물의 예로서는, 디부틸 설파이드(Dibutyl sulfide; $CH_3(CH_2)_3S(CH_2)_3CH_3$), 디프로필 설파이드(Dipropyl sulfide; $(CH_3CH_2CH_2)_2S$), 디벤질 설파이드(Dibenzyl sulfide; $C_6H_5CH_2)_2S$), 티오우레아(CH_4N_2S)를 들 수 있으며, 바람직하게는 티오우레아(CH_4N_2S) 일 수 있다.

[0049] 상기 단계 a 는 황 함유 용액을 제조하는 방법으로서는 다양한 방법이 존재할 수 있으나, 간단한 방법으로 황 함유 화합물을 용매에 용해시켜 제조할 수 있다. 이 경우, 황 함유 화합물은 고상, 분말, 액상 등의 형태일 수 있으며, 티오우레아의 경우, 티오우레아 분말을 용매에 용해함으로써, 황 함유 용액을 제조할 수 있다.

[0050] 아울러, 상기 용매는, 황 원소를 포함하는 화합물을 용해시킬 수 있는 용매에 해당하는 것이라면, 그 종류가 특별히 제한되지는 않으며, 그 예로서는, 물, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 펜탄올, 헥산올, 헵탄올 등의 탄소수 1 내지 10 의 알코올 또는 이들의 조합을 들 수 있다.

[0051] 또한, 상기 제조된 황 함유 용액은 화합물 및 용매가 잘 분산될 수 있도록, 지속적인 교반을 수행할 수 있으며, 이러한 교반 시간은 약 1 내지 48 시간, 6 내지 36시간, 12 내지 30 시간, 또는 18 내지 24시간 일 수 있다.

[0053] 본 발명의 다른 구체예에서,

[0054] 상기 단계 b 에 있어서, 단계 a 에서 제조한 용액은 다양한 복합체 산화물 막 상에 스핀 코팅될 수 있으며, 이러한 산화물 막의 종류로는 상기 황 함유 용액이 스핀 코팅될 수 있는, 즉 황화시키고자 하는 복합체 산화물 막이면 특별히 제한되지는 않으며, 일례로서 $Pb(Zr,Ti)O_3$ 일 수 있다.

[0056] 상기 스핀 코팅은 이 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면, 그 속도나 시간에 대해서는 다양하게 변형하여 사용 가능하나, 일례로서, 약 1000 내지 5000 rpm, 일 수 있고, 10 초 내지 1 분 동안 수행할 수 있다.

[0058] 본 발명의 또 다른 구체예에서,

[0059] 상기 스핀 코팅된 복합체 산화물 막을 열처리하는 단계 c 를 수행할 수 있다. 상기 열처리 단계를 실시함으로써, 스핀 코팅된 황 함유 용액이 산화물 막에 침투 및 합성될 수 있다. 상기 단계 c 에 있어서는, 열처리 방법으로 다양한 방법이 수행될 수 있으며, 특히 핫 플레이트에서 열처리되는 공정 및 박스 노(box furnace)에서 열처리되는 공정을 포함할 수 있다.

[0060] 상기 핫 플레이트에서 열처리되는 공정은 300 내지 500 ℃에서 3 내지 15 분간 열처리될 수 있으며, 박스 노에서 열처리되는 공정은 550 내지 750 ℃ 에서 열처리될 수 있다.

[0062] 본 발명의 방법에 따라 제조된 복합체 산황화물 막은 그 두께를 조절하기 위하여, 상기 단계 b 내지 단계 c 를 반복하여 수행할 수 있다. 이 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면, 원하는 두께의 막을 형성하기 위하여, 상기 반복 횟수를 적절히 조절할 수 있으며, 일례로, 1 회 이상 수행될 수 있다.

[0064] 본 발명의 다른 측면에서는,

[0065] 황 함유 용액을 제조하는 단계(단계 1);

[0066] 상기 단계 1 에서 제조한 용액을 복합체 산화물 용액과 혼합하는 단계(단계 2);

[0067] 상기 혼합 용액을 기판 상에 스핀 코팅하는 단계(단계 3);

[0068] 스핀 코팅된 혼합 용액을 핫 플레이트에서 경화하는 단계(단계 4); 및

[0069] 경화되어 형성된 층을 열처리하는 단계(단계 5);

[0070] 를 포함하는 복합체 산화물 막의 황 원소 치환 방법이 제공된다.

[0072] 상기 복합체 산화물은 앞서 언급한 바와 같이, Pb, Zr, Ti, O 를 포함하는 PZT 산화물이라면 특별히 제한되지는 않으며, 하기 식으로 나타내는 페로브스카이트 산화물일 수 있다.

[0073] $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$

[0074] (x 는 $0 \leq x \leq 1$ 임.)

[0076] 본 발명의 일 구체예에서,

[0077] 상기 단계 1 에 있어서는, 앞선 예로서 언급한 황 원소를 포함하는 화합물의 용액일 수 있으며, 바람직하게는 티오우레아(CH_4N_2S) 를 포함한 용액일 수 있다. 상기 단계 1 의 황 함유 용액을 제조하는 방법은 앞서 언급한 단계 a 의 황 함유 용액을 제조하는 방법과 동일하다.

[0079] 본 발명의 다른 구체예에서,

[0080] 상기 단계 2 에 있어서, 단계 1 에서 제조한 용액을 복합체 산화물 용액과 혼합하는 단계를 포함할 수 있다. 이러한 복합체 산화물 용액은 다양한 복합체 산화물 용액에 해당할 수 있어, 그 종류가 특별히 제한되지는 않으나, 그 일례로서 $Pb(Zr,Ti)O_3$ 를 들 수 있다.

[0081] 상기 단계 2 에 있어서, 복합체 산화물 용액은 구체적으로, 복합체 산화물과 용매를 혼합하여 제조될 수 있으며, 상기 용매는 복합체 산화물과 혼합하여 졸겔(sol-gel) 용액을 형성할 수 있는 것일 수 있다.

[0082] 상기 용매의 예로서는, 프로판올, 부탄올, 메톡시에탄올 등을 들 수 있으며, 아세트산 및 2-메톡시에탄올 혼합물인 것일 수 있다. 특히, 상기 아세트산은 본원 발명의 황화 반응에서, 촉매의 역할을 할 수 있다는 점에서 바람직하게 사용될 수 있다.

[0083] 상기 용매로서, 아세트산 및 2-메톡시에탄올이 사용되는 경우, 혼합되는 용매의 비율은 아세트산 대 2-메톡시에탄올의 비가 1:10 내지 10:1, 1:5 내지 5:1, 1:3 내지 3:1, 1:2 내지 2:1, 또는 1:1 일 수 있다.

[0085] 본 발명의 또 다른 구체예에서,

[0086] 상기 단계 3 에 있어서, 단계 2 에서 혼합된 혼합 용액은 기판 상에 스핀 코팅될 수 있으며, 이러한 기판의 종류로는 상기 혼합 용액이 스핀 코팅될 수 있는 기판이면 특별히 제한되지는 않으나, 일례로서 $Pt/TiO_2/SiO_2/Si$ 또는 $SrRuO_3/SrTiO_3$ 기판일 수 있다.

[0088] 상기 스핀 코팅은 이 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면, 그 속도나 시간에 대해서는 다양하게 변형하여 사용 가능하나, 일례로서, 약 1000 내지 5000 rpm, 일 수 있고, 10 초 내지 1 분동안 수행할 수 있다.

[0090] 본 발명의 일 구체예에서,

[0091] 상기 스핀 코팅된 혼합 용액은 핫 플레이트 상에서 경화시키는 단계 4 를 수행할 수 있다. 상기 단계 4 에 있어서는, 혼합 용액을 경화시키는 방법으로 다양한 방법이 수행될 수 있으나, 일례로서 핫 플레이트 상에서 경화하는 방법일 수 있으며, 약 200 내지 700 ℃, 300 내지 600 ℃, 또는 400 내지 500 ℃ 의 온도에서, 3 내지 15 분, 5 내지 10 분, 또는 6 내지 8 분간 경화 처리를 실시할 수 있다.

[0093] 본 발명의 다른 구체예에서,

[0094] 상기 단계 4 의 경화 단계 이후 형성된 복합체 산황화물 층은 열처리(단계 5)을 수행할 수 있다. 상기 단계 5 에 있어서, 상기 열처리는 박스 노(box furnace)에서 수행될 수 있으며, 약 400 내지 900 ℃, 500 내지 800 ℃, 또는 600 내지 700 ℃ 의 온도에서, 5 분 내지 2 시간, 10 분 내지 1 시간, 또는 20 분 내지 40 분 동안 열처리를 실시할 수 있다.

[0096] 본 발명의 방법에 따라 제조된 복합체 산황화물 막은 그 두께를 조절하기 위하여, 상기 3 내지 5 단계를 반복하여 수행할 수 있다. 이 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면, 원하는 두께의 막을 형성하기 위하여, 상기 반복 횟수를 적절히 조절할 수 있다.

[0098] 본 발명의 또 다른 측면에서는,

[0099] 본 발명에 따른 복합체 산화물 막의 황 원소 치환 방법에 의해 제조된 황 도핑 복합체 산황화물이 제공된다.

[0100] 상기 황 도핑 복합체 산황화물은 Pb, Zr, Ti 를 포함하는 PZT 산화물로부터 황이 치환되어 제조된 것이라면 특별히 제한되지는 않으나, 예를 들어, 하기 식으로 나타내는 산황화물일 수 있다.

[0101] $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_{3-y}S_y$

[0102] (x 는 $0 \leq x \leq 1$ 이며, y 는 $0 < y < 3$ 임.)

[0103] 본 발명에 따른 황 원소 치환 방법을 이용하여 산황화물을 제조하는 경우, 황 원소의 도핑 레벨을 매우 정밀하게 조절할 수 있다는 점에서, 상기 y 를 임의로 조절 가능하다. 구체적으로는, 전구체인 티오우레아 분말의 첨가량을 조절하여 전구체 용액의 농도를 달리 함으로써, 생성되는 산황화물의 도핑 정도를 조절할 수 있다.

[0104] 제조된 산황화물의 황 도핑 정도는 상기 식 중 y 값에 따라 달리 표현될 수 있으며, 예를 들어, 0 초과 3 미만, 0 초과 2 이하, 0 초과 1 이하, 0 초과 0.5 이하, 0 초과 0.1 이하 또는 0 초과 0.05 이하일 수 있으며, 황 도핑 정도에 따른 분극 특성을 고려하였을 때, 0 초과 0.03 이하, 0.01 이상 0.02 이하인 것이 바람직하다.

[0106] 한편, 본 발명의 다른 측면에서는,

[0107] 본 발명에 따른 복합체 산화물 막의 황 원소 치환 방법에 의해 제조된 복합체 황화물이 제공된다.

[0108] 상기 황 도핑 복합체 황화물은, 그 종류로 특별히 제한되지는 않으나, Pb, Zr, Ti 를 포함하는 PZT 산화물로부터 산소가 모두 황으로 치환되어 제조된 것일 수 있으며, 전구체인 티오우레아를 과량으로 투입하여 오랜 반응 끝에 제조된 것으로 이해될 수 있다. 상기 황 도핑 복합체 황화물은 예를 들어, 하기 식으로 나타내는 황화물일 수 있다.

[0109] $Pb(Zr_xTi_{1-x})S_3$

[0110] (x 는 $0 \leq x \leq 1$ 임.)

[0112] 이하, 본 발명을 실시예를 통해 상세히 설명한다.

[0113] 단, 실시예 및 도면의 상세한 설명은 본 발명을 구체적으로 예시하는 것일 뿐, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.

[0115] **<실시예>**

[0116] **강유전체 $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ 막 제조**

[0117] 고 결정성을 갖는 강유전체 $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ (PZT) 박막을 제조하기 위하여, 깨끗한 PZT (0.4 mole/L) 용액을

2-메톡시에탄올 (2MOE) 용매 및 촉매인 아세트산으로 희석시켜 PZT 솔-겔 용액 (0.2 mole/L) 을 제조하였다. 희석된 PZT 솔-겔 용액으로 순수한 PZT 막을 성장시키기 위하여, SrRu03 (10 nm)/SrTi03 (001) 막 상에 스킨 코팅하고[30 초간 3000 rpm], 핫 플레이트 상에서 스핀 코팅된 PZT 용액을 경화시켰으며[450 ℃ 에서 7 분간], 박스 노(box furnace)에서 열처리하였다[650 ℃ 에서 3 분간]. 이러한 3 단계의 스핀 코팅, 경화, 및 열처리를 4 회 반복하여 약 170 nm 의 두께를 갖는 PZT 막을 증착시켰다. 결정화를 위해, 박스 노에서 증착된 PZT 막을 650 ℃ 에서 30 분 동안 열처리하였다.

[0119] **페로브스카이트 $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ 막의 황화**

[0120] 고 결정성을 갖는 황화 PZT 박막을 합성하기 위하여(본원의 도 9 참조), 솔-겔 방법을 사용하여 먼저 순수한 PZT 박막을 제조하였다. 제조된 PZT 막의 황화를 위하여, 티오우레아(thiourea, CH_4N_2S) 파우더를 에탄올 (8 ml) 및 물 (2 ml) 로 이루어진 혼합 용매에 용해함으로써, 티오우레아 용액을 제조하였다. 그리고, 24 시간 동안 교반하였다. 티오우레아 용액을 순수한 PZT 표면 상에서 스핀 코팅하고(30 초간 3000 rpm], 티오우레아 코팅된 PZT 막을 핫 플레이트 상에서 경화시켰으며[450 ℃ 에서 7 분간], 결정화를 위해 박스 노에서 열처리하였다[650 ℃ 에서 30 분간]. 마지막 열처리 공정에서는, 표면 티오우레아 층에 있는 황 이온이 PZT 막 안으로 확산되었다.

[0122] **페로브스카이트 산황화물에서의 황 도핑 레벨의 정밀한 제어**

[0123] 페로브스카이트 산황화물 $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_{3-x}S_x$ 박막에서의 황 도핑 농도를 정밀하게 제어하기 위하여(본원의 도 10 참조), 먼저 동일한 부피의 아세트산/2-메톡시에탄올 혼합 용매를 갖는 시판 중인 PZT 용액을 용해시킴으로써 희석된 PZT 용액(0.2 mole/L)을 준비하였다. 다양한 몰 농도 (x = 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05)를 갖는 티오우레아 파우더를 희석된 PZT 용액에 첨가하였다. 그리고, 티오우레아가 용해된 PZT 용액을 24 시간동안 계속해서 교반시켰다. 이후, 산황화물 용액을 $SrRuO_3$ (10 nm)/$SrTiO_3$ (001) 막 상에서 스핀 코팅하고[30 초간 3000 rpm], 스핑 코팅된 산황화물 층을 핫 플레이트 상에서 경화시켰으며[450 ℃ 에서 7 분간], 박스 노에서 열처리하였다[650 ℃ 에서 3 분간]. 순수한 PZT 막의 제조에서 행해진 바와 같이, 이러한 3 단계의 스핀 코팅, 경화, 및 열처리를 4 회 반복하여 특정 두께를 갖는 PZT 막을 증착시켰다. 또한, 결정화를 위해, 박스 노에서 증착된 PZT 막을 650 ℃ 에서 30 분 동안 열처리하였다.

[0125] **싱크로트론(Synchrotron) X-ray 회절 측정**

[0126] 싱크로트론 X-ray 회절 (XRD) 실험은 포항 방사광 가속기의 3A 빔라인에서 수행되었다. XRD 측정에서, 6 원 X-ray 고니오미터(goniometer)는 XRD Θ-2Θ 스캔과 순수 및 황화 PZT 막의 Reciprocal Space Mappings (RSMs)에 사용되었다. 순수 및 황 도핑된 PZT 막의 면내 및 면외 격자 상수를 얻기 위해, $SrTiO_3$ (001) 기판의 브래그 피크(Bragg peak) 주변에서 RSMs 을 수행하였다. RSM 측정으로부터, 황 도핑 농도가 증가함에 따라 단사정계-정방정계 구조 전이가 가시화 되었다. 순수 및 황화 PZT 막의 큐리 온도 (T_C)를 측정하기 위하여, $SrTiO_3$ (001) 기판의 (002) 브래그 피크 주위의 XRD Θ-2Θ 스캔을 300 내지 770 K 의 넓은 온도 범위에서 수행하였다. 순수 및 황화 PZT 막에서 면외 격자 상수의 온도 의존성을 모니터링함으로써, 강유전성-상유전성 상 전이의 T_C 를 추출하였다.

[0128] **강유전체 히스테리시스 측정**

[0129] 강유전체 테스터 (PRECISON LC Material Analyzer, Radiant Technologies, USA) 를 사용하여, 진폭 10 V 및 진동수 1 Hz 의 삼각 전기 펄스(triangular electric pulse)를 강유전체 커패시터에 인가함으로써, 실온에서 분극(P)-전기장(E) 히스테리시스 루프를 얻었다. 강유전체 히스테리시스 측정을 위해서, 직류 (DC) 스퍼터링 머신 (Cressington 108, Cressington, Inc., U.S.A) 을 이용하여 직경 90 ㎛ 의 Pt 상부 전극을 순수 및 황화 PZT 막에 증착시켰다. Pt 전극의 증착은 아르곤 환경 하에서 0.06 mbar 의 압력에서 수행하였다.

[0131] **편광 해석법 측정 및 분석**

[0132] 순수 및 황화 PZT 막의 타원 상수(Ψ 및 Δ)는 입사각 70° 에서 광자 에너지 범위가 0.75 내지 4.5 eV 인 분광 타원계(Spectroscopic Ellipsometer, SE, Horiba-Jobin Yvon, Uvisel UV/NIR)를 이용하여 측정하였다.

[0134] **광 투과율 측정**

[0135] 175 내지 3300 nm 사이에서 우수한 광도 성능을 가진 고해상도 이중 빔 자외선-가시광선 (UV/Vis) 분광기 (Varian, Cary 5000)를 사용하여 순수 및 황화 PZT 막의 투과율 스펙트럼을 얻었다. PZT 샘플을 위해, 광 투과율은 300 내지 1000 nm 범위에서 측정되었다. 투과율 신호를 검출하기 위하여, 순수 및 황화 PZT 막을 불소가 도핑된 산화 주석(FTO) 코팅 유리 기판에 증착하였다. 황화 PZT 막은 순수 PZT 막보다 낮은 투과율을 나타내는 것으로 나타났다. 이는 PZT 막의 광 밴드갭이 황화에 의해 좁아지는 것을 나타낸다.

[0137] **<도면의 상세한 설명>**

[0138] 도 1 는 티오우레아를 이용한 황화물 용액 합성 및 이를 이용한 황화물 박막 제조 방법을 나타내는 것으로서,

[0139] 도 1 의 a 는 티오우레아 용액의 합성을 나타내고, 도 1 의 b는 순수 $Pb(Zr_{52}Ti_{48})O_3$ 박막의 최상층에 티오우레아 용액을 코팅하여 황화 $Pb(Zr_{52}Ti_{48})O_3$ 막의 제조 방법을 나타낸다.

[0141] 도 2 는 황 도핑량을 제어한 PZT 산황화물 $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_{3-x}S_x$ 막의 제조방법을 나타내는 것으로서,

[0142] 도 2 의 a 는 증가한 몰 농도의 티오우레아 파우더를 사용하는 $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_{3-x}S_x$ 산황화물의 합성 기술을 나타내고, 도 2 의 b 는 $SrRuO_3$ 상에서의 $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_{3-x}S_x$ 산황화물 막의 증착 방법을 나타낸다.

[0144] 도 3 은 $SrRuO_3/SrTiO_3$ (001) 기판 상에 증착된 순수 및 황화 PZT 막의 분극(P)-전기장(E) 강유전 이력곡선을 나타내는 것으로서, 순수 $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ 막의 강유전성 분극 값 보다 황화 $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ 막에서의 강유전성 분극 값의 향상을 나타내는 것이다.

[0146] 도 4 는 순수 및 황화 $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ 막의 전자 밴드갭 변화를 나타내는 것으로서,

[0147] 도 4 의 a 는 타원 편광법을 이용하여 $SrRuO_3/SrTiO_3$ (001) 기판 상의 순수 및 황화 PZT 막의 밴드갭 측정을 나타내는 것이며, 여기서 $(E\alpha)^2$ (E 및 α 는 각각 광자 에너지와 흡수 계수임)를 광자 에너지(eV)의 함수로 나타내었다. 도 4 의 b 는 불소 도핑된 산화 주석(FTO) 코팅 유리 기판상의 순수 및 황화 PZT 막의 자외선-가시광 투과도를 나타낸다.

[0148] 타원 편광법과 자외선-가시광 투과도 측정 결과 황화 $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ 막의 밴드갭이 순수 $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ 막의 밴드갭 보다 작다.

[0150] 도 5 는 전압 함수에 따른 강유전 이력곡선을 나타내는 것으로서,

[0151] 도 5 의 a 는 도 2 의 방법으로 제조한 순수한 PZT 및 황 도핑량을 제어한 $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_{3-x}S_x$ (x = 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 및 0.05) 막의 전압에 대한 강유전 이력곡선의 비교를 나타내며, 도 5 의 b 는 10 V 에서 측정된 황 도핑량의 증가에 따른 $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_{3-x}S_x$ (x = 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 및 0.05) 막의 잔류 분극의 변화를 나타낸다.

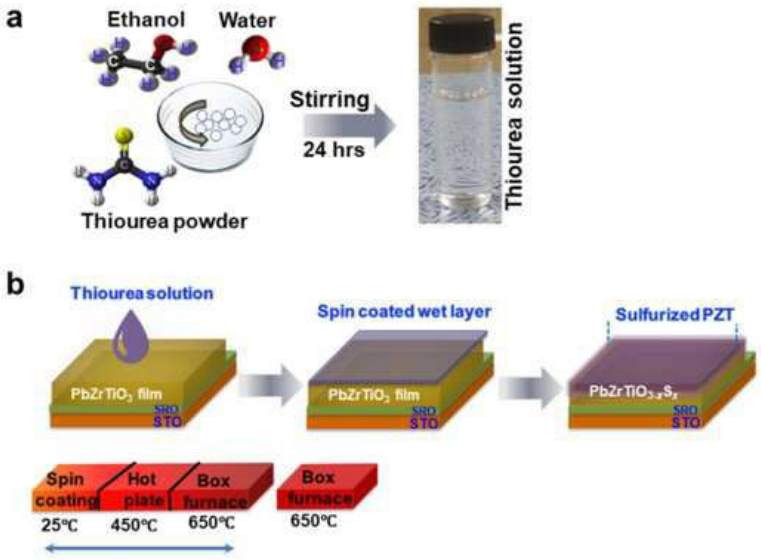
[0153] 도 6 은 도 1 의 방법을 이용하여 $Pt/TiO_2/SiO_2/Si(100)$ 기판 상에 성장한 황화 $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ 막의 깊이 함수에 따른 고해상도 X-ray 광전자 분광법 (XPS) 연구 결과로서, 막의 표면으로부터 황 원소 조성 분포를 나타내는 것이다.

[0155] 도 7 은 도 1 의 방법을 이용하여 $Pt/TiO_2/SiO_2/Si(100)$ 기판 상에 성장한 순수 및 황화 $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ 막의 전자 밴드갭 측정을 나타내는 것으로서,

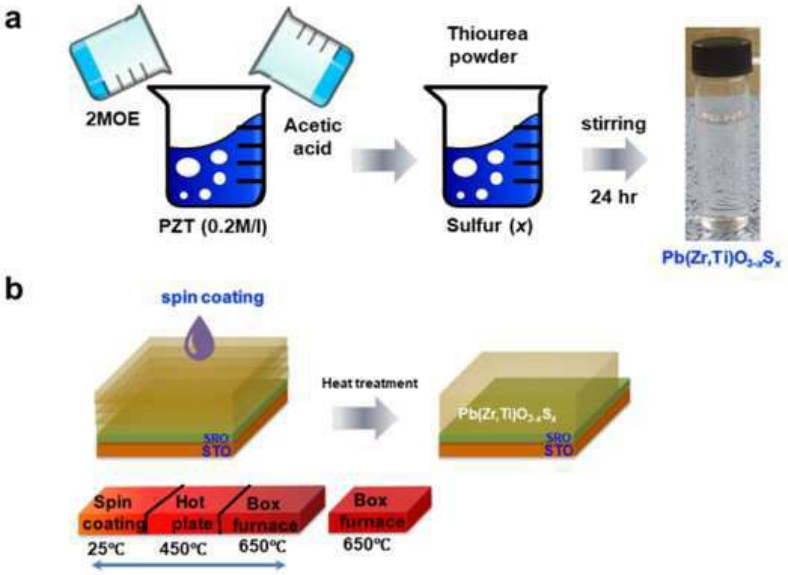
[0156] 순수 및 황화 $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ 의 흡수도를 각각 검은 선 및 붉은 선으로 나타내었다. 황화 $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ 막의 밴드갭이 순수 $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ 막의 밴드갭 보다 작다.

도면

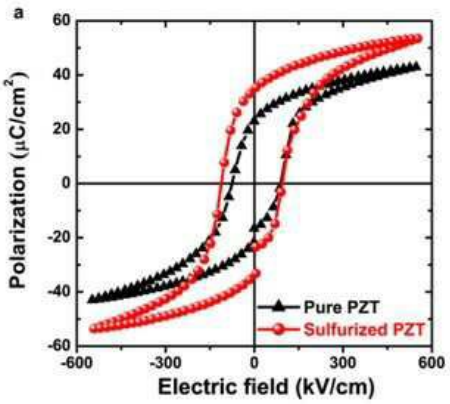
도면1



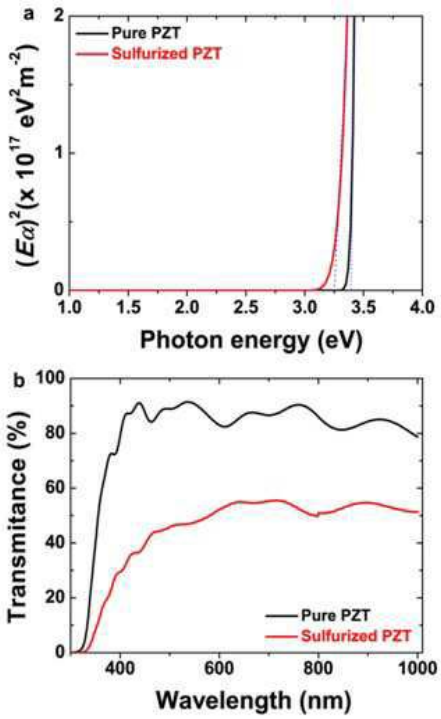
도면2


a
2MOE
Acetic acid
PZT (0.2M/l)
Thiourea powder
Sulfur (x)
stirring
24 hr
Pb(Zr,Ti)O3-xSx
b
spin coating
SRO
STO
Heat treatment
Pb(Zr,Ti)O3-xSx
Spin coating
Hot plate
Box furnace
25℃
450℃
650℃
Box furnace
650℃

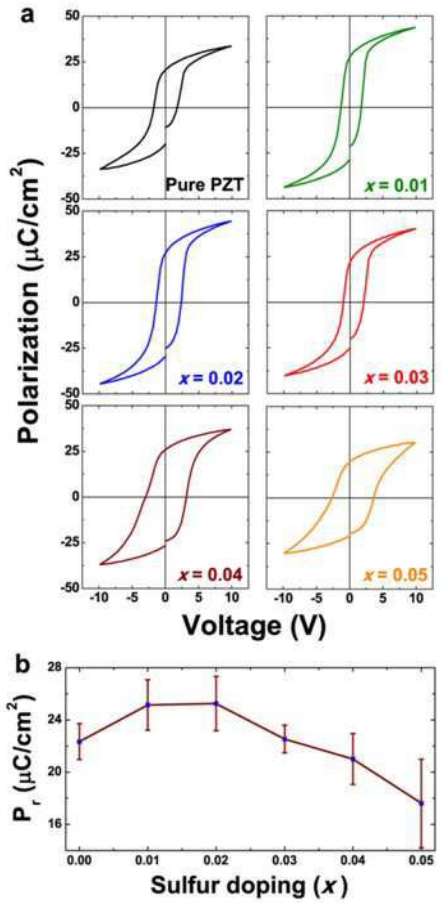
도면3


a
Polarization (μC/cm2)
Electric field (kV/cm)
Pure PZT
Sulfurized PZT

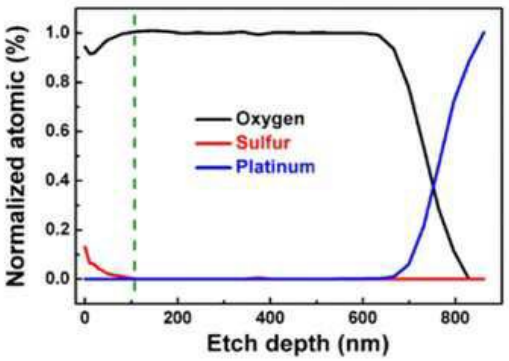
도면4


a
Pure PZT
Sulfurized PZT
$(E\alpha)^2$(x 10^{17} eV^2m^{-2})
Photon energy (eV)
b
Transmitance (%)
Pure PZT
Sulfurized PZT
Wavelength (nm)

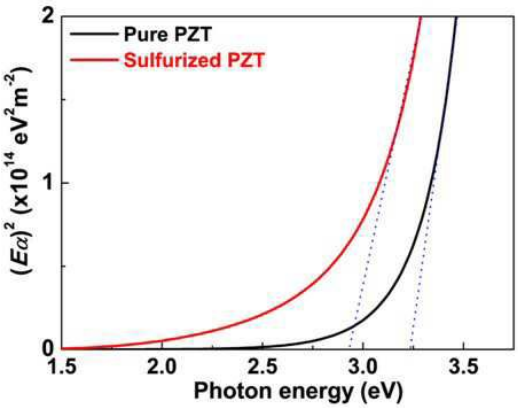
도면5


a
Pure PZT
x = 0.01
x = 0.02
x = 0.03
x = 0.04
x = 0.05
Polarization (μC/cm²)
Voltage (V)
b
P_r (μC/cm²)
Sulfur doping (x)

도면6


Normalized atomic (%)
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
0
200
400
600
800
Etch depth (nm)
Oxygen
Sulfur
Platinum

도면7


(Eα)² (x10¹⁴ eV²m⁻²)
2
1
0
1.5
2.0
2.5
3.0
3.5
Photon energy (eV)
Pure PZT
Sulfurized PZT