



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0116665
(43) 공개일자 2022년08월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01L 21/02 (2006.01)

(52) CPC특허분류

H01L 21/02568 (2013.01)

H01L 21/02614 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2021-0019776

(22) 출원일자 2021년02월15일

심사청구일자 2021년02월15일

(71) 출원인

울산과학기술원

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

(72) 발명자

박혜성

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

서지형

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

(74) 대리인

특허법인 무한

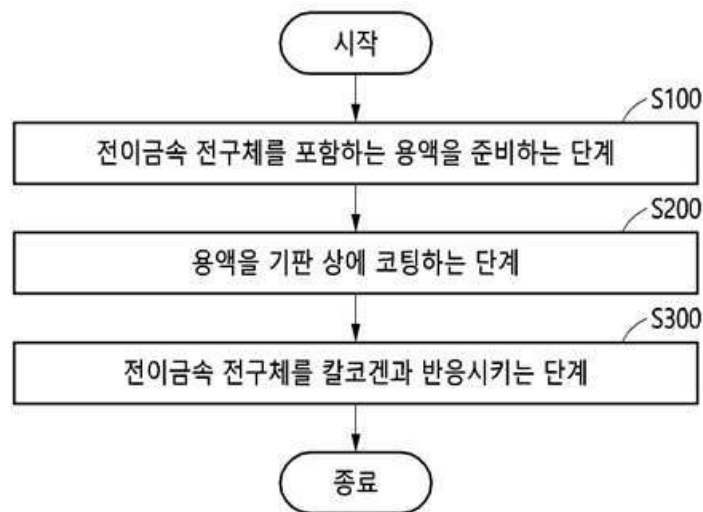
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 전이금속 다이칼코게나이드 박막의 제조방법 및 이에 따라 제조된 전이금속 다이칼코게나이드 박막

(57) 요약

본 발명은 전이금속 다이칼코게나이드 박막의 제조방법 및 이에 따라 제조된 전이금속 다이칼코게나이드 박막에 대한 것으로서, 본 발명의 일 실시예에 따른 전이금속 다이칼코게나이드 박막의 제조방법은, 전이금속 전구체를 포함하는 용액을 준비하는 단계, 상기 용액을 기판 상에 코팅하는 단계 및 상기 전이금속 전구체를 칼코겐과 반응시키는 단계를 포함할 수 있다. 본 발명에 따른 전이금속 다이칼코게나이드 박막의 제조방법은, 균일한 대면적의 고품질 단층 박막을 제조할 수 있고, 전이금속 다이칼코게나이드 박막의 결정성 및 광학적 특성이 향상된 것일 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01L 21/02628 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711089196

과제번호 2019R1A2C1009025

부처명 과학기술정보통신부

과제관리(전문)기관명 한국연구재단

연구사업명 개인기초연구(과기정통부)(R&D)

연구과제명 우수한 광흡수, 유연성, 내화학성이 확보된 반데르발스 이중 접합 기반 광활성층 합성 기술 개발 및 고효율·초박막·초경량 태양전지 구현

기 여 율 1/3

과제수행기관명 울산과학기술원

연구기간 2019.03.01 ~ 2020.02.29

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711108855

과제번호 2019R1A2C1009025

부처명 과학기술정보통신부

과제관리(전문)기관명 한국연구재단

연구사업명 개인기초연구(과기정통부)(R&D)

연구과제명 우수한 광흡수, 유연성, 내화학성이 확보된 반데르발스 이중 접합 기반 광활성층 합성 기술 개발 및 고효율·초박막·초경량 태양전지 구현

기 여 율 1/3

과제수행기관명 울산과학기술원

연구기간 2020.03.01 ~ 2021.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711108893

과제번호 2019R1A4A1029237

부처명 과학기술정보통신부

과제관리(전문)기관명 한국연구재단

연구사업명 집단연구지원(R&D)

연구과제명 니어제로 김스에너지 페로브스카이트 전기촉매 기초연구실

기 여 율 1/3

과제수행기관명 울산과학기술원

연구기간 2020.03.01 ~ 2021.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

전이금속 전구체를 포함하는 용액을 준비하는 단계;
상기 용액을 기판 상에 코팅하는 단계; 및
상기 전이금속 전구체를 칼코겐과 반응시키는 단계;를 포함하는,
전이금속 다이칼코게나이드 박막의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,
상기 전이금속 전구체는, Mo, W 및 Re로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 전이금속을 포함하는 것인,
전이금속 다이칼코게나이드 박막의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,
상기 용액은, 알칼리 금속 할라이드를 더 포함하는 것인,
전이금속 다이칼코게나이드 박막의 제조방법.

청구항 4

제3항에 있어서,
상기 알칼리 금속 할라이드는, 요오드화 칼륨(KI), 염화 나트륨(NaCl) 및 브롬화 나트륨(NaBr)으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함하는 것인,
전이금속 다이칼코게나이드 박막의 제조방법.

청구항 5

제3항에 있어서,
상기 알칼리 금속 할라이드의 농도는, 상기 용액 중 10 mM 내지 50 mM인 것인,
전이금속 다이칼코게나이드 박막의 제조방법.

청구항 6

제3항에 있어서,
상기 반응시키는 단계는, 전이금속 옥시할라이드 중간체를 형성하는 단계; 및 상기 전이금속 옥시할라이드 중간체를 칼코겐과 반응시키는 단계;를 포함하는 것인,

전이금속 다이칼코게나이드 박막의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,
상기 반응시키는 단계는, 화학 기상 증착법으로 수행되는 것인,
전이금속 다이칼코게나이드 박막의 제조방법.

청구항 8

제6항에 있어서,
상기 반응시키는 단계는, 700 °C 내지 900 °C의 온도에서 수행되는 것인,
전이금속 다이칼코게나이드 박막의 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서,
상기 반응시키는 단계는, H₂, Ar 및 N₂로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함하는 불활성 기체 분위기 하에서 수행되는 것인,
전이금속 다이칼코게나이드 박막의 제조방법.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 따른 방법에 의해 제조되는,
전이금속 다이칼코게나이드 박막.

청구항 11

제10항에 있어서,
상기 전이금속 다이칼코게나이드 박막은,
100 nm² 당 발생하는 칼코젠 공극이 10개 이하인 것인,
전이금속 다이칼코게나이드 박막.

청구항 12

제10항에 있어서,
상기 전이금속 다이칼코게나이드 박막은,
(100)면의 격자 간격이 0.25 nm 내지 0.35 nm인 것이고,
(110)면의 격자 간격이 0.10 nm 내지 0.25 nm인 것인,

전이금속 다이칼코게나이드 박막.

청구항 13

제10항에 있어서,
상기 전이금속 다이칼코게나이드 박막은,
1.5 eV 내지 2.1 eV의 영역에서 광발광 피크를 가지는 것인,
전이금속 다이칼코게나이드 박막.

청구항 14

제10항에 있어서,
상기 전이금속 다이칼코게나이드 박막은, 0.5 nm 내지 1.5 nm의 두께를 가지는 것인,
전이금속 다이칼코게나이드 박막.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 전이금속 다이칼코게나이드 박막의 제조방법 및 이에 따라 제조된 전이금속 다이칼코게나이드 박막에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 전이금속 다이칼코게나이드(transition metal dichalcogenides)는 칼코겐 원소(X) 사이에 전이금속 원소(M)가 샌드위치 형태로 결합되는 구조로서, MX_2 의 화학식으로 표현 가능하다. 상기 구조를 이루는 전이금속 원소(M)는 대표적으로 4, 5, 6 족의 원소인 몰리브덴(Mo), 텅스텐(W) 등이 있고, 칼코겐 원소(X)로는 16족 원소인 황(S), 셀레늄(Se), 텔루륨(Te) 등이 있다.

[0003] 전이금속 원소와 칼코겐 원소가 결합된 전이금속 다이칼코게나이드는 다양한 분야에서 우수한 구조적, 기계적, 전기적, 광학적, 자기적 특성을 보일 수 있다. 더욱이, 전이금속 다이칼코게나이드는 전이금속 원자와 칼코겐 원자는 공유결합 형태로 존재하며 층과 층 사이에는 약한 반데르발스 힘(Van der Waals interaction)으로 연결되어 있어 기계적 박리, 화학적 박리 등을 통해 하나의 층으로 분리할 수 있는 물리적 특성을 지니고 있으며, 하나의 층을 가진 전이금속 다이칼코게나이드는 서로 다른 다이렉트 밴드 갭 에너지(direct band gap energy)를 가지는 바, 전이금속 다이칼코게나이드들의 조합을 통해 태양 전지, 생물학적 기기, 전계 방출(field emission) 기기 등 여러 분야에서의 응용이 가능하다.

[0004] 전이금속 다이칼코게나이드 박막을 제조하기 위해서는 고상 전구체를 볼 밀링(ball milling), 열처리 등의 방법이 이용된다. 그러나 고상 전구체를 이용한 전이금속 다이칼코게나이드 박막의 제조는 대면적의 박막을 제조하는 데 한계가 있다. 따라서, 액상 전구체를 이용하여 전이금속 다이칼코게나이드 박막을 제조하는 방법이 다양하게 연구되고 있으나, 액상 전구체를 이용할 경우 결정립 크기가 작은 박막이 제조되어 품질이 낮다는 단점이 제기되어 왔다.

[0005] 전술한 배경기술은 발명자가 본원의 개시 내용을 도출하는 과정에서 보유하거나 습득한 것으로서, 반드시 본 출원 전에 일반 공중에 공개된 공지기술이라고 할 수는 없다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 상술한 문제를 해결하기 위해, 본 발명은 전이금속 다이칼코게나이드 박막의 제조방법을 제공한다.

[0007] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 전이금속 다이칼코게나이드 박막을 제조하기 위해 액상 전구체를 사용하여 균일한 결정립 크기를 가지는 대면적의 고품질 전이금속 다이칼코게나이드 박막을 제공하고자 한다.

[0008] 그러나, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 해당 기술분야의 통상의 지식을 가진 자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명의 일 실시예에 따른 전이금속 다이칼코게나이드 박막의 제조방법은, 전이금속 전구체를 포함하는 용액을 준비하는 단계; 상기 용액을 기판 상에 코팅하는 단계; 및 상기 전이금속 전구체를 칼코겐과 반응시키는 단계;를 포함할 수 있다.

[0010] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 전이금속 전구체는, Mo, W 및 Re로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 전이금속을 포함하는 것일 수 있다.

[0011] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 용액은, 알칼리 금속 할라이드를 더 포함하는 것일 수 있다.

[0012] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 알칼리 금속 할라이드는, 요오드화 칼륨(KI), 염화 나트륨(NaCl) 및 브롬화 나트륨(NaBr)으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함하는 것일 수 있다.

[0013] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 알칼리 금속 할라이드의 농도는, 상기 용액 중 10 mM 내지 50 mM인 것일 수 있다.

[0014] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 반응시키는 단계는, 전이금속 옥시할라이드 중간체를 형성하는 단계; 및 상기 전이금속 옥시할라이드 중간체를 칼코겐과 반응시키는 단계;를 포함하는 것일 수 있다.

[0015] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 반응시키는 단계는, 화학 기상 증착법으로 수행되는 것일 수 있다.

[0016] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 반응시키는 단계는, 700 °C 내지 900 °C의 온도에서 수행되는 것일 수 있다.

[0017] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 반응시키는 단계는, H₂, Ar 및 N₂로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함하는 불활성 기체 분위기 하에서 수행되는 것일 수 있다.

[0018] 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 전이금속 다이칼코게나이드 박막은, 본 발명의 일 실시예에 따른 제조방법에 의해 제조될 수 있다.

[0019] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 전이금속 다이칼코게나이드 박막은, 100 nm² 당 발생하는 칼코겐 공공이 10개 이하인 것일 수 있다.

[0020] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 전이금속 다이칼코게나이드 박막은, (100)면의 격자 간격이 0.25 nm 내지 0.35 nm인 것이고, (110)면의 격자 간격이 0.10 nm 내지 0.25 nm인 것일 수 있다.

[0021] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 전이금속 다이칼코게나이드 박막은, 1.5 eV 내지 2.1 eV의 영역에서 광발광 피크를 가지는 것일 수 있다.

[0022] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 전이금속 다이칼코게나이드 박막은, 0.5 nm 내지 1.5 nm의 두께를 가지는 것일 수 있다.

발명의 효과

[0023] 본 발명은 전이금속 다이칼코게나이드 박막의 제조방법을 제공할 수 있다.

[0024] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 전이금속 다이칼코게나이드 박막을 제조하기 위해 액상 전구체를 사용하여 균일한 결정립 크기를 가지는 대면적의 고품질 전이금속 다이칼코게나이드 박막을 제공할 수 있다.

[0025] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 합성 재현성이 높고 균일하게 기판의 표면을 덮을 수 있는 단층의 전이금속 다이칼코게나이드 박막을 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0026] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 전이금속 다이칼코게나이드 박막의 제조방법을 나타낸 흐름도이다.
- 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 전이금속 다이칼코게나이드 박막의 제조방법을 나타낸 개념도이다.
- 도 3은 본 발명의 실시예 1 내지 4에 따른 전이금속 다이칼코게나이드 박막의 표면 광학 이미지이다.
- 도 4는 본 발명의 실시예 1 내지 4에 따른 전이금속 다이칼코게나이드 박막의 Mo 관련 XPS 분석 그래프이다.
- 도 5는 본 발명의 실시예 1 내지 4에 따른 전이금속 다이칼코게나이드 박막의 Se 관련 XPS 분석 그래프이다.
- 도 6은 본 발명의 실시예 1 내지 4에 따른 전이금속 다이칼코게나이드 박막의 Raman spectra 분석 그래프이다.
- 도 7은 본 발명의 실시예 1 내지 3에 따른 전이금속 다이칼코게나이드 박막의 PL 강도 분석 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0027] 이하에서, 첨부된 도면을 참조하여 실시예들을 상세하게 설명한다. 그러나, 실시예들에는 다양한 변경이 가해질 수 있어서 특허출원의 권리 범위가 이러한 실시예들에 의해 제한되거나 한정되는 것은 아니다. 실시예들에 대한 모든 변경, 균등물 내지 대체물이 권리 범위에 포함되는 것으로 이해되어야 한다.
- [0028] 실시예에서 사용한 용어는 단지 설명을 목적으로 사용된 것으로, 한정하려는 의도로 해석되어서는 안된다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 명세서에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [0029] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 실시예가 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥 상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.
- [0030] 또한, 첨부 도면을 참조하여 설명함에 있어, 도면 부호에 관계없이 동일한 구성요소는 동일한 참조부호를 부여하고 이에 대한 중복되는 설명은 생략하기로 한다. 실시예를 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 실시예의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략한다.
- [0031] 또한, 실시예의 구성요소를 설명하는 데 있어서, 제 1, 제 2, A, B, (a), (b) 등의 용어를 사용할 수 있다. 이러한 용어는 그 구성요소를 다른 구성요소와 구별하기 위한 것일 뿐, 그 용어에 의해 해당 구성요소의 본질이나 차례 또는 순서 등이 한정되지 않는다. 어떤 구성요소가 다른 구성요소에 "연결", "결합" 또는 "접속"된다고 기재된 경우, 그 구성요소는 그 다른 구성요소에 직접적으로 연결되거나 접속될 수 있지만, 각 구성요소 사이에 또 다른 구성요소가 "연결", "결합" 또는 "접속"될 수도 있다고 이해되어야 할 것이다.
- [0032] 어느 하나의 실시예에 포함된 구성요소와, 공통적인 기능을 포함하는 구성요소는, 다른 실시 예에서 동일한 명칭을 사용하여 설명하기로 한다. 반대되는 기재가 없는 이상, 어느 하나의 실시 예에 기재한 설명은 다른 실시 예에도 적용될 수 있으며, 중복되는 범위에서 구체적인 설명은 생략하기로 한다.
- [0034] 본 발명의 일 측면에 따른 전이금속 다이칼코게나이드 박막의 제조방법은, 전이금속 전구체를 포함하는 용액을 준비하는 단계; 상기 용액을 기판 상에 코팅하는 단계; 및 상기 전이금속 전구체를 칼코겐과 반응시키는 단계;를 포함할 수 있다.
- [0035] 일 실시예에 따르면, 액상 전이금속 전구체 용액을 이용하여 대면적의 2차원 소재 박막을 제조하는데 용이할 수 있다. 또한, 액상 전이금속 전구체 용액을 이용하는 본 발명의 제조방법은, 합성 재현성(reproducibility)이 높을 수 있고, 전이금속 다이칼코게나이드 박막의 대량 제조에 용이할 수 있다.
- [0036] 일 실시예에 따르면, 본 발명의 일 실시예에 따른 전이금속 다이칼코게나이드 박막은, 단층 박막일 수 있다. 본 발명의 일 실시예에 따르면, 종래의 다층 전이금속 칼코게나이드 박막이 다층 박막에서 박리하는 방법으로 제조되는 점에 비해, 균일한 단층의 박막이 곧바로 제조될 수 있다는 장점이 있다.
- [0037] 본 발명의 일 실시예에 따른 전이금속 다이칼코게나이드 박막은, 결정성 및 광학적 특성이 우수하여 다양한 분

야에 활용될 수 있다. 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 전이금속 다이칼코게나이드 박막은, 결정립의 크기가 충분히 커서 고품질의 박막을 얻을 수 있다.

- [0038] 일 실시예에 따르면, 칼코겐과 반응시키는 단계는, 기판 상에 코팅된 전이금속 전구체와 칼코겐이 반응하는 것일 수 있다. 일 실시예에 따르면, 기판 상에서 전이금속 전구체와 칼코겐이 결합하는 칼코겐화 반응이 수행되어 균일한 대면적, 고품질의 전이금속 다이칼코게나이드 박막이 제조될 수 있다.
- [0039] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 전이금속 다이칼코게나이드 박막의 제조방법을 나타낸 흐름도이다.
- [0040] 도 1을 참조하면, 전이금속 다이칼코게나이드 박막의 제조방법은, 전이금속 전구체를 포함하는 용액을 준비하는 단계(S100), 용액을 기판 상에 코팅하는 단계(S200) 및 전이금속 전구체를 칼코겐과 반응시키는 단계(S300)를 포함할 수 있다.
- [0041] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 전이금속 다이칼코게나이드 박막의 제조방법을 나타낸 개념도이다.
- [0042] 도 2를 참조하면, 전이금속 다이칼코게나이드 박막의 제조방법은, 전이금속 전구체를 포함하는 용액을 준비하는 단계(S100), 용액을 기판 상에 코팅하는 단계(S200) 및 전이금속 전구체를 칼코겐과 반응시키는 단계(S300)를 포함할 수 있다.
- [0043] 일 실시예에 따르면, 전이금속 다이칼코게나이드 박막을 제조한 뒤 기판에서 박막을 박리하거나, 웨이퍼 등의 또 다른 기판으로 전사시킬 수 있다.
- [0045] 일 실시예에 따르면, 상기 전이금속 전구체는, Mo(몰리브데넘), W(텅스텐) 및 Re(레늄)로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 전이금속을 포함할 수 있다.
- [0046] 일 예시로서, 전이금속 전구체는, 몰리브데넘일 수 있다.
- [0047] 일 실시예에 따르면, 전이금속 전구체는, 4, 5, 6 족에 속하는 전이금속을 이용할 수 있다.
- [0049] 일 실시예에 따르면, 상기 용액은, 알칼리 금속 할라이드를 더 포함할 수 있다.
- [0050] 일 실시예에 따르면, 알칼리 금속 할라이드는, 칼코겐화 반응을 촉진할 수 있다. 알칼리 금속 할라이드는, 전이금속 전구체가 칼코겐과 반응시키는 단계에 있어서 촉진제로서 역할을 수행할 수 있다.
- [0051] 일 실시예에 따르면, 알칼리 금속 할라이드는, 전이금속 전구체와 반응하여 높은 반응성을 가진 전이금속 옥시할라이드(transition metal oxyhalide) 중간체를 형성할 수 있다. 알칼리 금속 할라이드는, 전이금속 다이칼코게나이드 박막의 성장에 있어서 요구되는 에너지 장벽(energy barrier)을 효과적으로 감소시켜, 칼코겐화 반응을 향상시킬 수 있고, 박막이 측면 방향으로 성장하도록 촉진하여 대면적 단층 박막을 합성하는데 용이할 수 있다.
- [0053] 일 실시예에 따르면, 상기 알칼리 금속 할라이드는, 요오드화 칼륨(KI), 염화 나트륨(NaCl) 및 브롬화 나트륨(NaBr)으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함할 수 있다.
- [0054] 일 예시로서, 알칼리 금속 할라이드는, 요오드화 칼륨일 수 있다.
- [0056] 일 실시예에 따르면, 상기 알칼리 금속 할라이드의 농도는, 상기 용액 중 10 mM 내지 50 mM일 수 있다.
- [0057] 일 실시예에 따르면, 알칼리 금속 할라이드의 농도는, 바람직하게는, 상기 용액 중 20 mM 내지 50 mM일 수 있다.
- [0058] 일 실시예에 따르면, 알칼리 금속 할라이드의 농도가 10 mM 보다 낮으면 전이금속 다이칼코게나이드의 측면 성장이 충분하지 못할 수 있고, 50 mM보다 높으면 단층 박막 상에 불균일한 다층 결정립이 형성될 수 있다.
- [0060] 일 실시예에 따르면, 상기 반응시키는 단계는, 전이금속 옥시할라이드 중간체를 형성하는 단계; 및 상기 전이금

속 옥시할라이드 중간체를 칼코겐과 반응시키는 단계;를 포함할 수 있다.

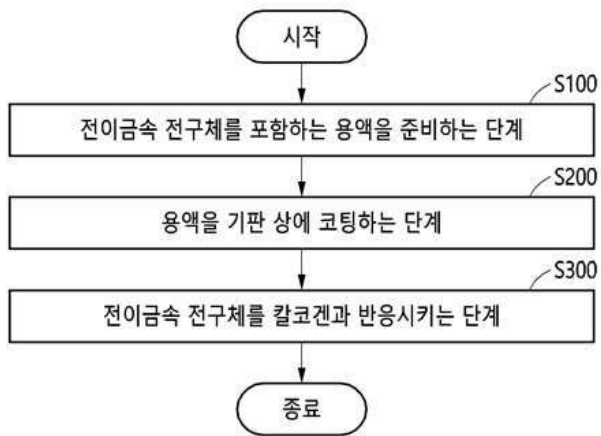
- [0061] 일 실시예에 따르면, 전이금속 전구체와 알칼리 금속 할라이드가 반응하여 전이금속 옥시할라이드 중간체가 형성될 수 있다. 전이금속 옥시할라이드 중간체를 거쳐 전이금속 다이칼코게나이드를 형성하는 경우, 전이금속 다이칼코게나이드 박막 성장에 요구되는 에너지 장벽을 낮출 수 있다.
- [0062] 일 실시예에 따르면, 전이금속 옥시할라이드 중간체는, 전이금속 전구체에 비해, 칼코겐과 쉽게 반응하는 것일 수 있다.
- [0064] 일 실시예에 따르면, 상기 반응시키는 단계는, 화학 기상 증착법(CVD, chemical vapor deposition)으로 수행될 수 있다.
- [0066] 일 실시예에 따르면, 상기 반응시키는 단계는, 700 °C 내지 900 °C의 온도에서 수행될 수 있다.
- [0067] 일 실시예에 따르면, 상기 반응시키는 단계는, 바람직하게는, 800 °C 내지 850 °C의 온도에서 수행될 수 있다.
- [0069] 일 실시예에 따르면, 상기 반응시키는 단계는, H₂, Ar 및 N₂로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함하는 불활성 기체 분위기 하에서 수행될 수 있다.
- [0071] 본 발명의 다른 측면에 따른 전이금속 다이칼코게나이드 박막은, 본 발명의 일 실시예에 따른 제조방법에 의해 제조될 수 있다.
- [0072] 일 실시예에 따르면, 상기 전이금속 다이칼코게나이드 박막은, 100 nm² 당 발생하는 칼코겐 공극이 10개 이하일 수 있다.
- [0073] 일 실시예에 따르면, 상기 전이금속 다이칼코게나이드 박막은, 바람직하게는 100 nm² 당 발생하는 칼코겐 공극이 5개 이하인 것일 수 있다.
- [0074] 일 실시예에 따르면, 전이금속 다이칼코게나이드 박막은, 육각형의 결정 구조를 가질 수 있다. 육각형의 결정 구조를 이루는 전이금속 원소 및 칼코겐 원소 중 반응이 불완전할 경우, 칼코겐 공극이 발생할 수 있다. 예를 들어, 전이금속 칼코게나이드가 MoSe₂인 경우, 칼코겐화 반응이 불완전한 경우 셀레늄 공극이 다수 생성될 수 있다. 본 발명의 일 실시예에 따른 전이금속 다이칼코게나이드 박막은, 칼코겐 공극이 거의 형성되지 않는 것으로서, 구체적으로 100 nm² 당 발생하는 칼코겐 공극이 10개 이하일 수 있다.
- [0076] 일 실시예에 따르면, 상기 전이금속 다이칼코게나이드 박막은, (100)면의 격자 간격이 0.25 nm 내지 0.35 nm이고, (110)면의 격자 간격이 0.10 nm 내지 0.25 nm일 수 있다.
- [0077] 일 실시예에 따르면, 전이금속 다이칼코게나이드 박막은, 전이금속 원소가 결정면을 형성할 수 있다. 본 발명의 일 실시예에 따른 전이금속 다이칼코게나이드 박막은, (100)면 및 (110)면의 결정면을 가질 수 있으며, 각 결정면의 격자 간격은 STEM(scanning transmission electron microscopy)을 통해 측정된 것일 수 있다.
- [0079] 일 실시예에 따르면, 상기 전이금속 다이칼코게나이드 박막은, 1.5 eV 내지 2.1 eV의 영역에서 광발광 피크를 가질 수 있다.
- [0080] 일 실시예에 따르면, 상기 전이금속 다이칼코게나이드 박막은, PL(photoluminescence) spectra를 통해 광발광 특성을 측정할 수 있다. 이 때, 본 발명의 일 실시예에 따른 전이금속 다이칼코게나이드 박막은, 광발광 피크를 가질 수 있으며, 이는 1.5 eV 내지 2.1 eV에서 형성될 수 있다.

- [0082] 일 실시예에 따르면, 상기 전이금속 다이칼코게나이드 박막은, 0.5 nm 내지 1.5 nm의 두께를 가질 수 있다.
- [0083] 일 실시예에 따르면, 상기 전이금속 다이칼코게나이드 박막의 두께는, 바람직하게는, 0.7 nm 내지 1.2 nm일 수 있고, 더욱 바람직하게는, 0.7 nm 내지 0.9 nm일 수 있다.
- [0084] 일 실시예에 따르면, 전이금속 다이칼코게나이드 박막은, 단층으로 형성될 수 있다.
- [0086] 이하, 실시예 및 비교예에 의하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다.
- [0087] 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0089] 실시예 1
- [0090] 전이금속 전구체로서, $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ 를 용매 에탄올아민(ethanolamine) 및 탈이온수(deionized water)에 용해시켜 전이금속 전구체를 포함하는 용액을 준비하였다. 상기 용액을 스포이트를 이용하여 사파이어 기판 상에 상기 용액을 코팅하였다. 기판 및 Se 파우더를 챔버에 장입한 뒤, Ar/H_2 분위기 하에서 800 °C의 온도에서 화학기상 증착법을 통해 칼코겐화 반응을 수행하여 MoSe_2 전이금속 다이칼코게나이드 박막을 제조하였다.
- [0092] 실시예 2
- [0093] 상기 실시예 1에 있어서, 코팅하기 전 상기 용액에 KI의 농도가 10 mM이 되도록 더 첨가하는 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 MoSe_2 전이금속 다이칼코게나이드 박막을 제조하였다.
- [0095] 실시예 3
- [0096] 상기 실시예 1에 있어서, 코팅하기 전 상기 용액에 KI의 농도가 20 mM이 되도록 더 첨가하는 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 MoSe_2 전이금속 다이칼코게나이드 박막을 제조하였다.
- [0098] 실시예 4
- [0099] 상기 실시예 1에 있어서, 코팅하기 전 상기 용액에 KI의 농도가 50 mM이 되도록 더 첨가하는 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 MoSe_2 전이금속 다이칼코게나이드 박막을 제조하였다.
- [0101] 실험예 1
- [0102] 실시예 1 내지 4에 따른 전이금속 다이칼코게나이드 박막의 표면을 광학 이미지로 촬영하였다.
- [0103] 도 3은 본 발명의 실시예 1 내지 4에 따른 전이금속 다이칼코게나이드 박막의 표면 광학 이미지이다.
- [0104] 도 3(a) 내지 도 3(d)는, 각각, 실시예 1 내지 4에 따른 전이금속 다이칼코게나이드 박막의 표면 광학 이미지에 해당한다.
- [0105] 도 3을 참조하면, 알칼리 금속 할라이드인 KI를 포함하는 실시예 2 내지 4에 따른 전이금속 다이칼코게나이드 박막의 표면 coverage가 실시예 1에 따른 전이금속 다이칼코게나이드 박막에 비해 우수한 것을 확인할 수 있다.
- [0107] 실험예 2
- [0108] 실시예 1 내지 4에 따른 전이금속 다이칼코게나이드 박막을 X선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)을 통해 XPS peak를 분석하였다.

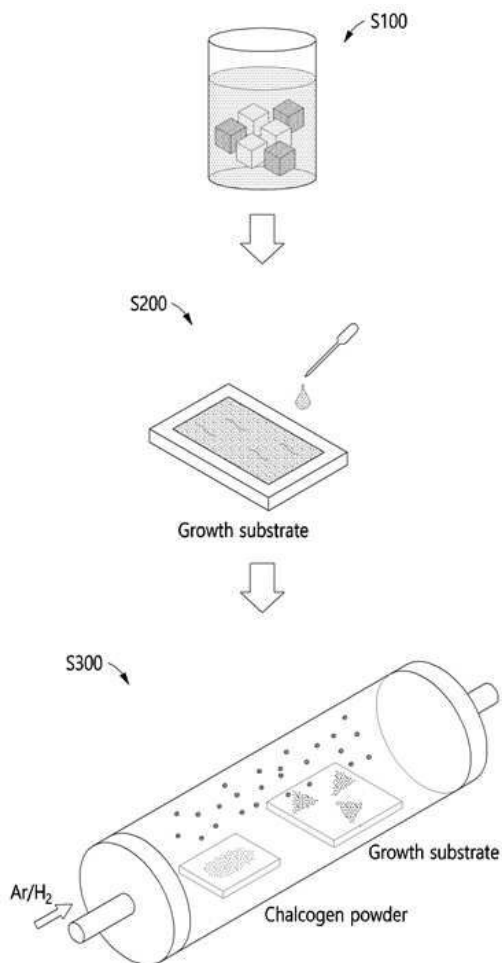
- [0109] 도 4는 본 발명의 실시예 1 내지 4에 따른 전이금속 다이칼코게나이드 박막의 Mo 관련 XPS 분석 그래프이다.
- [0110] 도 5는 본 발명의 실시예 1 내지 4에 따른 전이금속 다이칼코게나이드 박막의 Se 관련 XPS 분석 그래프이다.
- [0111] 도 4 를 참조하면, KI의 농도가 증가할수록 산화와 관련된 Mo^{6+} peak가 감소하는 것을 확인할 수 있으며, 도 5를 참조하면, KI의 농도가 증가할수록 산화와 관련된 SeO_2 peak가 감소하는 것을 확인할 수 있다.
- [0112] 상기 결과를 통해, 화학기상증착 중에서 전이금속 전구체와 칼코게나이드가 충분히 반응했음을 확인할 수 있다.
- [0114] 실험예 3
- [0115] 실시예 1 내지 4에 따른 전이금속 다이칼코게나이드 박막을 Raman spectra 분석을 통해 Raman 강도를 측정하였다.
- [0116] 도 6은 본 발명의 실시예 1 내지 4에 따른 전이금속 다이칼코게나이드 박막의 Raman spectra 분석 그래프이다.
- [0117] 도 6을 참조하면, 알칼리 금속 할라이드로서, KI를 전혀 포함하지 않은 실시예 1에 따른 전이금속 다이칼코게나이드 박막에 비해 KI를 첨가한 실시예 2 내지 4에 따른 전이금속 다이칼코게나이드 박막이 보다 큰 Raman 강도를 나타내는 것을 확인할 수 있다.
- [0118] 도 6을 참조하면, 알칼리 금속 할라이드의 농도가 증가할수록, 결정립 크기가 커지는 것을 확인할 수 있다.
- [0120] 실험예 4
- [0121] 실시예 1 내지 3에 따른 전이금속 다이칼코게나이드 박막을 PL(photoluminescence) spectra 분석을 통해 광발광 정도를 측정하였다.
- [0122] 도 7은 본 발명의 실시예 1 내지 3에 따른 전이금속 다이칼코게나이드 박막의 PL 강도 분석 그래프이다.
- [0123] 도 7을 참조하면, 알칼리 금속 할라이드로서, KI를 전혀 포함하지 않은 실시예 1에 따른 전이금속 다이칼코게나이드 박막에 비해 KI를 첨가한 실시예 2 내지 3에 따른 전이금속 다이칼코게나이드 박막의 PL 강도가 높아지는 것을 확인할 수 있다.
- [0124] 도 7을 참조하면, 알칼리 금속 할라이드를 더 첨가할수록 광발광 특성이 우수해지는 것을 확인할 수 있다.
- [0126] 이상과 같이 실시예들이 비록 한정된 도면에 의해 설명되었으나, 해당 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 상기를 기초로 다양한 기술적 수정 및 변형을 적용할 수 있다. 예를 들어, 설명된 기술들이 설명된 방법과 다른 순서로 수행되거나, 및/또는 설명된 시스템, 구조, 장치, 회로 등의 구성요소들이 설명된 방법과 다른 형태로 결합 또는 조합되거나, 다른 구성요소 또는 균등물에 의하여 대치되거나 치환되더라도 적절한 결과가 달성될 수 있다.
- [0127] 그러므로, 다른 구현들, 다른 실시예들 및 특허청구범위와 균등한 것들도 후술하는 청구범위의 범위에 속한다.

도면

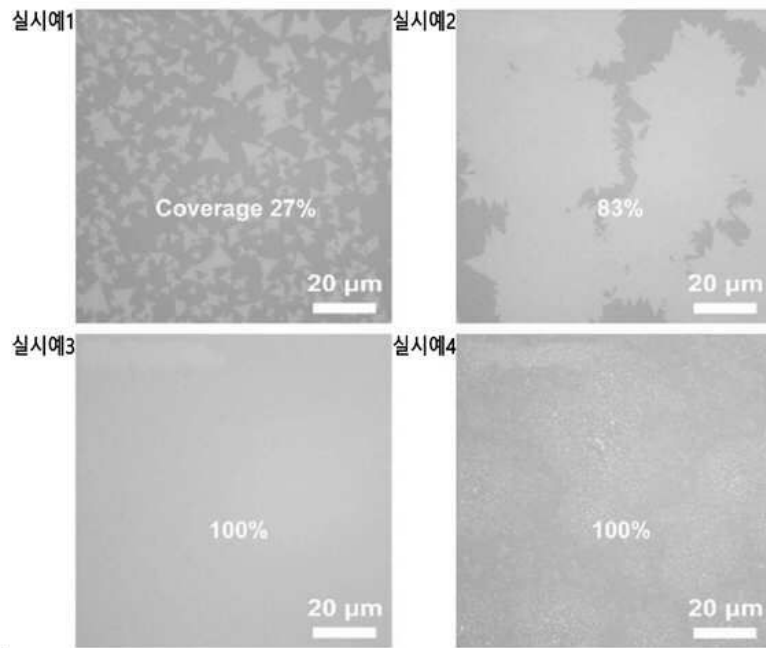
도면1



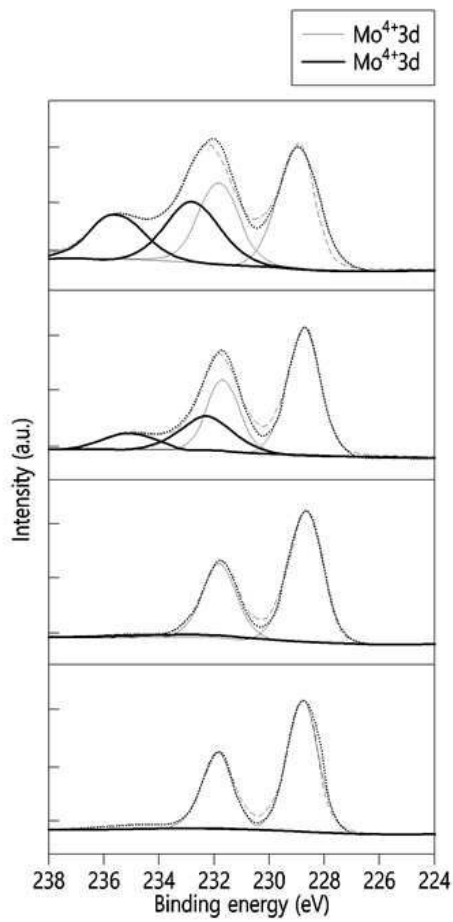
도면2



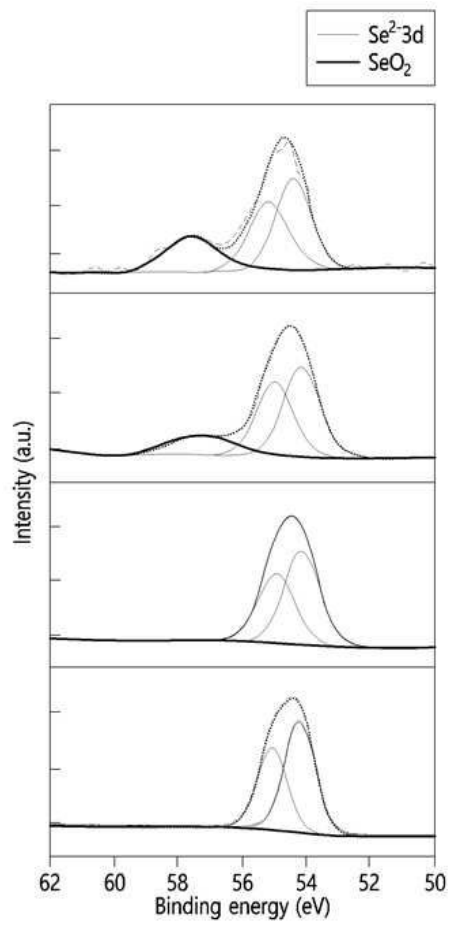
도면3



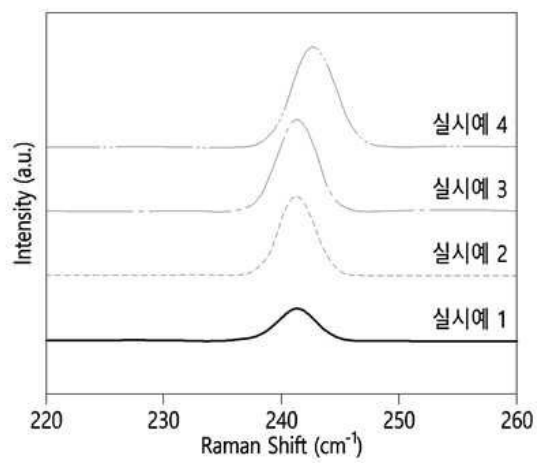
도면4



도면5



도면6



도면7

