



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0099765
(43) 공개일자 2020년08월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C23C 16/30 (2006.01) B01J 27/051 (2006.01)
C23C 16/448 (2006.01) H01M 4/90 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C23C 16/305 (2013.01)
B01J 27/051 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-0017791
(22) 출원일자 2019년02월15일
심사청구일자 2019년02월15일

(71) 출원인
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
박혜성
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
이정현
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(74) 대리인
특허법인 무한

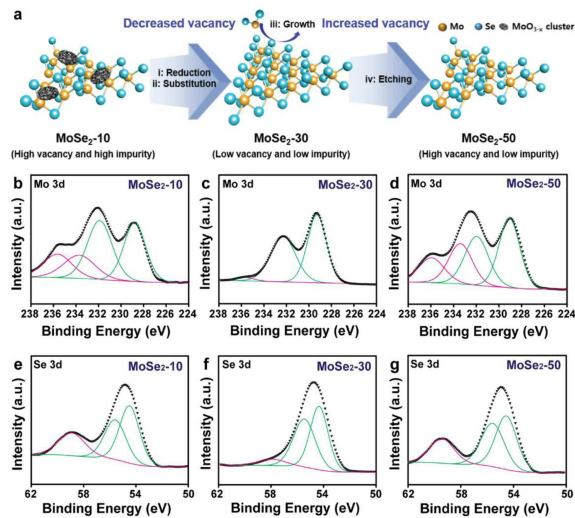
전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 원스텝 화학기상공정을 통해 공극-도입된 금속-디칼코제나이드의 제조방법 및 공극-도입된 금속-디칼코제나이드

(57) 요약

본 발명은, 원스텝 화학기상공정을 통해 공극-도입된 금속-디칼코제나이드의 제조방법 및 공극-도입된 전이금속-디칼코제나이드에 관한 것으로, 보다 구체적으로, 금속 전구체 및 칼코젠 전구체를 열처리하는 단계; 및 상기 금속 전구체 및 상기 칼코젠 전구체를 반응 챔버 내로 증발 도입하여 공극-도입된 금속-디칼코제나이드를 합성하는 단계;를 포함하고, 상기 합성하는 단계는, CVD 공정을 이용하는 것인, 공극-도입된 금속-디칼코제나이드의 제조방법 및 상기 방법으로 제조된 공극-도입된 금속-디칼코제나이드에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C23C 16/4481 (2013.01)

H01M 4/90 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1345282041

부처명 교육부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 개인기초연구(교육부)(R&D)

연구과제명 구조체, 계면 제어 기술을 통한 그래핀 전극 기반 실리콘 샷기 집합 태양전지 고효율화 전
략

기 여 율 1/1

주관기관 울산과학기술원

연구기간 2018.06.01 ~ 2019.05.31

명세서

청구범위

청구항 1

금속 전구체 및 칼코젠 전구체를 열처리하는 단계; 및

상기 금속 전구체 및 상기 칼코젠 전구체를 반응 챔버 내로 증발 도입하여 공극-도입된 금속-디칼코제나이드를 합성하는 단계;

를 포함하고,

상기 합성하는 단계는, CVD 공정을 이용하는 것인,

공극-도입된 금속-디칼코제나이드의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 금속은, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Nb, Mo 및 W으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 어느 하나를 포함하는 것인,

공극-도입된 금속-디칼코제나이드의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 칼코제나이드는, 황화물, 셀렌화물 및 텔루르화물로 이루어진 군에서 선택된 적어도 어느 하나를 포함하는 것인,

공극-도입된 금속-디칼코제나이드의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 금속 전구체는, 금속 산화물이고, 상기 칼코젠 전구체는 칼코젠 원소인 것인,

공극-도입된 금속-디칼코제나이드의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 열처리하는 단계는, 150 °C 내지 200 °C 및 불활성 분위기에서 열처리하는 것인,

공극-도입된 금속-디칼코제나이드의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 공극-도입된 금속-디칼코제나이드를 합성하는 단계는, 환원성 가스를 포함하는 캐리어 가스를 도입하는 것인,

공극-도입된 금속-디칼코제나이드의 제조방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 캐리어 가스는 비활성 가스 및 환원성 가스를 포함하고,

상기 비활성 가스 대 환원성 가스는 100:1 내지 60 (sccm) 비율로 포함되는 것인,

공극-도입된 금속-디칼코제나이드의 제조방법.

청구항 8

제6항에 있어서,

상기 비활성 가스 대 환원성 가스는, 100:10 내지 30 (sccm) 미만 또는 100: 30 초과 내지 50 (sccm)의 비율로 포함되는 것인,

공극-도입된 금속-디칼코제나이드의 제조방법.

청구항 9

제6항에 있어서,

상기 환원성 가스는 수소 가스를 포함하고,

상기 비활성 가스는, 질소 가스, 헬륨 가스 및 아르곤 가스로 이루어진 군에서 선택된 적어도 어느 하나를 포함하는 것인,

공극-도입된 금속-디칼코제나이드의 제조방법.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 합성하는 단계는, 200 °C 내지 700 °C 및 대기 압력에서 이루어지는 것인,

공극-도입된 금속-디칼코제나이드의 제조방법.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 합성하는 단계는,

상기 금속 전구체 및 상기 칼코젠 전구체를 증발시키는 단계;

상기 증발된 금속 전구체를 환원시키는 단계;

상기 환원된 금속 전구체와 칼코젠 치환에 의해 금속-디칼코제나이드를 형성하는 단계;

상기 금속-디칼코제나이드를 성장시키는 단계; 및

상기 성장된 금속-디칼코제나이드의 칼코젠이 환원성 가스에 의해서 에칭되어 공극을 형성하는 단계;
를 포함하는 것인,
공극-도입된 금속-디칼코제나이드의 제조방법.

청구항 12

제11항에 있어서,
상기 금속 전구체 및 상기 칼코젠 전구체를 증발시키는 단계는, 200 °C 내지 700 °C 및 대기 압력에서 이루어지는 것인,
공극-도입된 금속-디칼코제나이드의 제조방법.

청구항 13

제11항에 있어서,
상기 금속 전구체 및 상기 칼코젠 전구체를 증발시키는 단계에서 상기 칼코젠 전구체는, 200 °C 내지 300 °C에서 증발시키고, 상기 금속 전구체는, 300 °C 내지 700 °C에서 증발시키는 것인,
공극-도입된 금속-디칼코제나이드의 제조방법.

청구항 14

제11항에 있어서,
상기 금속 전구체 및 상기 칼코젠 전구체를 증발시키는 단계를 제외한 나머지 단계는, 각각, 600 °C 내지 700 °C 및 대기 압력에서 이루어지는 것인,
공극-도입된 금속-디칼코제나이드의 제조방법.

청구항 15

제1항에 있어서,
상기 공극-도입된 금속-디칼코제나이드의 제조방법은, 상기 합성하는 단계 이후에 공극 도입을 위한 후처리 공정 없이 원스텝 CVD 공정으로 공극-도입된 금속-디칼코제나이드를 합성하는 것인,
공극-도입된 금속-디칼코제나이드의 제조방법.

청구항 16

제1항에 있어서,
상기 공극-도입된 금속-디칼코제나이드는 단일 또는 복수층을 포함하는 것인,
공극-도입된 금속-디칼코제나이드의 제조방법.

청구항 17

제1항의 제조방법으로 제조되고,
공극율이 1% 내지 30%인,

공극-도입된 금속-디칼코제나이드.

청구항 18

제17항에 있어서,

상기 공극-도입된 금속-디칼코제나이드는 입자 또는 필름 형태인 것인,

공극-도입된 금속-디칼코제나이드.

청구항 19

제17항에 있어서,

상기 공극-도입된 금속-디칼코제나이드는 700 nm 내지 850 nm 파장의 PL 피크의 반치전폭이 90 (meV) 이상인 것인,

공극-도입된 금속-디칼코제나이드.

청구항 20

제17항에 있어서,

상기 공극-도입된 금속-디칼코제나이드는 전기 촉매인 것인,

공극-도입된 금속-디칼코제나이드.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 원스텝 화학기상 공정을 이용한 공극-도입된 금속-디칼코제나이드의 제조방법 및 상기 방법으로 제조된 공극-도입된 금속-디칼코제나이드에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] MoS_2 , WS_2 및 WTe_2 등과 같은 전이금속-디칼코제나이드 2차원 물질(two-dimensional transition metal dichalcogenides materials)은 고유한 특성 및 우수한 물성으로 인하여 전기, 광학, 반도체 분야에서 매우 중요한 재료이다.

[0003] 단일층 MoSe_2 (Monolayer molybdenum diselenides)는 그래핀 외에 가장 많이 연구되는 2D 재료 중 하나이다. 물리브덴 셀레나이드화물은 하부 및 상단의 Se 층 사이에 Mo층이 끼여진 3층 구조이다. MoSe_2 는 Se 원자 사이의 약한 반 데르 발스 (van der Waals) 상호 작용으로 인해 층상 형태로 쌓여 있다. 이 "벌크 (bulk)" 형태에서 박리된 MoSe_2 는 촉매, 반도체 소자, 센서 등에 사용되고 있다. 특히 공극이 도입된 MoSe_2 (v- MoSe_2)는 기존 MoSe_2 (p- MoSe_2) 대비 높은 촉매 활성도가 보고되었다.

[0004] 기존에 보고된 v- MoSe_2 합성 방법은 p- MoSe_2 표면에 반응성 이온 에칭 (reactive ion etching), 수소 어닐링 (hydrogen annealing) 같은 후처리 공정이 필요하다. 이러한 후처리 공정은 공정방법을 복잡하게 하여 v- MoSe_2 합성의 가격 경쟁력을 낮게 하고, 충분한 공극의 형성이 어려운 문제점이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명은, 표면에 공극 형성을 위한 후처리 공정 없이 원스텝 CVD 공정을 통하여 공극-도입된 금속-디칼코제나

이드를 합성할 수 있는, 공극-도입된 금속-디칼코제나이드의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0006] 본 발명은, 본 발명에 의한 제조방법으로 제조되고, 촉매 활성이 개선된, 금속-디칼코제나이드를 제공하는 것이다.

[0007] 그러나, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 것들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 해당 분야 통상의 기술자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명의 일 실시예에 따라, 금속 전구체 및 칼코젠 전구체를 열처리하는 단계; 및 상기 금속 전구체 및 상기 칼코젠 전구체를 반응 챔버 내로 증발 도입하여 공극-도입된 금속-디칼코제나이드를 합성하는 단계; 를 포함하고, 상기 합성하는 단계는, CVD 공정을 이용하는 것인, 공극-도입된 금속-디칼코제나이드의 제조방법에 관한 것이다.

[0009] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 금속은, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Nb, Mo 및 W으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.

[0010] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 칼코제나이드는, 황화물, 셀렌화물 및 텔루르화물로 이루어진 군에서 선택된 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.

[0011] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 금속 전구체는, 금속 산화물이고, 상기 칼코젠 전구체는 칼코젠 원소인 것일 수 있다.

[0012] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 열처리하는 단계는, 150 °C 내지 200 °C 및 불활성 분위기에서 열처리하는 것일 수 있다.

[0013] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 공극-도입된 금속-디칼코제나이드를 합성하는 단계는, 환원성 가스를 포함하는 캐리어 가스를 도입하는 것일 수 있다.

[0014] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 캐리어 가스는 비활성 가스 및 환원성 가스를 포함하고, 상기 비활성 가스 대 환원성 가스는 100:1 내지 60 (sccm) 비율로 포함되는 것일 수 있다.

[0015] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 비활성 가스 대 환원성 가스는, 100:10 내지 30 (sccm) 미만 또는 100:30 초과 내지 50 (sccm)의 비율로 포함되는 것일 수 있다.

[0016] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 환원성 가스는 수소 가스를 포함하고, 상기 비활성 가스는, 질소 가스, 헬륨 가스 및 아르곤 가스로 이루어진 군에서 선택된 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.

[0017] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 합성하는 단계는, 200 °C 내지 700 °C 및 대기 압력에서 이루어지는 것일 수 있다.

[0018] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 합성하는 단계는, 상기 금속 전구체 및 상기 칼코젠 전구체를 증발시키는 단계; 상기 증발된 금속 전구체를 환원시키는 단계; 상기 환원된 금속 전구체와 칼코젠 치환에 의해 금속-디칼코제나이드를 형성하는 단계; 상기 금속-디칼코제나이드를 성장시키는 단계; 및 상기 성장된 금속-디칼코제나이드의 칼코젠이 환원성 가스에 의해서 에칭되어 공극을 형성하는 단계;를 포함하는 것일 수 있다.

[0019] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 금속 전구체 및 상기 칼코젠 전구체를 증발시키는 단계는, 200 °C 내지 700 °C 및 대기 압력에서 이루어지는 것일 수 있다.

[0020] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 금속 전구체 및 상기 칼코젠 전구체를 증발시키는 단계에서 상기 칼코젠 전구체는, 200 °C 내지 300 °C에서 증발시키고, 상기 금속 전구체는, 300 °C 내지 700 °C에서 증발시키는 것일 수 있다.

[0021] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 금속 전구체 및 상기 칼코젠 전구체를 증발시키는 단계를 제외한 나머지 단계는, 각각, 600 °C 내지 700 °C 및 대기 압력에서 이루어지는 것일 수 있다.

[0022] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 공극-도입된 금속-디칼코제나이드의 제조방법은, 상기 합성하는 단계 이후에 공극 도입을 위한 후처리 공정 없이 원스텝 CVD 공정으로 공극-도입된 금속-디칼코제나이드를 합성하는 것일 수 있다.

- [0023] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 공극-도입된 금속-디칼코제나이드는 단일 또는 복수층을 포함하는 것일 수 있다.
- [0024] 본 발명의 일 실시예에 따라, 본 발명에 의한 제조방법으로 제조되고, 공극율이 1% 내지 30%인, 공극-도입된 금속-디칼코제나이드에 관한 것이다.
- [0025] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 공극-도입된 금속-디칼코제나이드는 입자 또는 필름 형태인 것일 수 있다.
- [0026] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 공극-도입된 금속-디칼코제나이드는 700 nm 내지 850 nm 파장의 PL 피크의 반치전폭이 90 (meV) 이상인 것일 수 있다.
- [0027] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 공극-도입된 금속-디칼코제나이드는 전기 촉매인 것일 수 있다.

발명의 효과

- [0028] 본 발명은, 원스텝 공정을 통한 공극 형성과, 수소가스의 비율을 조절하여 공극 밀도를 조절할 수 있는, 공극-도입된 금속-디칼코제나이드의 제조방법을 제공할 수 있다. 또한, 상기 제조방법은, 합성 공정 이후에 공극 형성을 위한 후처리 공정이 필요하지 않고, 공극-도입된 금속-디칼코제나이드의 합성 공정을 간단하게 하여 높은 가격경쟁력을 확보할 수 있다.
- [0029] 본 발명은, 향상된 촉매활성도를 나타낼 수 있는 높은 공극율을 갖고, 다양한 촉매 분야, 예를 들어, 수소발생 반응 (hydrogen evolution reaction)에 전기 촉매 (electrocatalysts)로 응용될 수 있는 금속-디칼코제나이드를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0030] 도 1은, 본 발명의 일 실시예에 따라, 본 발명에 의한 MoSe₂의 합성 원리 및 XPS (X-ray photoelectron spectroscopy)를 통한 MoSe₂의 공극 밀도 분석 결과를 나타낸 것이다.
- 도 2는, 본 발명의 일 실시예에 따라, 본 발명에 의한 MoSe₂의 공극 밀도에 따른 라만 스펙트럼 및 라만 수치화 도표를 나타낸 것이다.
- 도 3은, 본 발명의 일 실시예에 따라, 본 발명에 의한 MoSe₂ 공극 밀도에 따른 PL 스펙트럼 및 PL 수치화 도표를 나타낸 것이다.
- 도 4는, 본 발명의 일 실시예에 따라, 본 발명에 의한 MoSe₂ 공극 밀도에 따른 원자구조 분석 결과를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0031] 이하 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예들을 상세히 설명한다. 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. 또한, 본 명세서에서 사용되는 용어들은 본 발명의 바람직한 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. 각 도면에 제시된 동일한 참조 부호는 동일한 부재를 나타낸다.
- [0032] 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 "상에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐만 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.
- [0033] 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [0034] 이하, 본 발명의 공극-도입된 금속-디칼코제나이드의 제조방법에 대하여 실시예 및 도면을 참조하여 구체적으로 설명하도록 한다. 그러나, 본 발명이 이러한 실시예 및 도면에 제한되는 것은 아니다.
- [0035] 본 발명은, 공극-도입된 금속-디칼코제나이드의 제조방법에 관한 것으로, 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 제조방법은, 금속 전구체 및 칼코젠 전구체를 전처리하는 단계; 및 공극-도입된 금속-디칼코제나이드를 합성하는

단계;를 포함할 수 있다.

- [0036] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 금속 전구체 및 칼코젠 전구체를 전처리하는 단계는, 금속 전구체 및 칼코젠 전구체를 열처리하여 수분, 오염물 등을 제거하는 단계이며, 불활성 분위기에서 100 °C 내지 200 °C; 또는 150 °C 내지 200 °C에서 30분 이상; 또는 30분 내지 5시간 동안 열처리할 수 있다.
- [0037] 상기 금속 전구체는, 전이금속이며, 예를 들어, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Nb, Mo 및 W으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 어느 하나를 포함하고, 바람직하게는 Mo, W 또는 이 둘을 포함할 수 있다. 상기 금속 전구체는, 금속 카르보닐 화합물, 금속 산화물 등일 수 있고, 바람직하게는 금속 산화물일 수 있다.
- [0038] 상기 금속 카르보닐 화합물은, $\text{Mo}(\text{CO})_6$, $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{Mo}_2\text{O}_6$, $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{Mo}_2\text{O}_6$, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{Mo}$, $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{MoO}_4$, $\text{W}(\text{CO})_6$, $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{I}_2\text{W}$, $(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH})_2\text{W}(\text{C}_4\text{H}_9\text{N})_2$, $((\text{CH}_3)_3\text{CN})_2\text{W}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2$, $((\text{CH}_3)_3\text{CN})_2\text{W}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2$, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{W}$, $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{W}$, $(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2\text{WH}_2$, $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_3\text{W}$, $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{W}$, $(\text{NH}_3)_3\text{W}(\text{CO})$ 등일 수 있다.
- [0039] 상기 칼코젠 전구체는, 산소, 황, 셀레늄 및 텔루륨으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 어느 하나의 원소 또는 이들을 포함하는 화합물일 수 있다. 예를 들어, 상기 화합물은, 탄소수 1 내지 20의 알킬기를 갖는 황화물, 셀렌화물, 텔루르화물 등의 알킬 칼코젠 전구체일 수 있다. 보다 구체적으로, 디메틸황화물, 디메틸셀렌화물, 디메틸텔루르화물, 디에틸황화물, 디에틸셀렌화물, 디에틸텔루르화물, 메틸에틸황화물, 메틸에틸셀렌화물, 메틸에틸텔루르화물 등일 수 있다.
- [0040] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 공극-도입된 금속-디칼코제나이드를 합성하는 단계는, 상기 전처리하는 단계 이후에 반응 영역에서 상기 금속 전구체, 상기 칼코젠 전구체 및 환원성 가스를 접촉시켜 공극-도입된 금속-디칼코제나이드를 합성하는 단계이다. 즉, 상기 공극-도입된 금속-디칼코제나이드를 합성하는 단계는, 상기 금속 전구체 및 상기 칼코젠 전구체를 증발시켜 기체상으로 형성하고, 이러한 기체상의 금속 전구체, 칼코젠 전구체 및 환원성 가스 간의 반응과 예칭에 의해서 공극-도입된 금속-디칼코제나이드를 합성할 수 있다.
- [0041] 본 발명의 일 예로, 상기 공극-도입된 금속-디칼코제나이드를 합성하는 단계는, 금속 전구체 및 칼코젠 전구체를 증발시키는 단계; 및 공극이 도입된 금속-디칼코제나이드를 형성하는 단계; 를 포함할 수 있다.
- [0042] 상기 공극-도입된 금속-디칼코제나이드를 합성하는 단계는, 200 °C 내지 700 °C 및 대기 압력에서 30분 이상; 30분 내지 12시간; 또는 1시간 내지 5시간 동안 이루어질 수 있다.
- [0043] 상기 전구체를 증발시키는 단계는, 상기 금속 전구체, 상기 칼코젠 전구체를 반응 챔버 내에 넣은 이후에 기체상으로 증발(evaporation)시키거나 또는 외부에서 상기 전구체를 기체상으로 증발시켜 반응 챔버 내에 도입하고, 캐리어 가스를 흘려주면서 상기 반응 챔버 내의 반응 영역으로 상기 전구체의 기체상을 이동시킬 수 있다.
- [0044] 상기 전구체를 증발시키는 단계는, 200 °C 내지 700 °C 및 대기 압력에서 이루어질 수 있다. 상기 금속 전구체 및 상기 칼코젠 전구체는 동일하거나 또는 상이한 온도에서 증발될 수 있고, 예를 들어, 상기 칼코젠 전구체는 200 °C 내지 300 °C; 또는 250 °C 내지 300 °C에서 증발시키고, 상기 금속 전구체는 300 °C 이상; 300 °C 내지 700 °C; 400 °C 내지 700 °C; 500 °C 내지 700 °C; 또는 550 °C 내지 700 °C에서 증발시킬 수 있다.
- [0045] 상기 캐리어 가스는 비활성 가스 및 환원성 가스를 포함하고, 상기 비활성 가스 대 환원성 가스는 100:1 내지 60 (sccm/sccm) 비율로 포함되고, 바람직하게는 상기 비활성 가스 대 환원성 가스는, 100:10 내지 30 (sccm) 미만 또는 100:30 초과 내지 50 (sccm)의 비율로 포함될 수 있다. 상기 환원성 가스는 상기 범위 내에 포함되면, 기체상의 금속 전구체의 환원을 원활하게 진행시키고, 균일하고 높은 밀도의 공극을 형성할 뿐만 아니라 적절한 농도의 환원성 가스 환경에서는 순도가 높은 금속-디칼코제나이드를 형성시킬 수 있다.
- [0046] 상기 환원성 가스는 수소 가스이며, 상기 비활성 가스는, 질소 가스, 헬륨 가스 및 아르곤 가스로 이루어진 군에서 선택된 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0047] 상기 공극이 도입된 금속-디칼코제나이드를 형성하는 단계는, 반응 챔버 내의 반응 영역에서 기체상의 금속 전구체 및 칼코젠 전구체와 캐리어 가스 내의 환원성 가스의 접촉과 반응에 의해서 공극-도입된 금속-디칼코제나이드를 합성하는 단계이다. 상기 환원성 가스는 상기 금속 전구체를 환원시키고, 금속-디칼코제나이드의 성장 중 및/또는 이후에 격자 내의 예칭에 의한 공극을 형성할 수 있다.
- [0048] 본 발명의 일 예로, 상기 공극이 도입된 금속-디칼코제나이드를 형성하는 단계는, 증발된 금속 전구체를 환원시키는 단계; 환원된 금속 전구체와 칼코젠 치환에 의해 금속-디칼코제나이드를 형성하는 단계; 금속-디칼코제나

이드를 성장시키는 단계; 및 성장된 금속-디칼코제나이드의 칼코젠이 환원성 가스에 의해서 에칭되어 공극을 형성하는 단계;를 포함할 수 있다.

- [0049] 상기 공극이 도입된 금속-디칼코제나이드를 형성하는 단계는, 600 °C 내지 700 °C; 또는 650 °C 내지 700 °C 및 대기 압력에서 CVD 공정으로 반응을 진행할 수 있다. 상기 온도 및 압력 범위 내에 포함되면, 순도가 높은 완벽한 형태의 금속-디칼코제나이드를 형성할 뿐만 아니라, 적절한 농도의 환원성 가스 환경에서는 격자 내의 칼코젠 원소, 예를 들어, Se 에칭을 원활하게 진행하여 순도 및 공극율을 향상시키고, 공극율을 용이하게 조절할 수 있다.
- [0050] 본 발명의 일 예로, 상기 공극-도입된 금속-디칼코제나이드를 합성하는 단계 이후에 상온으로 자연 냉각 (예를 들어, 냉각속도 20 °C/min) 또는 그 이하의 냉각 속도 (5~20 °C/min)로 냉각하고, 추가적인 후처리 공정 없이 공극-도입된 금속-디칼코제나이드를 획득할 수 있다.
- [0051] 상기 공극-도입된 금속-디칼코제나이드는, 입자 또는 필름 형태이며, 예를 들어, 단일 또는 복수층의 공극-도입된 금속-디칼코제나이드로 이루어진 필름 형태일 수 있다.
- [0052] 상기 공극-도입된 금속-디칼코제나이드는, 예를 들어, 공극-도입된 MoS₂, WS₂ 및 WTe₂일 수 있다.
- [0053] 상기 공극-도입된 금속-디칼코제나이드는, 공극율이 1% 이상; 1% 내지 30% 이고, 700 nm 내지 850 nm 파장의 PL 피크의 반값폭이 90 (meV) 이상인 것일 수 있다. 상기 공극-도입된 금속-디칼코제나이드는, 높은 공극율을 나타내므로, 우수한 촉매 활성의 제공이 가능하고, 예를 들어, 수소발생반응 (hydrogen evolution reaction)에 전기 촉매 (electrocatalysts) 및 센서로 적용될 수 있다.
- [0054] 이하, 실시예 및 비교예에 의하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다.
- [0055] 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0056] 실시예
- [0057] 하기의 표 1에 따라 아르곤(Ar)과 수소(H₂)의 상대비(sccm/sccm)를 조절하여 CVD 합성 공정으로 v-MoSe₂를 합성하였다. 반응기 내에서 MoO₃와 Se 분말은 150 °C 내지 200 °C 및 비활성 가스 분위기에서 0.5시간 동안 열처리하여 수분을 제거하였다. 다음으로, 하기의 표 1에 따른 가스를 흘려주면서 300 °C 내지 700 °C 온도에서 MoO₃를 증발시키고, 200 °C 내지 300 °C 온도에서 Se를 증발시키고, 대기 압력 및 600 °C 내지 700 °C 온도에서 1 시간 동안 유지하여 MoSe₂를 성장시켜 공극이 도입된 MoSe₂를 합성하였다. 상기 MoSe₂를 성장시키는 공정에서 i) 환원성 가스인 수소가스가 MoO₃를 환원시키고, ii) 환원된 MoO₃와 Se이 치환되면서 MoSe₂가 합성되고, iii) MoSe₂가 성장되고, iv) 성장된 MoSe₂의 Se이 수소가스에 의해 에칭되어 공극이 도입된 MoSe₂를 합성하였다.

표 1

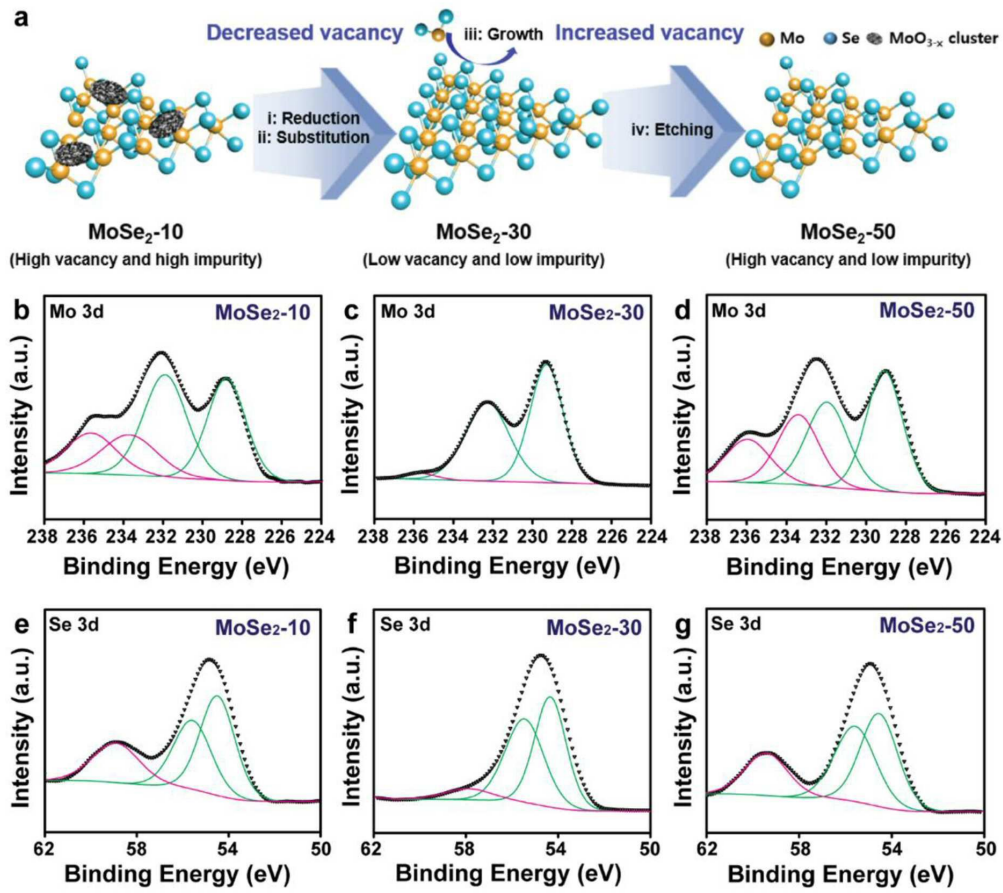
MoSe ₂ -10		MoSe ₂ -30		MoSe ₂ -50	
아르곤(Ar):	수소	아르곤(Ar):	수소	아르곤(Ar):	수소
(H ₂)=100:10(sccm)		(H ₂)=100:30(sccm)		(H ₂)=100:50(sccm)	

- [0059] 합성된 v-MoSe₂는 XPS, 라만 스펙트럼, PL 스펙트럼 및 원자구조를 분석하여 도 1 내지 도 4에 나타내었다.
- [0060] 도 1을 살펴보면, CVD 합성단계에서 캐리어 가스로 사용되는 아르곤(Ar)과 수소(H₂)의 비율 조절을 통해 수소의 반응성을 조절하였다. MoSe₂-10인 경우에 낮은 수소 농도에서는 전구체인 MoO₃의 환원(reduction)이 원활하게 되지 않아 완벽한 형태의 MoSe₂ 합성이 어렵다. 반면에, MoSe₂-50인 경우에 높은 수소 농도에서는 MoSe₂의 격자의 셀레늄이 에칭되어 v-MoSe₂가 합성되는 것을 확인할 수 있다. 또한, XPS 결과 MoSe₂-10 (H₂/Ar=10%)과 MoSe₂-50 (H₂/Ar=50%)에서는 공극 관련된 피크인 Mo⁶⁺ 3d 피크 (도 1의 b-d, 분홍색선)와 SeO₂ 3d 피크 (도 1의 e-g, 분홍색선)가 높게 관찰되는 것을 확인할 수 있다. 반면에, 중간 농도인 H₂ 30% (MoSe₂-30)에서는 공극 관련된 피크가 거의 사라지는 것을 통해 완벽한 MoSe₂가 합성된 것을 확인할 수 있다.

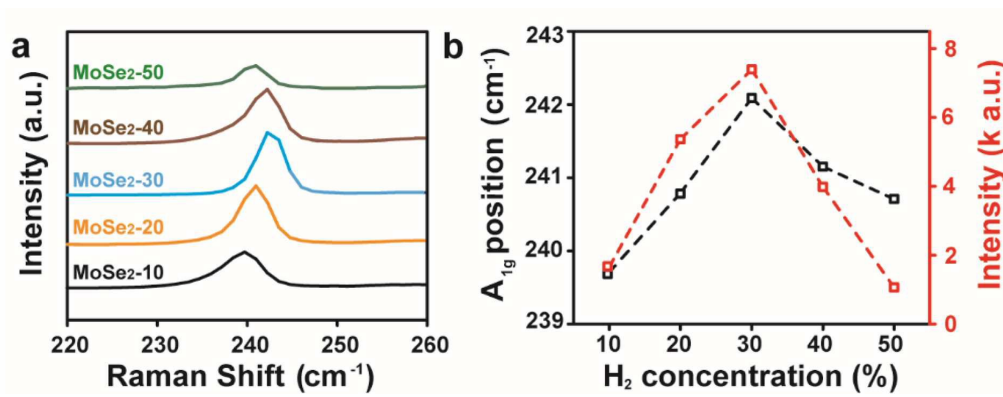
- [0061] 도 2를 살펴보면, 공극 밀도에 따른 격자 및 도핑 효과를 분석하기 위한 것으로, 아르곤과 수소의 비율에 따라 MoSe_2 -10에서 MoSe_2 -50 샘플에 대한 라만 분석을 통해 공극 밀도를 간접적으로 분석하였다. 공극 밀도가 가장 낮은 MoSe_2 -30에서 가장 강한 라만 피크 (A_{1g})가 확인되었으며, 공극 밀도가 증가함에 따라 A_{1g} 피크가 감소하고 공극에 의한 n-doping 효과로 인해 피크가 downshift 되는 것이 확인할 수 있다 (도 2의 (a)). 도 2의 (b)는 도 2의 (a)를 수치화한 것으로, 공극 밀도에 따라 A_{1g} 피크의 세기 및 위치가 변화하는 것을 확인할 수 있다.
- [0062] 도 3을 살펴보면, PL 분석 결과에서 공극 밀도가 증가함에 따라 PL 세기가 낮아지고 반치전폭의 증가가 확인되며, 이는 공극에 의한 PL quenching 및 공극 관련된 PL 증가에 기인한 것으로 예측할 수 있다. 도 2의 라만 결과와 비교해서, 앞선 라만 결과와 같이 도 3의 (b)의 PL 스펙트럼에서도 피크의 downshift 되는 것이 확인되는데, 이는 공극에 의한 도핑 효과에 의한 것이다.
- [0063] 도 4를 살펴보면, STEM (Scanning transmission electron microscopy) 원자 구조 분석을 통한 공극의 시각화를 나타낸 것으로, 도 4의 (a)에서 MoSe_2 의 격자구조로 공극이 도입되면 MoSe_2 격자의 Se이 에칭되면서 공극이 형성되며, 도 4의 (b, c)의 STEM 이미지를 살펴보면, MoSe_2 -30에서는 공극이 거의 없는 것을 확인할 수 있다. 반면에, 도 4의 (d, e)의 MoSe_2 -50에서는 MoSe_2 격자에 공극 생성이 증가한 것을 확인할 수 있다.
- [0064] 본 발명은, CVD 공정에서 캐리어 가스 내의 환원가스의 비율을 조절하여 공극 형성을 위한 추가 후처리 공정 없이 원스텝 CVD 공정으로 공극-도입된 금속-디칼코제나이드, 예를 들어, MoSe_2 를 합성할 수 있다.
- [0065] 이상과 같이 실시예들이 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나, 해당 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 상기의 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다. 예를 들어, 설명된 기술들이 설명된 방법과 다른 순서로 수행되거나, 및/또는 설명된 구성요소들이 설명된 방법과 다른 형태로 결합 또는 조합되거나, 다른 구성요소 또는 균등물에 의하여 대치되거나 치환되더라도 적절한 결과가 달성될 수 있다. 그러므로, 다른 구현들, 다른 실시예들 및 특허청구범위와 균등한 것들도 후술하는 특허청구범위의 범위에 속한다.

도면

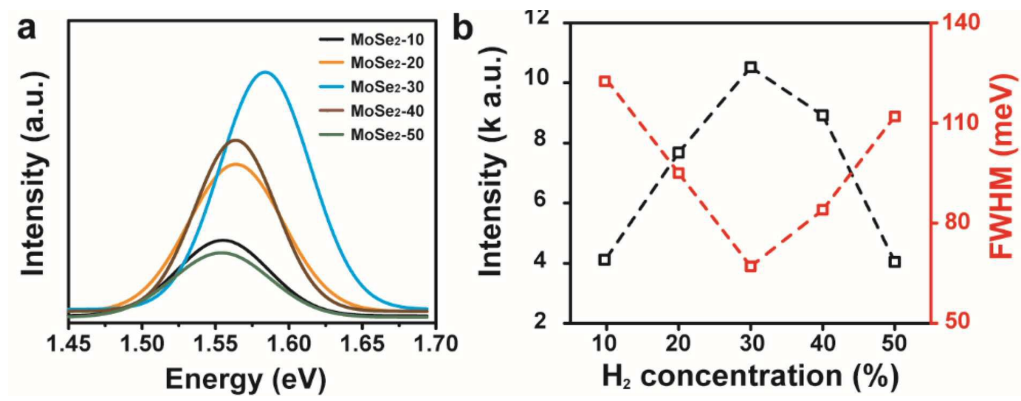
도면1



도면2



도면3



도면4

