



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0071966
(43) 공개일자 2023년05월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C30B 23/02 (2006.01) C30B 29/22 (2006.01)
C30B 33/08 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C30B 23/02 (2013.01)
C30B 23/025 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2021-0158148
(22) 출원일자 2021년11월17일
심사청구일자 2021년11월17일

(71) 출원인
울산대학교 산학협력단
울산광역시 남구 대학로 93(무거동)
(72) 발명자
김태현
울산광역시 남구 대학로 93 울산대학교 자연과학
대학 물리학과 8호관 317호
안창원
울산광역시 중구 반구정6길 36
시라즈 무함마드
울산광역시 남구 신북로21번길 9, 103호
(74) 대리인
이원희

전체 청구항 수 : 총 15 항

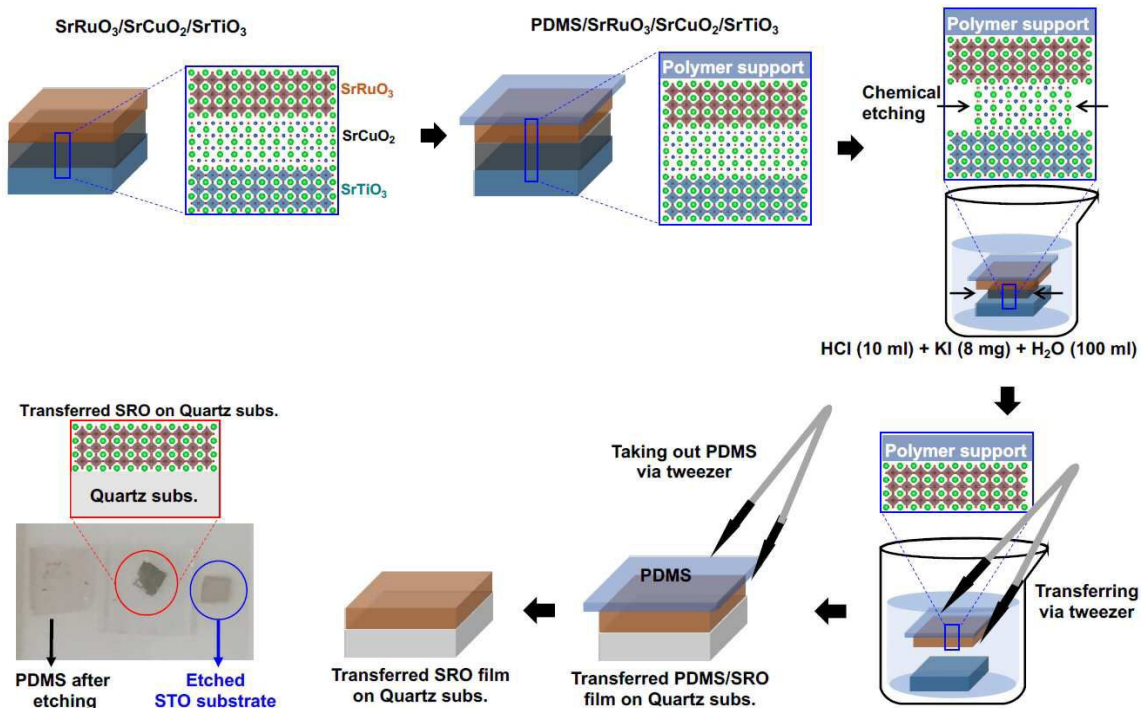
(54) 발명의 명칭 페로브스카이트 구조의 독립형 단결정 멤브레인의 제조방법 및 페로브스카이트 구조의 독립형 단결정 멤브레인의 전사방법

(57) 요약

본 발명의 목적은 효과적인 페로브스카이트 구조의 독립형 단결정 멤브레인의 제조방법 및 페로브스카이트 구조의 독립형 단결정 멤브레인의 전사방법을 제공하는데 있다. 이를 위하여 본 발명은 기판 상에 ACuO₂ 구조(여기서, A는 칼슘(Ca), 스트론튬(Sr), 바륨(Ba)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상임)의 산소 결여 페로브

(뒷면에 계속)

대표도 - 도2



스카이트 희생층을 도포하는 단계; 상기 희생층 상에 페로브스카이트 구조의 단결정 멤브레인을 에피성장시키는 단계; 및 식각액을 이용하여 희생층을 선택적으로 제거하는 단계;를 포함하는 페로브스카이트 구조의 독립형 단결정 멤브레인의 제조방법 및 이를 이용한 페로브스카이트 구조의 독립형 단결정 멤브레인의 전사방법을 제공한다. 본 발명에 따르면, 다양한 식각액을 이용하여 독립형의 단결정 멤브레인을 제조할 수 있고, 또한 독립형의 단결정 멤브레인을 전사할 수 있어, 공정 편의성이 증가하고, 또한 상황에 따라 식각의 속도를 조절할 수 있으며, 나아가, 멤브레인이 손상되지 않은 환경에서 식각을 수행할 수 있는 장점이 있다.

(52) CPC특허분류

C30B 29/22 (2013.01)

C30B 33/08 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711134843
과제번호	2020R1F1A1057220
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	기본연구지원사업(과기부)
연구과제명	음이온 치환을 통한 새로운 전이금속 산화물의 구현
기 여 율	40/100
과제수행기관명	울산대학교
연구기간	2021.03.01 ~ 2022.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1345332334
과제번호	2019R1A6A1A11053838
부처명	교육부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	대학중점연구소지원(후속연구)
연구과제명	그린에너지 하베스트-스토리지 소재/소자연구(1단계3차년도)
기 여 율	20/100
과제수행기관명	울산대학교
연구기간	2021.03.01 ~ 2022.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1345333574
과제번호	2021R1I1A1A01059592
부처명	교육부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	창의도전연구기반지원사업
연구과제명	독립형 단결정 페로브스카이트 멤브레인 제조와 기능적 특성 향상 연구
기 여 율	20/100
과제수행기관명	울산대학교
연구기간	2021.06.01 ~ 2022.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1345333665
과제번호	2021R1I1A1A01057086
부처명	교육부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	창의도전연구기반지원사업
연구과제명	결정 배향된 유연한 압전 박막 개발 및 역학적 에너지 수확 특성 연구
기 여 율	20/100
과제수행기관명	울산대학교
연구기간	2021.06.01 ~ 2022.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

기관 상에 ACuO_2 구조(여기서, A는 칼슘(Ca), 스트론튬(Sr), 바륨(Ba)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상임)의 산소 결여 페로브스카이트 희생층을 도포하는 단계;

상기 희생층 상에 페로브스카이트 구조의 단결정 멤브레인을 에피성장시키는 단계; 및

식각액을 이용하여 희생층을 선택적으로 제거하는 단계;

를 포함하는 페로브스카이트 구조의 독립형 단결정 멤브레인의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 ACuO_2 구조는 평면형 구조 또는 체인형 구조인 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 구조의 독립형 단결정 멤브레인의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 기관은 SrTiO_3 , $(\text{LaAlO}_3)_{0.3}\text{-(Sr}_2\text{AlTaO}_6)_{0.7}$ (LSAT), 및 LaAlO_3 로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종의 페로브스카이트 결정구조를 가지고 있는 단결정 기관인 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 구조의 독립형 단결정 멤브레인의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 에피성장하는 단결정 멤브레인은 SrRuO_3 , CaRuO_3 , $(\text{Sr,Ca})\text{RuO}_3$, BaTiO_3 , SrTiO_3 , BaZrO_3 , 및 $\text{Bi}(\text{Na,K})\text{TiO}_3$ 로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종의 페로브스카이트 결정구조 멤브레인인 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 구조의 독립형 단결정 멤브레인의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 식각액은 증류수, 산 용액, 염기성 용액으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종인 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 구조의 독립형 단결정 멤브레인의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 단결정 멤브레인을 에피성장시키는 단계 이후, 식각액을 이용하여 희생층을 선택적으로 제거하는 단계 이전에, 에피성장한 단결정 멤브레인 상에 보호층을 형성하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 구조의 독립형 단결정 멤브레인의 제조방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 보호층은 폴리디메틸실록산(PDMS), 폴리메틸 메타크릴레이트(PMMA), 및 폴리스티렌(PS)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종의 보호층인 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 구조의 독립형 단결정 멤브

레인의 제조방법.

청구항 8

기관 상에 $ACuO_2$ 구조(여기서, A는 칼슘(Ca), 스트론튬(Sr), 바륨(Ba)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상임)의 산소 결여 페로브스카이트 희생층을 도포하는 단계;

상기 희생층 상에 페로브스카이트 구조의 단결정 멤브레인을 에피성장시키는 단계;

식각액을 이용하여 희생층을 선택적으로 제거하는 단계; 및

희생층 제거로 독립된 페로브스카이트 구조의 단결정 멤브레인을 석영 기관에 전사하는 단계;

를 포함하는 페로브스카이트 구조의 독립형 단결정 멤브레인의 전사방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 $ACuO_2$ 구조는 평면형 구조 또는 체인형 구조인 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 구조의 독립형 단결정 멤브레인의 전사방법.

청구항 10

제8항에 있어서, 상기 기관은 $SrTiO_3$, $(LaAlO_3)_{0.3}-(Sr_2AlTaO_6)_{0.7}$ (LSAT), 및 $LaAlO_3$ 로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종의 페로브스카이트 결정구조의 단결정 기관인 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 구조의 독립형 단결정 멤브레인의 전사방법.

청구항 11

제8항에 있어서, 상기 에피성장하는 단결정 멤브레인은 $SrRuO_3$, $CaRuO_3$, $(Sr,Ca)RuO_3$, $BaTiO_3$, $SrTiO_3$, $BaZrO_3$, 및 $Bi(Na,K)TiO_3$ 로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종의 페로브스카이트 결정구조 멤브레인인 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 구조의 독립형 단결정 멤브레인의 전사방법.

청구항 12

제8항에 있어서, 상기 식각액은 증류수, 산 용액, 염기성 용액으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종인 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 구조의 독립형 단결정 멤브레인의 전사방법.

청구항 13

제8항에 있어서, 단결정 멤브레인을 에피성장시키는 단계 이후, 식각액을 이용하여 희생층을 선택적으로 제거하는 단계 이전에, 에피성장한 단결정 멤브레인 상에 보호층을 형성하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 구조의 독립형 단결정 멤브레인의 전사방법.

청구항 14

제13항에 있어서, 상기 보호층은 폴리디메틸실록산(PDMS), 폴리메틸 메타크릴레이트(PMMA), 및 폴리스티렌(PS)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종의 보호층인 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 구조의 독립형 단결정 멤브레인의 전사방법.

청구항 15

제13항에 있어서, 희생층 제거로 독립된 페로브스카이트 구조의 단결정 멤브레인을 석영 기판에 전사하는 단계 이후에 보호층을 제거하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 구조의 독립형 단결정 멤브레인의 전사방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 페로브스카이트 구조의 독립형 단결정 멤브레인의 제조방법 및 페로브스카이트 구조의 독립형 단결정 멤브레인의 전사방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 지난 수십년간 전이금속 산화물을 단결정 기판 위에 박막의 형태로 에피-성장시킴으로써, (1) 증착된 박막의 물성을 제어 또는 향상시키거나 (2) 기존 덩치 (bulk) 시료에서는 나타나지 않는 새로운 구조상 (structural phase)을 구현하거나 독특한 물리현상을 발견하기 위한 많은 선행 연구들이 진행되어 왔다. 하지만, 이러한 에피-박막 이중적층구조의 경우에는 상부 산화물 박막이 하부 기판에 의해 강하게 고정/구속되어 있기 때문에 [즉, 기판 고정효과 (substrate clamping effect)], 에피-성장된 박막의 응력 (strain) 상태를 자유롭게 조절하는 데에는 한계가 있었다.

[0005] 최근, 전세계적으로 많은 그룹들에서 하부 기판에 의한 고정효과로부터 자유로운 (즉, 하부 기판이 제거된) 독립형 단결정 멤브레인 제작과 관련된 도전적인 연구들을 진행하고 있다. 이와 같은 독립형 멤브레인은 수~수십 나노 두께의 박막이 하부 기판에 의해서 구속되어 있지 않기 때문에, 외부에서 압축력 (compressive stress)이나 인장력 (tensile stress)을 가함으로써, 멤브레인의 응력 상태를 쉽게 제어할 수 있다. 더 나아가, 단단한 (rigid and stiff) 단결정 기판 위에 박막이 고정되어 있지 않기 때문에, 독립형 멤브레인은 기계적으로 (mechanically) 구부릴 수 있을 정도로 굉장히 유연하다.

[0007] 실험적으로, 단결정 수준의 높은 결정성을 가지고 있는 복합 산화물 기반 독립형 멤브레인을 제작하는 방법은 크게 두가지가 있다. 첫번째 방법은 반데르발스 결합을 가지고 있는 이차원 물질을 이용하는 remote 에피택시 기법이고, 두번째 방법은 화학적으로 식각을 통해 제거할 수 있는 희생층을 이용하는 기법이다. Remote 에피택시의 경우, 상대적으로 결합력이 약한 반데르발스 결합을 가지고 있는 이차원 물질을 단결정 기판과 에피-박막 사이에 끼워넣고, 박막 성장 후 기계적 박리 (mechanical exfoliation)를 이용하여 상부 박막을 하부 기판으로부터 분리함으로써 독립형 멤브레인을 제작한다. 희생층을 이용하는 접근법에서는 증류수 또는 산/염기와 같은 식각액에 의해 화학적으로 제거 가능한 희생층을 하부 기판과 상부 박막 사이에 함께 증착한 뒤, 제작된 박막에 대한 식각 과정에서 희생층만을 선택적으로 제거하여 에피-성장된 박막을 기판으로부터 분리하고 이를 통하여 독립형 멤브레인을 제작하는 방법이다. 현재까지 보고된 선행 연구결과에 따르면, 증류수에 용해성이 있는 $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ 나 산성 용액을 이용하여 식각이 가능한 $(\text{La}, \text{Sr})\text{MnO}_3$ 가 희생층으로 사용되어 온 대표적인 화합물들이다. 하지만, $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ 희생층에서는 산소가 결핍되어 있는 상태 (즉, $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_{6-\delta}$)에서만 증류수에 녹아서 식각이 가능하고, $(\text{La}, \text{Sr})\text{MnO}_3$ 희생층의 경우에는 산성 용액에만 식각이 되는 것으로 알려져 있다.

[0009] 예를 들어, 대한민국 공개특허 제10-2021-0108073호는 에피성장한 단결정 멤브레인을 기판으로부터 분리하는 것과 관련된 기술을 개시하고 있으며, 구체적으로는 (a) 제1 단결정 실리콘 기판의 일면 상에 실리콘 박리층을 형성하는 단계; (b) 실리콘 박리층 상에 제1 단결정 실리콘 에피택셜층을 형성하는 단계; (c) 제1 단결정 실리콘

에피택셜층의 일면 상에 복수의 절연 패턴을 형성하는 단계; (d) 제1 단결정 실리콘 에피택셜층 및 절연 패턴 상에 제2 단결정 실리콘 에피택셜층을 형성하는 단계;

[0010] (e) 제2 단결정 실리콘 에피택셜층의 일면을 평탄화하는 단계; (f) 적어도 제2 단결정 실리콘 에피택셜층의 상부에 제1 산화층을 형성하는 단계; (g) 제1 단결정 실리콘 기판 및 표면 상에 제2 산화층이 형성된 제2 단결정 실리콘 기판을 접합하는 단계; (h) 실리콘 박리층에 에너지를 인가하여 제1 단결정 실리콘 기판을 분리 제거하는 단계; (i) 제1 단결정 실리콘 에피택셜층의 타면으로부터 일면 방향으로 두께를 감축하면서 제거하는 단계를 포함하는, SOI 기판 제조 방법을 개시하고 있다. 그러나, 상기 방법은 성장한 멤브레인을 물리적으로 분리하는 기술로, 물리적 분리 과정에서 멤브레인이 손상될 수 있는 문제점이 있다.

[0012] 이에 본 발명의 발명자들은 에피성장한 멤브레인이 손상되지 않으면서도 다양한 환경에서 식각이 가능한 페로브스카이트 구조의 독립형 단결정 멤브레인의 제조방법 및 이를 이용한 페로브스카이트 구조의 독립형 단결정 멤브레인의 전사방법을 연구하여 본 발명을 완성하게 되었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0014] 본 발명의 목적은 효과적인 페로브스카이트 구조의 독립형 단결정 멤브레인의 제조방법 및 페로브스카이트 구조의 독립형 단결정 멤브레인의 전사방법을 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

[0016] 이를 위하여 본 발명은

[0017] 기판 상에 $ACuO_2$ 구조(여기서, A는 칼슘(Ca), 스트론튬(Sr), 바륨(Ba)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상임)의 산소 결여 페로브스카이트 희생층을 도포하는 단계;

[0018] 상기 희생층 상에 페로브스카이트 구조의 단결정 멤브레인을 에피성장시키는 단계; 및

[0019] 식각액을 이용하여 희생층을 선택적으로 제거하는 단계;

[0020] 를 포함하는 페로브스카이트 구조의 독립형 단결정 멤브레인의 제조방법을 제공한다.

[0022] 또한, 본 발명은

[0023] 기판 상에 $ACuO_2$ 구조(여기서, A는 칼슘(Ca), 스트론튬(Sr), 바륨(Ba)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상임)의 산소 결여 페로브스카이트 희생층을 도포하는 단계;

[0024] 상기 희생층 상에 페로브스카이트 구조의 단결정 멤브레인을 에피성장시키는 단계;

[0025] 식각액을 이용하여 희생층을 선택적으로 제거하는 단계; 및

[0026] 희생층 제거로 독립된 페로브스카이트 구조의 단결정 멤브레인을 석영 기판에 전사하는 단계;

[0027] 를 포함하는 페로브스카이트 구조의 독립형 단결정 멤브레인의 전사방법을 제공한다.

발명의 효과

[0029] 본 발명에 따르면, 다양한 식각액을 이용하여 독립형의 단결정 멤브레인을 제조할 수 있고, 또한 독립형의 단결정 멤브레인을 전사할 수 있어, 공정 편의성이 증가하고, 또한 상황에 따라 식각의 속도를 조절할 수 있으며, 나아가, 멤브레인이 손상되지 않은 환경에서 식각을 수행할 수 있는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

- [0031] 도 1은 본 발명에 따른 제조방법에서 사용되는 예시적인 희생층 물질의 구조를 보여주는 모식도이고,
 도 2는 본 발명의 제조방법 및 전사방법이 일 예를 보여주는 모식도이고,
 도 3은 본 발명의 제조방법에 따라 기판상에 SrCuO_2 희생층과 SrRuO_3 단결정 멤브레인이 성장된 상태의 XRD 그래프이고,
 도 4는 본 발명의 제조방법에 의하여 백금이 코팅된 실리콘 기판 상에 단결정 멤브레인이 전사된 상태의 XRD 그래프이고,
 도 5는 본 발명의 제조방법에 따라 기판상에 CaCuO_2 희생층과 SrRuO_3 단결정 멤브레인이 성장된 상태의 다른 XRD 그래프이고, 및
 도 6은 본 발명의 제조방법에 의하여 실리콘 기판 상에 단결정 멤브레인이 전사된 상태의 다른 XRD 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0032] 본 발명은 페로브스카이트 기반 복합 산화물 에피택시얼 박막 이중적층구조에서 화학적으로 식각 (etching)이 가능한 희생층 (sacrificial layer)을 이용하여, 나노 수준의 두께를 가지고 있는 독립형 단결정 멤브레인 (single-crystalline freestanding membrane) 제조방법 및 이를 이용한 전사방법에 관한 것이다.
- [0034] 본 발명에서는 페로브스카이트 산화물 ABO_3 구조에서 에피컬(apical) 산소 이온이 결핍되어 있는 결정구조를 가지고 있는 인피니트-레이어(infinite-layer) 페로브스카이트 산화물(즉, ABO_2 화학식을 가짐) 중 예를 들어, SrCuO_2 와 같은 희생층을 이용하여 전이금속 산화물, 예를 들어 SrRuO_3 와 같은 독립형 단결정 멤브레인을 제조한다. 예시적으로 언급된 SrCuO_2 희생층의 경우에는 화학량론적으로 이미 산소 이온이 결핍되어 있기 때문에, 다양한 식각액 (즉, 증류수, 산/염기 모두 가능)을 이용하여 제거가 가능하다. 또한, 식각액의 종류 및 산성에 따라 식각 정도가 다르기 때문에, 식각 속도(etching rate)를 선택적으로 조절할 수 있다. 그래서, 이러한 인피니트-레이어 페로브스카이트 SrCuO_2 와 같은 희생층을 이용함으로써, 수~수십 나노 수준의 두께를 가지고 있고 단결정 수준의 결정성을 나타내는 고품질의 복합 산화물 기반 독립형 멤브레인을 제조할 수 있다. 그리고, 제조된 SrRuO_3 와 같은 독립형 멤브레인은 굉장히 유연하기 때문에, 기계적으로 늘어나게 하거나 구부러지게 함으로써, 멤브레인의 물리적 특성을 제어할 수 있다. 본 발명에서 소개된 독립형 멤브레인 제조방법은 페로브스카이트 기반 다양한 복합 산화물에 적용 가능하며, 자연에 존재하지 않는 새로운 물성을 인공적으로 구현하는 데에 광범위하게 응용될 수 있다.
- [0036] 이하 본 발명의 페로브스카이트 구조의 독립형 단결정 멤브레인의 제조방법을 설명한다.
- [0038] 본 발명은
- [0039] 기판 상에 ACuO_2 구조(여기서, A는 Ca, Sr, Ba로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상임)의 산소 결여 페로브스카이트 희생층을 도포하는 단계;
- [0040] 상기 희생층 상에 페로브스카이트 구조의 단결정 멤브레인을 에피성장시키는 단계; 및
- [0041] 식각액을 이용하여 희생층을 선택적으로 제거하는 단계;
- [0042] 를 포함하는 페로브스카이트 구조의 독립형 단결정 멤브레인의 제조방법을 제공한다.

[0044] 이하 본 발명의 제조방법을 각 단계별로 상세히 설명한다.

[0046] 본 발명의 제조방법은 기관 상에 $ACuO_2$ 구조(여기서, A는 Ca, Sr, Ba로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상임)의 산소 결여 페로브스카이트 회생층을 도포하는 단계를 포함한다. 기존의 독립형 단결정 멤브레인의 제조방법은 물리적으로 멤브레인을 분리(리모트 에피택시 기법)하는 방법을 사용하였다. 리모트 에피택시의 경우, 상대적으로 결합력이 약한 반데르발스 결합을 가지고 있는 이차원 물질을 단결정 기관과 에피-박막 사이에 끼워 넣고, 박막 성장 후 기계적 박리(mechanical exfoliation)를 이용하여 상부 박막을 하부 기관으로부터 분리함으로써 독립형 멤브레인을 제조하였다. 그러나 이와 같이 기계적으로 박리하는 경우, 박리 과정에서 멤브레인이 손상될 수 있는 문제점이 있다. 또한, 회생층을 이용하는 기존의 접근법에서는 증류수 또는 산/염기와 같은 식각액에 의해 화학적으로 제거 가능한 회생층을 하부 기관과 상부 박막 사이에 함께 증착한 뒤, 제작된 박막에 대한 식각 과정에서 회생층만을 선택적으로 제거하여 에피-성장된 박막을 기관으로부터 분리하고 이를 통하여 독립형 멤브레인을 제조하는 방법을 사용하였다. 현재까지 보고된 선행 연구결과에 따르면, 증류수에 용해성이 있는 $Sr_3Al_2O_6$ 나 산성 용액을 이용하여 식각이 가능한 $(La,Sr)MnO_3$ 가 회생층으로 사용되어 온 대표적인 화합물들이다. 하지만, $Sr_3Al_2O_6$ 회생층에서는 산소가 결핍되어 있는 상태 (즉, $Sr_3Al_2O_{6-\delta}$)에서만 증류수에 녹아서 식각이 가능하고, $(La,Sr)MnO_3$ 회생층의 경우에는 산성 용액에만 식각이 되는 것으로 알려져 있다. 이들과 달리, 본 발명의 제조방법은 기관 상에 $ACuO_2$ 구조(여기서, A는 Ca, Sr, Ba로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상임)의 산소 결여 페로브스카이트 회생층을 도포한다. 즉, 회생층으로 $ACuO_2$ 구조(여기서, A는 Ca, Sr, Ba로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상임)의 산소 결여 페로브스카이트 회생층을 사용하고 있으며, 이를 통하여, 증류수, 산용액, 또는 염기성용액 등 다양한 식각 환경에서 식각이 가능하게 되는 효과가 있다.

[0048] 한편, 상기 회생층을 도포하는 단계는 다양한 방법으로 수행될 수 있으며, 예를 들어 펄스레이저 증착과 같은 방법으로 수행될 수 있다.

[0050] 본 발명의 제조방법은 상기 회생층 상에 페로브스카이트 구조의 단결정 멤브레인을 에피성장시키는 단계를 포함하면, 단결정 멤브레인을 에피성장시키는 단계는 펄스레이저 증착 등과 같은 공지의 방법을 이용하여 수행될 수 있다.

[0052] 본 발명의 페로브스카이트 구조의 독립형 단결정 멤브레인의 제조방법은 상기와 같이 페로브스카이트 구조의 단결정 멤브레인의 에피성장이 종결된 이후에 식각액을 이용하여 회생층을 선택적으로 제거하는 단계를 포함한다. 본 발명에서는 회생층으로 $ACuO_2$ 구조(여기서, A는 Ca, Sr, Ba로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상임)의 산소 결여 페로브스카이트 물질을 사용하며, 따라서, 다른 음이온과 매우 반응성이 크기 때문에, 다양한 식각액을 이용하여 식각이 가능하게 된다.

[0054] 이와 같이, 식각액을 이용하여 회생층을 선택적으로 제거하게 되면, 에피성장한 페로브스카이트 구조의 단결정 멤브레인이 기관으로부터 분리되어 독립형으로 존재하게 된다. 이와 같이 기관으로부터 분리된 독립형의 단결정 멤브레인은 상기한 기관 고정효과로부터 자유롭기 때문에, 멤브레인의 응력 상태를 자유롭게 조절할 수 있는 장점이 있다.

[0056] 한편, 본 발명의 상기 제조방법에서 회생층으로 사용되고 있는 상기 $ACuO_2$ 구조는 평면형 구조 또는 체인형 구조일 수 있다. 평면형 구조는 도 1의 (a)와 같은 구조이고, 체인형 구조는 도 1의 (b)와 같은 구조를 의미한다. 도 1을 통하여 확인할 수 있는 바와 같이, 평면형 구조 및 체인형 구조 모두 평면 상에서 산소가 결핍되어 있는 부분이 있기 때문에, 다양한 음이온을 포함하는 식각액을 사용하여 식각이 용이하게 이루어질 수 있다는 것을 알 수 있다.

- [0058] 본 발명의 제조방법에서 희생층이 도포되는 기판은 그 위에 형성되는 층들을 지지하기 위한 지지 기판으로, 구체적으로는 SrTiO_3 (0.3905 nm), $(\text{LaAlO}_3)_{0.3}\text{-(Sr}_2\text{AlTaO}_6)_{0.7}$ (LSAT) (0.387 nm), 및 LaAlO_3 (0.3789 nm)와 같은 다양한 격자상수를 가지고 있는 단결정 기판들로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종인 것이 '기판의 결정구조가 페로브스카이트 구조를 가지고 있다'라는 이유로 바람직하다.
- [0060] 본 발명의 제조방법에서 희생층 상에 에피성장되는 단결정 멤브레인은 SrRuO_3 , CaRuO_3 , $(\text{Sr,Ca})\text{RuO}_3$, BaTiO_3 , SrTiO_3 , BaZrO_3 , 및 $\text{Bi}(\text{Na,K})\text{TiO}_3$ 와 같은 페로브스카이트 결정구조를 가지고 있는 다양한 물질군으로부터 선택되는 1종의 멤브레인일 수 있으며, 희생층으로 사용되는 산소 결여 페로브스카이트의 종류에 따라 그 위에 에피성장되는 페로브스카이트 구조의 단결정 멤브레인은 다양할 수 있다.
- [0062] 본 발명의 제조방법에서 희생층을 식각하기 위하여 사용될 수 있는 식각액은 증류수, 산 용액, 또는 염기성 용액일 수 있다. 상기한 바와 같이, 본 발명은 산소 결여 페로브스카이트 물질을 희생층으로 사용하기 때문에, 다양한 종류의 음이온을 포함하는 식각액에 반응성이 크고, 따라서, 다양한 종류의 식각액을 이용하여, 또는 다양한 식각 환경에서 선택적인 식각이 가능하다. 이를 통하여 에피성장한 페로브스카이트 구조의 단결정 멤브레인에 대한 손상 없이 다양한 속도로 멤브레인을 기판으로부터 분리할 수 있는 장점이 있다.
- [0064] 한편, 본 발명의 제조방법은 단결정 멤브레인을 에피성장시키는 단계 이후, 식각액을 이용하여 희생층을 선택적으로 제거하는 단계 이전에, 에피성장한 단결정 멤브레인 상에 보호층을 형성하는 단계를 더 포함할 수 있다. 보호층은 에피성장한 페로브스카이트 구조의 단결정 멤브레인을 이후 처리에 사용되는 식각액으로부터 보호하는 기능을 수행하고, 식각 이후에 단결정 멤브레인을 지지 기판으로부터 분리할 때 단결정 멤브레인이 손상되지 않게 보호해주는 역할을 하며, 디바이스를 제조하기 위한 기판에 쉽게 전사시킬 수 있는 역할을 하여서 보다 더 양호한 품질의 멤브레인을 얻을 수 있는 효과가 있다.
- [0066] 이때, 사용될 수 있는 보호층은 폴리디메틸렌실록산(PDMS), 폴리메틸 메타크릴레이트(PMMA), 또는 폴리스티렌(PS)일 수 있고, 이들은 2종 액상형태의 용액을 혼합하거나, 극성 용매에 녹여서 단결정 멤브레인 위에 쉽게 도포하여 보호막을 형성할 수 있고, 식각 및 전사과정 이후에 멤브레인으로부터 쉽게 분리 또는 녹여서 제거할 수 있기 때문에 본 발명에서 보호층으로 사용되기에 적절하다.
- [0068] 이상의 본 발명의 제조방법에 따르면, 다양한 식각환경에서 용이하게 페로브스카이트 구조의 독립형 단결정 멤브레인을 제조할 수 있기 때문에, 우수한 품질의 멤브레인을 필요에 따라 다양한 속도로 제조할 수 있는 효과가 있다.
- [0070] 또한, 본 발명은
- [0071] 기판 상에 ACuO_2 구조(여기서, A는 칼슘(Ca), 스트론튬(Sr), 바륨(Ba)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상임)의 산소 결여 페로브스카이트 희생층을 도포하는 단계;
- [0072] 상기 희생층 상에 페로브스카이트 구조의 단결정 멤브레인을 에피성장시키는 단계;
- [0073] 식각액을 이용하여 희생층을 선택적으로 제거하는 단계; 및
- [0074] 희생층 제거로 독립된 페로브스카이트 구조의 단결정 멤브레인을 석영 기판에 전사하는 단계;
- [0075] 를 포함하는 페로브스카이트 구조의 독립형 단결정 멤브레인의 전사방법을 제공한다.

- [0077] 이하 본 발명의 전사방법을 각 단계별로 상세히 설명한다.
- [0079] 본 발명의 전사방법은 기판 상에 $ACuO_2$ 구조(여기서, A는 Ca, Sr, Ba로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상임)의 산소 결여 페로브스카이트 희생층을 도포하는 단계를 포함한다. 기존의 독립형 단결정 멤브레인의 전사 방법은 물리적으로 멤브레인을 분리(리모트 에피택시 기법)하여 전사하는 방법을 사용하였다. 리모트 에피택시의 경우, 상대적으로 결합력이 약한 반데르발스 결합을 가지고 있는 이차원 물질을 단결정 기판과 에피-박막 사이에 끼워넣고, 박막 성장 후 기계적 박리(mechanical exfoliation)를 이용하여 상부 박막을 하부 기판으로부터 분리함으로써 독립형 멤브레인을 제조한 이후에 이를 전사하였다. 그러나 이와 같이 기계적으로 박리하는 경우, 박리 과정에서 멤브레인이 손상될 수 있는 문제점이 있다. 또한, 희생층을 이용하는 기존의 접근법에서는 증류수 또는 산/염기와 같은 식각액에 의해 화학적으로 제거 가능한 희생층을 하부 기판과 상부 박막 사이에 함께 증착한 뒤, 제작된 박막에 대한 식각 과정에서 희생층만을 선택적으로 제거하여 에피-성장된 박막을 기판으로부터 분리하고 이를 통하여 독립형 멤브레인을 제조하고 전사하는 방법을 사용하였다. 현재까지 보고된 선행 연구결과에 따르면, 증류수에 용해성이 있는 $Sr_3Al_2O_6$ 나 산성 용액을 이용하여 식각이 가능한 $(La,Sr)MnO_3$ 가 희생층으로 사용되어 온 대표적인 화합물들이다. 하지만, $Sr_3Al_2O_6$ 희생층에서는 산소가 결핍되어 있는 상태(즉, $Sr_3Al_2O_{6-\delta}$)에서만 증류수에 녹아서 식각이 가능하고, $(La,Sr)MnO_3$ 희생층의 경우에는 산성 용액에만 식각이 되는 것으로 알려져 있다. 이들과 달리, 본 발명의 전사방법은 기판 상에 $ACuO_2$ 구조(여기서, A는 Ca, Sr, Ba로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상임)의 산소 결여 페로브스카이트 희생층을 도포한다. 즉, 희생층으로 $ACuO_2$ 구조(여기서, A는 Ca, Sr, Ba로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상임)의 산소 결여 페로브스카이트 희생층을 사용하고 있으며, 이를 통하여, 증류수, 산용액, 또는 염기성용액 등 다양한 식각 환경에서 식각이 가능하게 되는 효과가 있다.
- [0081] 한편, 상기 희생층을 도포하는 단계는 다양한 방법으로 수행될 수 있으며, 예를 들어 펄스레이저 증착과 같은 방법으로 수행될 수 있다.
- [0083] 본 발명의 전사방법은 상기 희생층 상에 페로브스카이트 구조의 단결정 멤브레인을 에피성장시키는 단계를 포함하면, 단결정 멤브레인을 에피성장시키는 단계는 펄스레이저 증착 등과 같은 공지의 방법을 이용하여 수행될 수 있다.
- [0085] 본 발명의 페로브스카이트 구조의 독립형 단결정 멤브레인의 전사방법은 상기와 같이 페로브스카이트 구조의 단결정 멤브레인의 에피성장이 종결된 이후에 식각액을 이용하여 희생층을 선택적으로 제거하는 단계를 포함한다. 본 발명에서는 희생층으로 $ACuO_2$ 구조(여기서, A는 Ca, Sr, Ba로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상임)의 산소 결여 페로브스카이트 물질을 사용하며, 따라서, 다른 음이온과 매우 반응성이 크기 때문에, 다양한 식각액을 이용하여 식각이 가능하게 된다.
- [0087] 이와 같이, 식각액을 이용하여 희생층을 선택적으로 제거하게 되면, 에피성장한 페로브스카이트 구조의 단결정 멤브레인이 기판으로부터 분리되어 독립형으로 존재하게 된다. 이와 같이 기판으로부터 분리된 독립형의 단결정 멤브레인은 상기한 기판 고정효과로부터 자유롭기 때문에, 멤브레인의 응력 상태를 자유롭게 조절할 수 있는 장점이 있다.
- [0089] 본 발명의 전사방법은 이와 같이 독립형으로 형성된 페로브스카이트 구조의 단결정 멤브레인을 석영 기판상에 전사하는 단계를 포함하며, 이와 같은 전사는 공지의 방법을 통하여 수행될 수 있다.
- [0091] 한편, 본 발명의 상기 전사방법에서 희생층으로 사용되고 있는 상기 $ACuO_2$ 구조는 평면형 구조 또는 체인형 구조

일 수 있다. 평면형 구조는 도 1의 (a)와 같은 구조이고, 체인형 구조는 도 1의 (b)와 같은 구조를 의미한다.

도 1을 통하여 확인할 수 있는 바와 같이, 평면형 구조 및 체인형 구조 모두 평면 상에서 산소가 결핍되어 있는 부분이 있기 때문에, 다양한 음이온을 포함하는 식각액을 사용하여 식각이 용이하게 이루어질 수 있다는 것을 알 수 있다.

[0093] 본 발명의 제조방법에서 희생층이 도포되는 기판은 그 위에 형성되는 층들을 지지하기 위한 지지 기판으로, 구체적으로는 SrTiO_3 (0.3905 nm), $(\text{LaAlO}_3)_{0.3}\text{-(Sr}_2\text{AlTaO}_6)_{0.7}$ (LSAT) (0.387 nm), 및 LaAlO_3 (0.3789 nm)와 같은 다양한 격자상수를 가지고 있는 단결정 기판들로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종인 것이 '기판의 결정구조가 페로브스카이트 구조를 가지고 있다'라는 이유로 바람직하다.

[0095] 본 발명의 제조방법에서 희생층 상에 에피성장되는 단결정 멤브레인은 SrRuO_3 , CaRuO_3 , $(\text{Sr,Ca})\text{RuO}_3$, BaTiO_3 , SrTiO_3 , BaZrO_3 , 및 $\text{Bi}(\text{Na,K})\text{TiO}_3$ 와 같은 페로브스카이트 결정구조를 가지고 있는 다양한 물질군으로부터 선택되는 1종의 멤브레인일 수 있으며, 희생층으로 사용되는 산소 결여 페로브스카이트의 종류에 따라 그 위에 에피성장되는 페로브스카이트 구조의 단결정 멤브레인은 다양할 수 있다.

[0097] 본 발명의 전사방법에서 희생층을 식각하기 위하여 사용될 수 있는 식각액은 증류수, 산 용액, 또는 염기성 용액일 수 있다. 상기한 바와 같이, 본 발명은 산소 결여 페로브스카이트 물질을 희생층으로 사용하기 때문에, 다양한 종류의 음이온을 포함하는 식각액에 반응성이 크고, 따라서, 다양한 종류의 식각액을 이용하여, 또는 다양한 식각 환경에서 선택적인 식각이 가능하다. 이를 통하여 에피성장한 페로브스카이트 구조의 단결정 멤브레인에 대한 손상 없이 다양한 속도로 멤브레인을 기판으로부터 분리할 수 있는 장점이 있다.

[0099] 한편, 본 발명의 전사방법은 단결정 멤브레인을 에피성장시키는 단계 이후, 식각액을 이용하여 희생층을 선택적으로 제거하는 단계 이전에, 에피성장한 단결정 멤브레인 상에 보호층을 형성하는 단계를 더 포함할 수 있다. 보호층은 에피성장한 페로브스카이트 구조의 단결정 멤브레인을 이후 처리에 사용되는 식각액으로부터 보호하는 기능을 수행고, 식각 이후에 단결정 멤브레인을 지지 기판으로부터 분리할 때 단결정 멤브레인이 손상되지 않게 보호해주는 역할을 하며, 디바이스를 제조하기 위한 기판에 쉽게 전사시킬 수 있는 역할을 하여서, 보다 더 양호한 품질의 멤브레인을 얻을 수 있는 효과가 있다.

[0101] 이때, 사용될 수 있는 보호층은 폴리디메틸렌실록산(PDMS), 폴리메틸 메타크릴레이트(PMMA), 또는 폴리스티렌(PS)일 수 있고, 이들은 2중 액상형태의 용액을 혼합하거나, 극성 용매에 녹여서 단결정 멤브레인 위에 쉽게 도포하여 보호막을 형성할 수 있고, 식각 및 전사과정 이후에 멤브레인으로부터 쉽게 분리 또는 녹여서 제거할 수 있기 때문에 본 발명에서 보호층으로 사용되기에 적절하다.

[0103] 본 발명의 전사방법은 희생층 제거로 독립된 페로브스카이트 구조의 단결정 멤브레인을 석영 기판에 전사하는 단계 이후에 보호층을 제거하는 단계를 더 포함할 수 있다. 이와 같이, 전사가 끝난 이후에 보호층을 제거함으로써, 에피성장한 페로브스카이트 구조의 단결정 멤브레인이 전사과정에서 손상되는 것을 방지할 수 있는 효과가 있다.

[0105] 이상의 본 발명의 전사방법에 따르면, 다양한 식각환경에서 용이하게 페로브스카이트 구조의 독립형 단결정 멤브레인을 제조하고, 이를 전사할 수 있기 때문에, 우수한 품질의 멤브레인을 필요에 따라 다양한 속도로 전사할 수 있는 효과가 있다.

[0107] 이하 본 발명의 제조방법 및 전사방법을 도면을 통하여 보다 구체적으로 설명한다. 이하의 설명은 본 발명의

제조방법과 전사방법을 구체적으로 설명하고자 하는 것일 뿐, 이하의 설명에 의하여 본 발명이 청구하는 사항이 한정되어 해석되는 것을 의도하는 것은 아니다.

[0109] 도 2는 본 발명의 멤브레인 제조방법과 제조된 멤브레인의 전사방법을 도식화하여 보여준다. SrTiO₃ 기판 상에 SrCuO₂ 희생층을 형성하고, 그 위에 SrRuO₃ 단결정 멤브레인을 에피성장시킨다. 그 후, 멤브레인 상에 PDMS 보호층을 형성한다. 이와 같이 형성된 것을 비이커에 있는 에칭 용액에 침지시키면 희생층만이 선택적으로 식각되어 SrTiO₃ 기판으로부터 SrRuO₃ 멤브레인이 분리된다. 분리된 SrRuO₃ 멤브레인을 트위저를 이용하여 비이커로부터 제거하고, 이를 석영 기판에 전사한다. 전사가 완료된 이후에 트위저를 이용하여 상부의 PDMS 보호층을 제거하면 석영 기판에 전사된 SrRuO₃ 멤브레인을 얻을 수 있다.

[0111] <실험예 1>

[0112] 본 발명의 희생층이 다양한 식각액에 잘 반응하는지 여부를 확인하기 위하여 다음과 같은 실험을 수행하였다.

[0113] 이하의 표1에서 언급한 Sr₃Al₂O₆와 (La,Sr)MnO₃의 희생층 식각에 대한 내용은 다음의 문헌에 기재된 사항이다.

[0114] [D. Lu, *et al.*, Nat. Mater. 15, 1255 (2016); Hong *et al.*, Sci. Adv. 3, eaao5173 (2017); D. Ji, *et al.*, Nature 570, 87 (2019); Z. Chen, *et al.*, Phys. Rev. Mater. 3, 060801(R) (2019); Z. Lu, *et al.*, APL Mater. 8, 051105 (2020); S. R. Bakaul, *et al.*, Nat. Commun. 7, 10547 (2016); S. R. Bakaul, *et al.*, Adv. Mater. 29, 1605699 (2017); H. Elangovan, *et al.*, ACS Nano 14, 5053 (2020)]

[0116] 한편, SrCuO₂ 희생층의 식각액에 대한 반응여부를 실험하기 위하여, 필스레이저 에피택시를 이용하여 단일층의 SrCuO₂ 박막을 SrTiO₃ 단결정 기판위에 성장하였다. 증착된 SrCuO₂ 박막을 다양한 식각 용액에 담그고, 식각에 따른 시편의 색깔의 변화를 모니터링함으로써 식각율을 실험적으로 산정하였다. (성장된 SrCuO₂ 박막의 색깔은 검은색이고, 식각이 진행됨에 따라 시편의 색깔은 불투명한 하얀색을 나타내는 SrTiO₃ 기판의 색깔로 변화함) 식각 후 x-선 회절분석을 통하여, SrCuO₂ 박막이 식각 여부를 재차 확인하였다.

[0118] 상기 실험 결과를 이하의 표 1에 정리하였다.

표 1

희생층 물질	물	KOH 용액	KI 용액
Sr ₃ Al ₂ O ₆	수분내 용해됨	1일 후 용해됨	보고된 바 없음
La _{0.3} Sr _{0.7} MnO ₃	용해되지 않음	용해되지 않음	1~2일 후 용해됨
SrCuO ₂	90분 내 용해됨	2 ~7일내 용해됨	30분내 용해됨

[0121] 상기 표 1의 결과에 따르면, 실제로 본 발명의 제조방법 및 전사방법에서 사용되고 있는 SrCuO₂의 경우 물, 염기성 용액, 산성 용액 모두의 식각액에 대하여 용해가 되는 반면, 기존의 희생층으로 사용되는 물질들은 특정 환경, 즉 중성, 산성 또는 염기성의 환경에서만 용해되는 것을 확인할 수 있다.

[0123] <실험예 2>

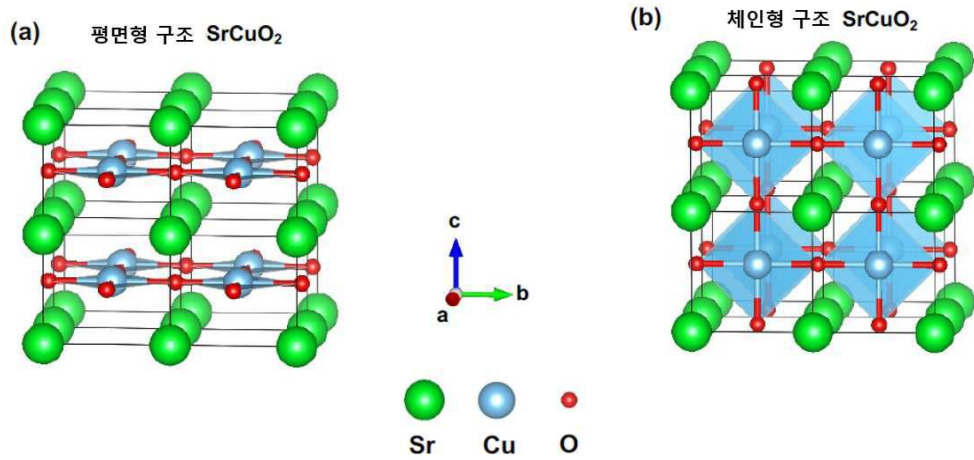
[0124] SrTiO₃ 기판 준비

- [0125] SrTiO₃ 기판을 버퍼된 산화 식각액(J.T. Baker, USA)을 이용하여 1분 30초 동안 화학적으로 에칭하고, 1분 30초 간 증류수로 세척하였다. 이후 튜브 퍼니스에서 3시간동안 950 °C에서 가열하였다.
- [0127] SrCuO₂ 희생층 형성
- [0128] SrCuO₂ 희생층은 펄스레이저 증착법으로 약 20~25 nm 두께로 증착하였다. 일반적인 고상반응법으로 제조한 SrCuO₂ 세라믹 타겟을 이용하여 10⁻⁷ ~ 100 mTorr의 산소분위기와 600~650 °C 사이의 기판온도 조건에서 SrCuO₂ 박막을 SrTiO₃ 기판상에 증착하였다. 증착시 타겟에 조사된 레이저 에너지 밀도는 약 1.0~1.5 J/cm² 이었다. XRD 분석을 통하여 평면형 SrCuO₂ 박막 형성을 확인하였다(도 3 참고). 멤브레인 층을 에피성장 시킬 수 있고 식각이 용이한 평면형 SrCuO₂ 박막은 50 ~ 100 mTorr의 산소분위기와 620 °C의 기판온도 조건에서 성장할 수 있다.
- [0130] 에피성장을 통한 SrRuO₃ 박막 형성
- [0131] SrRuO₃ 박막은 펄스 레이저 증착법으로 약 10~20 nm 두께로 증착하였다. 일반적인 고상반응법으로 제조한 SrRuO₃ 세라믹 타겟을 이용하여 100 mTorr의 산소분위기와 580~620 °C 사이의 기판온도 조건에서 SrRuO₃ 박막을 증착하였다. 증착시 타겟에 조사된 레이저 에너지 밀도는 약 1.0~1.5 J/cm² 이었다. XRD 분석을 통하여 에피성장된 SrRuO₃ 박막 형성을 확인하였다(도 3 참고).
- [0133] 보호층 형성
- [0134] 폴리디메틸렌실록산(PDMS) 보호층을 형성하기 위하여 먼저 실리콘 엘라스토머 키트(Silicone Elastomer Kit)(다우케미칼, SYLGARD 184)을 혼합하고 유리판에 막을 도포한 후 굳혀서 약 0.5 mm 두께의 PDMS 막을 제조하였다. 제조된 PDMS 막을 잘라서 에피성장한 SrRuO₃ 박막 위에 잘 눌러 붙여서 보호층을 형성하였다.
- [0136] 화학적 식각
- [0137] 보호층까지 형성시킨 시료를 증류수, 0.44 mM 농도의 KOH 용액, 또는 1.8 M 농도의 KI 용액 침지시켜서 SrRuO₃ 멤브레인 층이 분리될 때까지 SrCuO₂ 희생층을 식각하였다.
- [0139] 독립형 단결정 멤브레인 전사
- [0140] 희생층 식각 후 보호층에 붙어 있는 단결정 멤브레인을 석영 기판에 옮긴 후 PDMS 보호층을 분리하여 독립형 단결정 멤브레인을 석영 기판에 전사하였다.
- [0142] 상기의 방법으로 얻어진 페로브스카이트 구조의 독립형 단결정 멤브레인에 대하여 x-선 회절 분석을 수행하였고, 그 결과를 도 4에 나타내었다. 도 4에 따르면, 전사된 단결정 멤브레인의 결정구조는 손상되거나 이차상이 형성되지 않고 순수한 페로브스카이트 SrRuO₃ 결정구조를 유지하고 있음을 알 수 있다.
- [0145] <실험예 3>

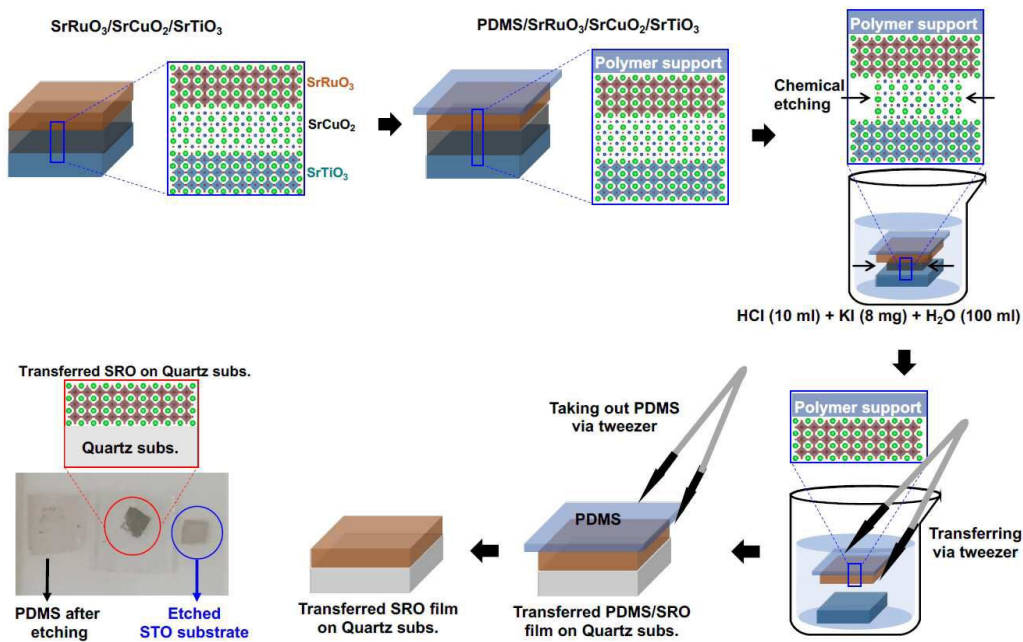
- [0146] SrTiO₃ 기판 준비
- [0147] SrTiO₃ 기판을 버퍼된 산화 식각액(J.T. Baker, USA)을 이용하여 1분 30초 동안 화학적으로 에칭하고, 1분 30초 간 증류수로 세척하였다. 이후 튜브 퍼니스에서 3시간동안 950 °C에서 가열하였다.
- [0149] CaCuO₂ 희생층 형성
- [0150] CaCuO₂ 희생층은 펄스레이저 증착법으로 약 20~25 nm 두께로 증착하였다. 일반적인 고상반응법으로 제조한 CaCuO₂ 세라믹 타겟을 이용하여 $10^{-7} \sim 100$ mTorr의 산소분위기와 600~650 °C 사이의 기판온도 조건에서 CaCuO₂ 박막을 SrTiO₃ 기판상에 증착하였다. 증착시 타겟에 조사된 레이저 에너지 밀도는 약 $1.0 \sim 1.5 \text{ J/cm}^2$ 이었다. XRD 분석을 통하여 평면형 CaCuO₂ 박막 형성을 확인하였다(도 5 참고). 멤브레인 층을 에피성장 시킬 수 있고 식각이 용이한 평면형 CaCuO₂ 박막은 50 ~ 100 mTorr의 산소분위기와 620 °C의 기판온도 조건에서 성장할 수 있다.
- [0152] 에피성장을 통한 SrRuO₃ 박막 형성
- [0153] SrRuO₃ 박막은 펄스 레이저 증착법으로 약 10~20 nm 두께로 증착하였다. 일반적인 고상반응법으로 제조한 SrRuO₃ 세라믹 타겟을 이용하여 100 mTorr의 산소분위기와 580~620 °C 사이의 기판온도 조건에서 SrRuO₃ 박막을 증착하였다. 증착시 타겟에 조사된 레이저 에너지 밀도는 약 $1.0 \sim 1.5 \text{ J/cm}^2$ 이었다. XRD 분석을 통하여 에피성장된 SrRuO₃ 박막 형성을 확인하였다(도 5 참고).
- [0155] 보호층 형성
- [0156] 폴리디메틸렌실록산(PDMS) 보호층을 형성하기 위하여 먼저 실리콘 엘라스토머 키트(Silicone Elastomer Kit)(다우케미칼, SYLGARD 184)을 혼합하고 유리판에 막을 도포한 후 굳혀서 약 0.5 mm 두께의 PDMS 막을 제조하였다. 제조된 PDMS 막을 잘라서 에피성장한 SrRuO₃ 박막 위에 잘 눌러 붙여서 보호층을 형성하였다.
- [0158] 화학적 식각
- [0159] 보호층까지 형성시킨 시료를 증류수, 0.44 mM 농도의 KOH 용액, 또는 1.8 M 농도의 KI 용액 침지시켜서 SrRuO₃ 멤브레인 층이 분리될 때까지 SrCuO₂ 희생층을 식각하였다.
- [0161] 독립형 단결정 멤브레인 전사
- [0162] 희생층 식각 후 보호층에 붙어 있는 단결정 멤브레인을 석영 기판에 옮긴 후 PDMS 보호층을 분리하여 독립형 단결정 멤브레인을 석영 기판에 전사하였다.
- [0164] 상기의 방법으로 얻어진 페로브스카이트 구조의 독립형 단결정 멤브레인에 대하여 x-선 회절 분석을 수행하였고, 그 결과를 도 6에 나타내었다. 도 4에 따르면, 전사된 단결정 멤브레인의 결정구조는 손상되거나 이차상이 형성되지 않고 순수한 페로브스카이트 SrRuO₃ 결정구조를 유지하고 있음을 알 수 있다.

도면

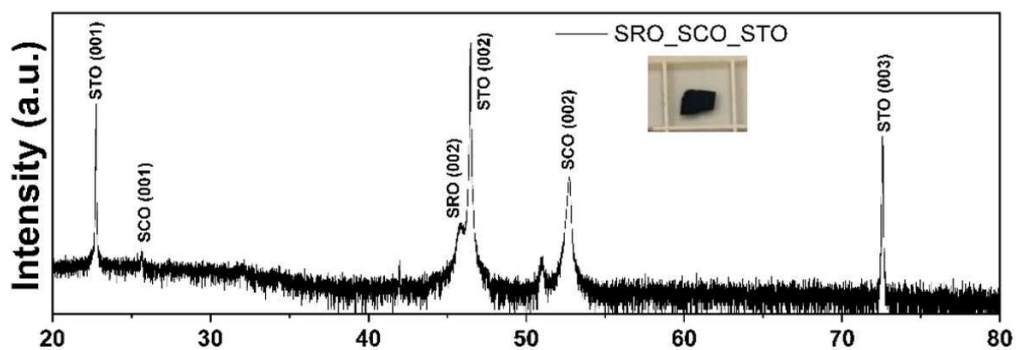
도면1



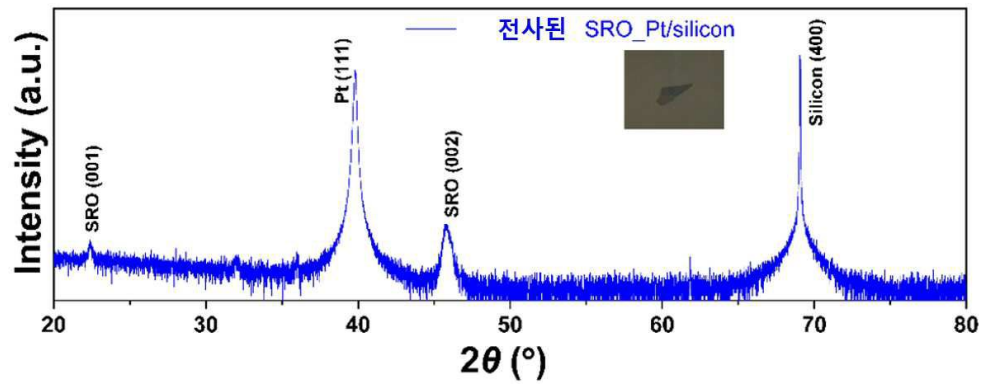
도면2



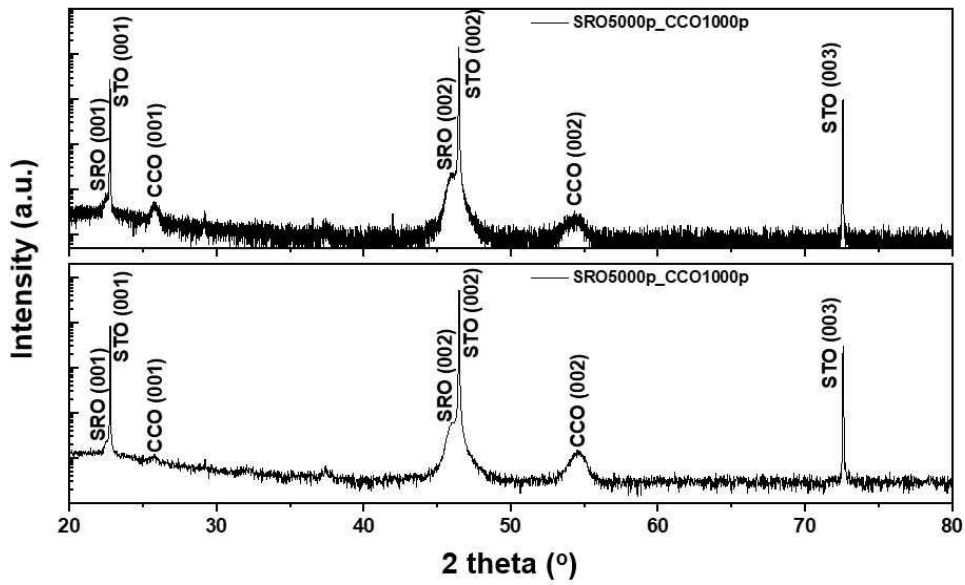
도면3



도면4



도면5



도면6

