(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0080807
(43) 공개일자 2023년06월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 19/00 (2006.01) *H10N 10/01* (2023.01)
H10N 10/85 (2023.01)
(52) CPC특허분류
C01B 19/007 (2013.01)
H10N 10/01 (2023.02)
(21) 출원번호 10-2021-0168295
(22) 출원일자 2021년11월30일
심사청구일자 2021년11월30일

(71) 출원인
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
손재성
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
허승회
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(74) 대리인
이원희

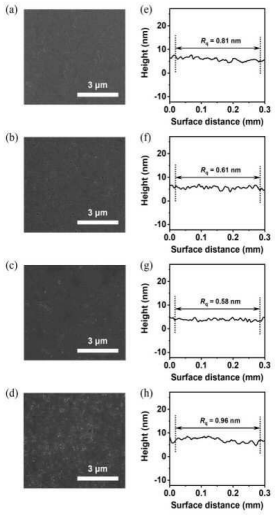
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **주석다이셀레나이드 박막의 제조방법 및 이를 통해 제조되는 주석다이셀레나이드 박막**

(57) 요 약

주석 분말 및 셀레늄 분말을 아민계 용매 및 티올계 용매를 포함하는 혼합 용매와 혼합하여 주석다이셀레나이드($SnSe_2$) 합성 용액을 제조하는 단계; 상기 주석다이셀레나이드 합성 용액에 반용매를 첨가하여 합성된 주석다이셀레나이드를 침전시키는 단계; 상기 침전된 주석다이셀레나이드를 극성 용매에 용해하여, 주석다이셀레나이드 용액을 제조하는 단계; 및 기판 상에, 상기 주석다이셀레나이드 용액을 코팅하고, 열처리하여 주석다이셀레나이드 박막을 형성시키는 단계;를 포함하는 주석다이셀레나이드 박막의 제조방법이 개시된다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
H10N 10/852 (2023.02)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711133181
과제번호 2020M3D1A1110502
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 미래소재디스커버리지원(R&D)
연구과제명 연성 특성을 가지는 무기 반도체 열전 소재 개발
기 여 율 1/1
과제수행기관명 울산과학기술원
연구기간 2021.01.01 ~ 2021.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

주석 분말 및 셀레늄 분말을 아민계 용매 및 티올계 용매를 포함하는 혼합 용매와 혼합하여 주석다이셀레나이드($SnSe_2$) 합성 용액을 제조하는 단계;

상기 주석다이셀레나이드 합성 용액에 반용매를 첨가하여 합성된 주석다이셀레나이드를 침전시키는 단계;

상기 침전된 주석다이셀레나이드를 극성 용매에 용해하여, 주석다이셀레나이드 용액을 제조하는 단계; 및

기판 상에, 상기 주석다이셀레나이드 용액을 코팅하고, 열처리하여 주석다이셀레나이드 박막을 형성시키는 단계;를 포함하는 주석다이셀레나이드 박막의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 주석 분말 및 셀레늄 분말의 혼합 비율은 1:0.5-1의 중량비인 주석다이셀레나이드 박막의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 주석 분말 및 셀레늄 분말이 상기 혼합 용매에 혼합되는 농도는 50 mg/ml 내지 100 mg/ml인 주석다이셀레나이드 박막의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 아민계 용매는 알킬아민(alkylamine) 및 알킬디아민(alkyldiamine)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상이고, 상기 티올계 용매는 알키티올(alkylthiol) 및 알킬디티올(alkyldithiol)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상인 주석다이셀레나이드 박막의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 혼합 용매에서 상기 아민계 용매 및 티올계 용매의 부피비는 1:1-30인 주석다이셀레나이드 박막의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 주석다이셀레나이드 합성 용액을 제조하는 단계에서, 혼합은 20℃ 내지 60℃의 온도범위에서 30분 내지 120분 동안 수행되는 것인 주석다이셀레나이드 박막의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 반용매는 아세토니트릴(Acetonitrile), 이소프로필알코올 및 톨루엔으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상인 주석다이셀레나이드 박막의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 극성 용매는 에틸렌디아민(ethylenediamine), N-메틸포름아마이드(N-methylformamide), 디메틸포름아마이드(dimethylformamide), 디메틸설폭사이드(dimethylsulfoxide), 에틸렌글리콜(ethylene glycol) 및 글리세롤(glycerol)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상인 주석다이셀레나이드 박막의 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 코팅은 스핀 코팅, 스프레이 코팅, 바코팅, 롤 코팅, 딥코팅, 드롭 캐스팅 및 스크린 코팅으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 방법으로 수행되는 것인 주석다이셀레나이드 박막의 제조방법.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 주석다이셀레나이드 박막을 형성시키는 단계는,

상기 주석다이셀레나이드 용액을 코팅하고, 건조시킨 후 열처리하는 것인 주석다이셀레나이드 박막의 제조방법.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 열처리는 250℃ 내지 350℃의 온도범위에서 30초 내지 120초 동안 수행되는 것인 주석다이셀레나이드 박막의 제조방법.

청구항 12

제1항에 따른 제조방법으로 제조되는 주석다이셀레나이드 박막.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 주석다이셀레나이드 박막은 두께가 10 nm 내지 30 nm인 주석다이셀레나이드 박막.

청구항 14

제12항에 있어서,

상기 주석다이셀레나이드 박막은 역률(power factor)이 200℃ 내지 250℃의 온도범위에서 3.5 $\mu W/cmK^2$ 이상인 주석다이셀레나이드 박막.

청구항 15

제12항에 따른 주석다이셀레나이드 박막을 포함하는 열전소재.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 주석다이셀레나이드 박막의 제조방법 및 이를 통해 제조되는 주석다이셀레나이드 박막에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 열전 효과는 열과 전기 사이의 관계를 나타내는 효과의 총칭으로, 해당 효과를 이용한 열전 발전 장치는 열 에너지를 직접적으로 전기 에너지로 전환시키는 친환경 발전 장치로 각광받고 있다. 특히 산업기술의 발전으로 이산화탄소의 배출량이 급증하게 되면서, 친환경 에너지는 탄소중립을 달성하기 위한 주요 전략으로서 그 중요성이 커지고 있다. 인간이 에너지를 사용하는 과정에서 발전소 온배수, 폐기물 소각열, 공장 발생열, 발전 배열 등 다양한 형태로 에너지의 상당량이 효과적으로 이용되지 못하고 폐열로서 자연으로 배출되고 있기 때문에, 이러한 폐열을 수집하여 전기 에너지의 형태로 변환시킬 수 있는 열전 발전기는 그 활용 가능성이 상당하다고 평가받고 있다. 열전 발전기의 효율은 발전기를 구성하는 열전 소재의 고유한 특성에 의해 결정되며, 열전 소재의 효율은 전기전도도(σ), 제백 계수(S), 열전도도(κ), 절대온도(T)를 이용해 계산되는 ZT 값으로 표현된다. ($ZT = S^2 \sigma T / \kappa$).

[0004] 박막 기술은 열전 소재의 구조적 특성을 제어할 수 있는 수단 중 하나로서, 소재와 기판 사이의 상호작용을 제어하여 소재의 결정립이 특정 방향으로 성장하도록 유도할 수 있어 박막 소재의 배향성을 설계하는 것이 가능하다. 박막형 열전 소자는 보조 전력 공급 장치, 열관리 시스템, 유연소자, 초소형 시스템 등의 분야에 응용될 수 있는 잠재성이 있어 다방면으로 주목받고 있다. 특히 용액공정을 이용한 박막 소재 제조는 진공증착 기술에 비해 비용이 저렴하고 제조 공정이 단순하여 대량생산에 용이하다는 장점이 있고, 소규모 장비로 비교적 빠른 속도로 소자를 제작할 수 있다.

[0005] 열전 발전기의 성능은 열전 소재 자체의 특성에 크게 의존하기 때문에, 열전 발전 기술에 대한 연구들은 기존 소재들의 효율을 향상시키거나, 높은 효율을 보여주는 새로운 소재를 발굴하는 쪽으로 집중되어 왔다.

[0006] 주석다이셀레나이드($SnSe_2$)는 그간 상대적으로 낮은 열전 효율을 띄는 것으로 보고되어 크게 주목받지 못했지만, 최근 이론적으로 높은 ZT 값을 갖는 것이 가능하다는 연구가 보고되면서 주석다이셀레나이드에 대한 연구가 늘어가는 추세이다. 하지만 주석다이셀레나이드의 독특한 2차원 결정구조 때문에 결정의 배향성에 따른 특성 편차가 상당히 커서 다결정 소재들이 이론적으로 제시된 수치에 크게 미치지 못하는 특성을 지니는 것으로 보고되고 있다. 또한 기존 소재들의 열전 효율을 상승시키기 위해 제시된 전략들 중 일부가 주석다이셀레나이드에 적용되기 어려운 것으로 밝혀져 주석다이셀레나이드의 열전 특성을 최적화하는데 어려움을 겪고 있다.

선행기술문헌

비특허문헌

[0007] (비특허문헌 0001) 비특허문헌 1 : Chem. Eur. J. 22, 15634 (2016).

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명의 일 측면에서의 목적은 단결정 수준에 가까운 결정 배향성을 갖는 고배향성 다결정 주석다이셀레나이드 열전 박막을 제조하는 방법을 제공하고자 하며, 배향성에 따른 열전 박막 소재의 열전 특성 변화를 분석하여 박막형 주석다이셀레나이드 및 2차원 소재의 열전 효율을 최적화하는 방법론을 제시하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0010] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 일 측면에서

[0011] 주석 분말 및 셀레늄 분말을 아민계 용매 및 티올계 용매를 포함하는 혼합 용매와 혼합하여 주석다이셀레나이드($SnSe_2$) 합성 용액을 제조하는 단계;

[0012] 상기 주석다이셀레나이드 합성 용액에 반용매를 첨가하여 합성된 주석다이셀레나이드를 침전시키는 단계;

[0013] 상기 침전된 주석다이셀레나이드를 극성 용매에 용해하여, 주석다이셀레나이드 용액을 제조하는 단계; 및

[0014] 기판 상에, 상기 주석다이셀레나이드 용액을 코팅하고, 열처리하여 주석다이셀레나이드 박막을 형성시키는 단계;를 포함하는 주석다이셀레나이드 박막의 제조방법이 제공된다.

[0016] 또한, 본 발명의 다른 측면에서

[0017] 상기에 따른 제조방법으로 제조되는 주석다이셀레나이드 박막이 제공된다.

[0019] 나아가, 본 발명의 다른 일 측면에서

[0020] 상기에 따른 주석다이셀레나이드 박막을 포함하는 열전소재가 제공된다.

발명의 효과

[0022] 본 발명의 일 측면에서 제공되는 주석다이셀레나이드 박막의 제조방법은 다결정 주석다이셀레나이드 소재의 결정 배향성을 효율적으로 제어하는 새로운 방법으로, 주석다이셀레나이드의 구조적 특성과 열전 특성 사이의 상관관계를 분석하여 박막형 열전 소재의 열전 특성을 현저히 향상시키는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0024] 도 1의 (a)-(d)는 실시예에서 제조된 주석다이셀레나이드 박막을 주사전자현미경(SEM)으로 분석한 사진으로, (a) 250℃, (b) 300℃, (c) 350℃, (d) 400℃에서 열처리된 주석다이셀레나이드 박막의 사진이고, 도 1의 (e)-(h)는 실시예에서 제조된 주석다이셀레나이드 박막을 간섭산란현미경(iSCAT)으로 분석하여 나타낸 그래프로, (e) 250℃, (f) 300℃, (g) 350℃, (h) 400℃에서 열처리된 주석다이셀레나이드 박막의 표면 프로파일 및 제곱평균 제곱근 거칠기(root-mean-square roughness)를 나타낸 그래프이다.

도 2의 (a) 및 (b)는 실시예에서 제조된 주석다이셀레나이드 박막을 X선 광전자 분광법(XPS)으로 분석한 그래프로, (a) Sn 3d3/2 및 (b) Se 3d3/2의 고해상도 XPS 스펙트럼을 통해 Sn4+ 및 Se2- 산화 상태로 식별되는 피크를 확인할 수 있는 그래프이고, 도 2의 (c) 및 (d)는 실시예에서 제조된 주석다이셀레나이드 박막을 X선 회절분석법(XRD)으로 분석한 그래프로, (c) XRD 패턴 및 (d) (c) 그래프에서 (001) 피크의 확대된 XRD 패턴을 나타낸 그래프이다.

도 3의 (a)-(d)는 실시예에서 제조된 주석다이셀레나이드 박막을 싱크로트론(synchrotron) X선 소스를 이용한 2차원 광선 발생 X선 회절(2D GIXRD) 분석한 패턴으로, (a) 250℃, (b) 300℃, (c) 350℃, (d) 400℃에서 열처리된 주석다이셀레나이드 박막을 분석한 패턴이다.

도 4의 (a)는 실시예에서 제조된 주석다이셀레나이드 박막의 전자이동도와 농도를 상온에서 홀 효과 측정하여 얻은 그래프이고, 도 4의 (b) 내지 (d)는 실시예에서 제조된 주석다이셀레나이드 박막의 온도 의존성 열전특성

을 분석한 그래프로, 250℃, 300℃, 350℃, 400℃에서 열처리된 주석다이셀레나이드 박막에 대한 (b) 전기전도도, (c) Seebeck 계수 및 (d) 역률을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0025] 본 발명의 일 측면에서

[0026] 주석 분말 및 셀레늄 분말을 아민계 용매 및 티올계 용매를 포함하는 혼합 용매와 혼합하여 주석다이셀레나이드($SnSe_2$) 합성 용액을 제조하는 단계;

[0027] 상기 주석다이셀레나이드 합성 용액에 반용매를 첨가하여 합성된 주석다이셀레나이드를 침전시키는 단계;

[0028] 상기 침전된 주석다이셀레나이드를 극성 용매에 용해하여, 주석다이셀레나이드 용액을 제조하는 단계; 및

[0029] 기판 상에, 상기 주석다이셀레나이드 용액을 코팅하고, 열처리하여 주석다이셀레나이드 박막을 형성시키는 단계;를 포함하는 주석다이셀레나이드 박막의 제조방법이 제공된다.

[0031] 이하, 본 발명의 일 측면에서 제공되는 주석다이셀레나이드 박막의 제조방법에 대하여 각 단계별로 상세히 설명한다.

[0033] 먼저, 본 발명의 일 측면에서 제공되는 주석다이셀레나이드 박막의 제조방법은 주석 분말 및 셀레늄 분말을 아민계 용매 및 티올계 용매를 포함하는 혼합 용매와 혼합하여 주석다이셀레나이드($SnSe_2$) 합성 용액을 제조하는 단계를 포함한다.

[0034] 상기 단계에서는 주석다이셀레나이드 합성 용액을 제조하는 것으로, 특히 주석 분말과 셀레늄 분말을 이용하고, 공용매 기술을 사용함으로써 이들을 혼합하여 주석다이셀레나이드 합성 용액을 제조한다. 상기 주석다이셀레나이드 합성 용액은 주석다이셀레나이드가 용액 내에 합성되어 존재하는 것으로, 투명한 황색 용액일 수 있다.

[0035] 상기 주석 분말 및 셀레늄 분말의 혼합 비율은 1:0.5-1의 중량비인 것이 바람직하고, 1:0.6-0.8인 것이 더욱 바람직하며, 1:0.6-0.7인 것이 바람직하고, 1:0.65-0.68인 것이 가장 바람직하다. 상기 범위를 벗어나 주석 분말의 중량비가 증가할 경우 주석 분말과 티올계 용매가 반응하여 열처리 후 황화 주석 등을 형성하는 문제가 있으며, 셀레늄 분말의 중량비가 증가할 경우 셀레늄 polyanion 등을 형성하는 문제가 있어 주석다이셀레나이드가 원활하게 합성되지 않는 문제가 있다.

[0036] 또한, 상기 주석 분말 및 셀레늄 분말이 상기 혼합 용매에 혼합되는 농도는 50 mg/ml 내지 100 mg/ml인 것이 바람직하고, 60 mg/ml 내지 90 mg/ml인 것이 더욱 바람직하고, 65 mg/ml 내지 85 mg/ml인 것이 바람직하고, 70 mg/ml 내지 80 mg/ml인 것이 더욱 바람직하고, 74 mg/ml 내지 76 mg/ml인 것이 가장 바람직하다. 상기 범위를 벗어나 농도가 증가할 경우 용액의 점성이 증가해 주석 분말과 셀레늄 분말 사이의 반응을 원활하게 유도하지 못하는 문제가 있으며, 농도가 감소할 경우 아민계 용매와 티올계 용매 사이에 반응이 발생해 유기물 결정이 생성되는 문제가 있다.

[0037] 또한, 상기 아민계 용매는 알킬아민(alkylamine) 및 알킬디아민(alkyldiamine) 등을 포함할 수 있고, 상기 티올계 용매는 알키티올(alkylthiol) 및 알킬디티올(alkyldithiol) 등을 포함할 수 있다. 구체적인 일례로, 상기 아민계 용매는 에틸렌디아민을 포함할 수 있고, 상기 티올계 용매는 에탄디티올을 포함할 수 있다.

[0038] 또한, 상기 혼합 용매에서 상기 아민계 용매 및 티올계 용매의 부피비는 1:1-30일 수 있고, 1:1-20일 수 있고, 1:1-10일 수 있다. 상기 혼합 용매에서 상기 아민계 용매 및 티올계 용매의 부피비가 상기 범위를 벗어나는 경우 주석다이셀레나이드의 합성이 용이하지 않을 수 있다.

[0039] 또한, 상기 주석다이셀레나이드 합성 용액을 제조하는 단계에서, 혼합은 20℃ 내지 60℃의 온도범위에서 30분 내지 120분 동안 수행되는 것이 바람직하고, 30℃ 내지 55℃의 온도범위에서 45분 내지 90분 동안 수행되는 것이 더욱 바람직하고, 40℃ 내지 50℃의 온도범위에서 50분 내지 70분 동안 수행되는 것이 가장 바람직하다. 또한, 분말과 혼합 용매를 혼합하기 전 혼합 용매의 온도를 혼합 시 온도와 같게 설정하여 혼합 중 용액의 온도가 일정한 상태에서 수행되는 것이 바람직하다. 상기 온도를 벗어나 높은 온도에서 수행될 경우 끓는점이 낮은 용매가 선택적으로 증발해 아민계 용매과 티올계 용매 사이의 비율이 유지되지 않는 문제가 있으며, 낮은 온도에

서 수행될 경우 셀레늄 분말과 주석 분말 사이의 반응이 유도되지 않아 주석다이셀레나이드가 합성되지 않을 수 있다. 상기 시간범위를 벗어나 긴 시간동안 반응될 경우 합성이 완료된 주석다이셀레나이드 합성용액과 티올계 용매가 추가적인 반응을 일으켜 황화 주석계 불순물이 합성되어 최종적으로 제조된 주석다이셀레나이드 박막의 조성이 목표했던 수치에서 어긋날 수 있다.

[0041] 다음으로, 본 발명의 일 측면에서 제공되는 주석다이셀레나이드 박막의 제조방법은 상기 주석다이셀레나이드 합성 용액에 반용매를 첨가하여 합성된 주석다이셀레나이드를 침전시키는 단계를 포함한다.

[0042] 상기 단계에서는 합성된 주석다이셀레나이드를 침전시키는 단계로서, 주석다이셀레나이드 합성 용액에 반용매를 첨가하여 합성된 주석다이셀레나이드를 침전시킬 수 있다. 이는 합성된 주석다이셀레나이드 용액에서 잠재적인 불순물을 제거하는 정제 공정일 수 있다.

[0043] 상기 반용매는 아세토니트릴(Acetonitrile), 이소프로필알코올 및 톨루엔 등을 포함할 수 있고, 바람직한 일례로 아세토니트릴을 포함할 수 있다.

[0044] 상기 반용매의 첨가를 통해 상기 주석다이셀레나이드 합성 용액 내 주석다이셀레나이드가 침전되고 이를 원심분리하여 정제된 주석다이셀레나이드를 획득할 수 있다.

[0045] 상기 원심분리는 6000 rpm 내지 9000 rpm의 회전속도로 1분 내지 10분 동안 수행할 수 있다.

[0047] 다음으로, 본 발명의 일 측면에서 제공되는 주석다이셀레나이드 박막의 제조방법은 상기 침전된 주석다이셀레나이드를 극성 용매에 용해하여, 주석다이셀레나이드 용액을 제조하는 단계를 포함한다.

[0048] 상기 단계에서는 주석다이셀레나이드를 극성 용매에 용해하여 주석다이셀레나이드 박막을 코팅하기 위한 용액을 제조한다.

[0049] 상기 극성 용매는 에틸렌디아민(ethylenediamine), N-메틸포름아마이드(N-methylformamide), 디메틸포름아마이드(dimethylformamide), 디메틸설폭사이드(dimethylsulfoxide), 에틸렌글리콜(ethylene glycol) 및 글리세롤(glycerol) 등을 포함할 수 있다.

[0051] 다음으로, 본 발명의 일 측면에서 제공되는 주석다이셀레나이드 박막의 제조방법은 기판 상에, 상기 주석다이셀레나이드 용액을 코팅하고, 열처리하여 주석다이셀레나이드 박막을 형성시키는 단계를 포함한다.

[0052] 상기 단계에서는 전단계에서 준비된 주석다이셀레나이드 용액을 이용하여 박막을 형성한다.

[0053] 상기 기판은, 유리, 실리콘, 금속, 세라믹, 폴리에스테르나 폴리이미드와 같은 플라스틱 필름, 고무시트, 섬유, 목재, 종이 등을 포함할 수 있다.

[0054] 상기 기판은 수세 및 탈지 후 사용하거나 특별히 전처리를 하여 사용할 수 있고, 전처리 방법으로는 플라즈마, 이온빔, 코로나, 산화 또는 환원, 열, 에칭, 자외선(UV) 조사 및 바인더나 첨가제를 사용한 프라이머(primer) 처리 등이 있다.

[0055] 상기 코팅은 스핀 코팅, 스프레이 코팅, 바코팅, 롤 코팅, 딥코팅, 드롭 캐스팅 및 스크린 코팅 등의 방법으로 수행되는 것일 수 있다.

[0056] 구체적인 일례로, 상기 주석다이셀레나이드 박막을 형성시키는 단계는 상기 주석다이셀레나이드 용액을 코팅하고, 건조시킨 후 열처리하는 것일 수 있다.

[0057] 상기 열처리는 250℃ 내지 350℃의 온도범위에서 30초 내지 120초 동안 수행되는 것이 바람직하고, 270℃ 내지 350℃의 온도범위에서 45초 내지 90초 동안 수행되는 것이 더욱 바람직하고, 300℃ 내지 350℃의 온도범위에서 50초 내지 70초 동안 수행되는 것이 바람직하고, 330℃ 내지 350℃의 온도범위에서 55초 내지 65초 동안 수행되는 것이 가장 바람직하다. 상기 온도를 벗어나 높은 온도범위에서 수행되거나, 시간범위를 벗어나 긴 시간동안 수행될 경우 박막에서 셀레늄이 증발하고 박막의 결정립 성장이 과하게 발생해 미세구조가 손상되고, 주석다이셀레나이드 박막이 용이하게 형성되지 않을 수 있다.

[0058] 또한, 상기 단계들은 질소, 아르곤과 같은 불활성 기체 하에서 진행되는 것일 수 있고, 질소 충전 글러브 박스

에서 수행될 수 있다.

[0059] 상기 공정을 통해 제조되는 주석다이셀레나이드 박막은 높은 배향성을 유지하며 결정이 향상되어 고도로 배향된 결정 구조를 가질 수 있다. 상기 결정은 육방정계 구조를 포함할 수 있고, 상기 주석다이셀레나이드는 a-b 평면에서 기판에 평행한 방향으로 성장이 진행되어 적층형 구조를 포함할 수 있다.

[0061] 또한, 본 발명의 다른 측면에서

[0062] 상기에 따른 제조방법으로 제조되는 주석다이셀레나이드 박막이 제공된다.

[0064] 상기에 따른 제조방법으로 제조되는 주석다이셀레나이드 박막은 고도로 조직화되고, 가지런히 정렬된 결정 구조를 가질 수 있다.

[0065] 또한, 상기 주석다이셀레나이드 박막은 높은 배향성을 유지하며 결정이 향상되어 고도로 배향된 결정 구조를 가질 수 있다. 상기 결정은 육방정계 구조를 포함할 수 있고, 상기 주석다이셀레나이드는 a-b 평면에서 기판에 평행한 방향으로 성장이 진행되어 적층형 구조를 포함할 수 있다.

[0066] 또한, 상기 주석다이셀레나이드 박막은 공극이나 균열이 없는 판형의 입자를 포함하는 것일 수 있다.

[0067] 상기 주석다이셀레나이드 박막은 두께가 10 nm 내지 30 nm인 것이 바람직하고, 20 nm 내지 25 nm인 것이 더욱 바람직하고, 20 nm 내지 23 nm인 것이 가장 바람직하다. 상기와 같이 주석다이셀레나이드 박막을 초박형으로 형성할 수 있고, 이러한 초박형의 주석다이셀레나이드 박막은 막 품질이 향상되어 높은 전자 농도를 가지며, 높은 캐리어 이동도를 나타낼 수 있다.

[0068] 또한, 상기 주석다이셀레나이드 박막은 역률(power factor)이 200℃ 내지 250℃의 온도범위에서 3.5 $\mu W/cmK^2$ 이상인 것일 수 있고, 3.5 $\mu W/cmK^2$ 내지 4.0 $\mu W/cmK^2$인 것일 수 있다.

[0070] 나아가, 본 발명의 다른 일 측면에서

[0071] 상기에 따른 주석다이셀레나이드 박막을 포함하는 열전소재가 제공된다.

[0072] 상기 열전소재는 상기 제조방법으로 제조된 주석다이셀레나이드 박막을 포함함으로써 우수한 기계적 물성 및 열전 성능을 나타낼 수 있다.

[0074] 이하, 실시예 및 실험예를 통하여 본 발명을 상세히 설명한다.

[0075] 단, 하기의 실시예 및 실험예는 본 발명을 설명하기 위한 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기의 실시예 및 실험예에 의하여 한정되는 것은 아니다.

[0077] **<실시예>**

[0078] 주석(Sn) 분말 90 mg(99.8%, ~325 mesh, Acros Organics) 및 셀레늄(Se) 분말(99.999%, ~200 mesh, Alfa Aesar)의 혼합물에 에틸렌디아민(≥99.5%, Sigma Aldrich Chemical Co) 2 ml 및 에탄디티올(≥98 %, Sigma Aldrich Chemical Co) 0.18 ml를 첨가하였다.

[0079] 50℃에서 1시간 동안 교반한 후, 분말 혼합물은 완전히 용해되어 투명한 황색 용액이 된다.

[0080] 합성된 주석다이셀레나이드 용액에서 잠재적인 불순물을 제거하기 위해 추가 정제 공정이 수행되며, 1.6 ml의 합성된 주석다이셀레나이드 용액에 40 ml의 아세토니트릴(≥99.8 %, Sigma Aldrich Chemical Co) 반용매를 첨가하였다. 이 혼합물을 7,500 rpm에서 5분 동안 원심분리하여 침전물을 추출한 다음, 침전물을 에틸렌디아민에 용해시켜 밝은 노란색 용액을 제조하였다. 전체 합성 공정은 질소 충전 글로브 박스에서 수행되었다.

[0081] 유리 기판 또는 SiO_2/Si 기판을 아세톤, 메탄올 및 이소프로판올을 사용하여 세척한 후 기판 표면의 친수화를

위해 O_2 플라즈마 처리하였다. 40 ㎕의 주석다이셀레나이드 용액을 기판에 증착하고 40초 동안 2000 rpm의 회전 속도로 스핀코팅 하였다. 코팅된 박막을 80℃에서 5분 동안 건조시켜 잔류 용매를 완전히 증발시켰다. 이 박막을 미리 설정된 온도(250℃, 300℃, 350℃, 400℃)로 핫 플레이트상에서 1분 동안 열처리하였다.

[0083] **<실험예>**

[0084] 주석다이셀레나이드 박막의 결정 특성 평가

[0085] 상기 실시예에서 제조된 주석다이셀레나이드 박막의 특성을 평가하기 위해, 주사전자현미경(SEM) 분석, 간섭산란현미경(iSCAT) 분석, 원자힘현미경(AFM) 분석 X-선 회절(XRD) 분석 및 2차원 광선 발생 X선 회절(2D GIXRD) 분석을 수행하였다.

[0087] 도 1의 (a)-(d)는 실시예에서 제조된 주석다이셀레나이드 박막을 주사전자현미경(SEM)으로 분석한 사진으로, (a) 250℃, (b) 300℃, (c) 350℃, (d) 400℃에서 열처리된 주석다이셀레나이드 박막의 사진이고, 도 1의 (e)-(h)는 실시예에서 제조된 주석다이셀레나이드 박막을 간섭산란현미경(iSCAT)으로 분석하여 나타낸 그래프로, (e) 250℃, (f) 300℃, (g) 350℃, (h) 400℃에서 열처리된 주석다이셀레나이드 박막의 표면 프로파일 및 제곱평균 제곱근 거칠기(root-mean-square roughness)를 나타낸 그래프이다.

[0088] 도 1(a) 내지 도 1(d)에 나타낸 바와 같이, 20 nm 두께의 박막에 대한 SEM 이미지는 모든 샘플이 미세구조와 표면 커버리지가 눈에 띄게 개선되었음을 보여주고 있다. 이는 약 50 nm 두께의 박막에 비해 현저히 개선된 표면 구조를 나타내며, 주석다이셀레나이드($SnSe_2$)에 대한 기판의 긍정적인 계면 효과가 박막일수록 더 뚜렷함을 시사한다. 또한, 간섭산란현미경 분석으로 얻은 박막의 높이 프로파일이 도 1(e) 내지 도 1(h)에 나타낸 바와 같이, 제곱 평균 제곱근 거칠기(R_q)는 모든 샘플에서 1 nm 미만으로 원자 규모의 균일성을 보여준다. 400℃에서 열처리된 샘플에서는 수직으로 성장한 입자가 관찰되었으며, 이는 박막의 전자 수송 특성에 부정적인 영향을 미칠 수 있다. 제조된 주석다이셀레나이드 박막의 평균 두께는 약 22.14 nm임을 확인하였다.

[0090] 도 2의 (a) 및 (b)는 실시예에서 제조된 주석다이셀레나이드 박막을 X선 광전자 분광법(XPS)으로 분석한 그래프로, (a) Sn $3d_{3/2}$ 및 (b) Se 3d3/2의 고해상도 XPS 스펙트럼을 통해 Sn^{4+} 및 Se^{2-} 산화 상태로 식별되는 피크를 확인할 수 있는 그래프이고, 도 2의 (c) 및 (d)는 실시예에서 제조된 주석다이셀레나이드 박막을 X선 회절 분석법(XRD)으로 분석한 그래프로, (c) XRD 패턴 및 (d) (c) 그래프에서 (001) 피크의 확대된 XRD 패턴을 나타낸 그래프이다.

[0091] 셀레늄(Se)은 높은 증기압과 주석다이셀레나이드($SnSe_2$)의 약한 횡단면 반데르발스 힘으로 인해 고온에서 증발하기 때문에 본 발명에서 사용되는 열처리는 주석다이셀레나이드의 조성을 저하시킬 수 있다. 즉, $SnSe_2$가 SnSe로 변형될 수 있는데, SnSe가 p형 반도체라는 점을 감안할 때, SnSe 상 물질의 미량은 n형 $SnSe_2$ 박막의 열전특성에 부정적인 영향을 미칠 수 있다. 따라서, 본 발명에서는 SnSe 상의 존재를 확인하기 위해 고해상도 X선 광전자 분광법(XPS)을 사용하여 합성된 박막을 특성화하였다. 도 2(a)에 나타낸 바와 같이, 모든 XPS 스펙트럼에서 Sn 3d 상태는 494.55 eV(Sn $3d_{3/2}$) 및 486.14 eV(Sn $3d_{5/2}$)의 결합 에너지를 갖는 두 개의 피크로 분할되었다. 이들 피크 사이의 분리(8.41 eV)는 Sn^{4+} 산화 상태에 대한 특성 값을 나타낸다. 유사하게, 도 2(b)에 나타낸 바와 같이, Se 3d 상태의 고해상도 XPS 스펙트럼에서 또한 Se^{2-} 산화 상태의 특징인 54.70 eV(Se $3d_{3/2}$) 및 53.83 eV(Se $3d_{5/2}$)에서 두 개의 피크로 분할되는 것을 보여준다. 이 결과는 이 연구에서 생성된 박막이 Sn^{4+}와 Se^{2-}로만 구성되어 있으며 산화 상태가 다른 2차 상이 감지되지 않음을 보여준다. 또한, 도 2 (c) 및 (d)에 나타낸 바와 같이, 주석다이셀레나이드 박막의 XRD 패턴은 눈에 띄는 2차 상 없이 $SnSe_2$의 육각형 상(JCPDS no. 98-2939)으로 완전히 인덱싱되었음을 확인할 수 있고, 여기에서 뚜렷한 (001) 피크, 구체적으로 (001), (002), (003) 및 (004)를 관찰했는데, 이는 (001) 평면이 선호하는 방향임을 나타낸다. 명확성을 위해 확대한 (001) 피크의 XRD 패턴에서 사방정계형 SnSe(JCPDS no. 48-1224)의 눈에 띄는 피크 특성은 관찰되지 않았다.

[0092] 여기서, 샘플의 결정학적 배향을 추정하기 위해 다음 방정식을 사용하여 Lotgering의 방법에 따라 XRD 패턴에서 박막의 배향 계수 F(001)를 추출하였다.

$$F = \frac{p-p_0}{1-p_0} \quad (1)$$

$$p = \frac{\sum I(00l)}{\sum I(hkl)} \quad (2)$$

$$p_0 = \frac{\sum I_0(00l)}{\sum I_0(hkl)} \quad (3)$$

[0093]

[0094] 상기 식 (1) 내지 (3)에서 I 및 I_0는 각각 샘플 및 기준에 대한 XRD 피크의 강도이고 p 및 p_0는 각각 샘플 및 기준에 대한 총 반사 수에 대한 (001) 반사의 비율을 나타낸다. F(001)의 가장 높은 값인 ~0.82는 350℃에서 열처리된 박막에서 얻어졌다. 이 값은 다결정 $SnSe_2$ 재료에 대해 이전에 보고된 것들보다 높다. 또한, F(001)은 350℃에서 처리된 박막에서 400℃에서 처리된 박막으로 감소하여 SEM 이미지에서 수직 성장 입자의 관찰과 일치한 결과를 나타낸다. 실험에서 관찰된 가장 강한 피크로 각 XRD 패턴의 (001) 피크를 선택하여 Scherrer 방정식을 사용하여 해당 박막의 각 면간 간격(d-spacing) 및 결정자 크기를 추정하여 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

[0095]

열처리온도 (℃)	FWHM (°)	d-spacing (angstrom)	L_c (angstrom)	Orientation factor
250	0.82287	6.113	96.24	0.77374
300	0.66672	6.129	118.77	0.81032
350	0.55861	6.120	141.76	0.81719
400	0.47773	6.108	165.77	0.77691

[0096] 상기 계산에서 추정된 d-간격(d-spacing)은 데이터와 잘 일치한다. 또한, 열처리 온도에 따라 박막의 결정자 크기가 증가함을 관찰하였으며, 이는 고온이 박막의 결정립 성장을 촉진함을 시사한다.

[0098] 도 3의 (a)-(d)는 실시예에서 제조된 주석다이셀레나이드 박막을 싱크로트론(synchrotron) X선 소스를 이용한 2차원 광선 발생 X선 회절(2D GIXRD) 분석한 패턴으로, (a) 250℃, (b) 300℃, (c) 350℃, (d) 400℃에서 열처리된 주석다이셀레나이드 박막을 분석한 패턴이다.

[0099] 도 3에 나타낸 바와 같이, 2차원 광선 발생 X선 회절 분석을 사용하여 박막의 결정학적 배향을 특성화하였다. 모든 박막의 2D GIXRD 패턴에서 강한 브래그 스팟이 있는 부분 링 패턴이 관찰되었다. 이러한 반점의 강도는 열처리 온도에 따라 점진적으로 강해졌으며, 이는 더 높은 열처리 온도에서 결정도가 증가함을 분명히 나타낸다. 가장 중요하게는, 350℃에서 처리된 샘플의 패턴에서 (001) 그룹에 대해 더 높은 차수의 회절 피크가 명확하게 관찰되었으며, 이는 일반적인 XRD 및 SEM 분석에 의해 제안된 특성과 일치한다. 대조적으로, 400℃에서 처리된 샘플의 2D GIXRD 패턴에서 Debye 링을 따라 (100) 피크가 관찰되었으며, 이는 강한 결정학적 배향을 갖는 박막에 대해 수평선에 브래그 막대로 나타나야 한다. 또한 (001) 그룹의 고차 회절 피크의 상대 강도는 350℃에서 처리된 샘플에서 관찰된 것과 비교하여 감소하여 정상적인 XRD 데이터와 일치한다. 한편 q_z 절단 프로파일과 q_{xy} 절단 프로파일에서 계산된 d-간격의 차이는 처리 온도가 샘플 250℃에서 350℃로 증가함에 따라 점차 감소하다가 400℃에서 급격히 증가하는데, d-간격의 이러한 차이는 박막에 적용되는 불균일한 변형을 나타낼 수 있다.

[0101] 주석다이셀레나이드 박막의 열전특성 평가

[0102] 상기 실시예에서 제조된 주석다이셀레나이드 박막의 열전특성을 평가하기 위해, 상온에서 홀 효과(hall effect) 측정 및 온도 의존성 열전특성을 분석을 수행하였다.

[0104] 도 4의 (a)는 실시예에서 제조된 주석다이셀레나이드 박막의 전자이동도와 농도를 상온에서 홀 효과 측정하여 얻은 그래프이고, 도 4의 (b) 내지 (d)는 실시예에서 제조된 주석다이셀레나이드 박막의 온도 의존성 열전특성을 분석한 그래프로, 250℃, 300℃, 350℃, 400℃에서 열처리된 주석다이셀레나이드 박막에 대한 (b) 전기전도도, (c) Seebeck 계수 및 (d) 역률을 나타낸 그래프이다.

[0106] 본 발명에 따른 제조방법으로 제조된 주석다이셀레나이드($SnSe_2$) 박막의 독특한 결정학적 텍스쳐(crystallographic texture)가 전기적 특성에 어떤 영향을 미치는지 이해하기 위해 실온에서 홀 효과 측정을 수행하였다. 모든 샘플은 이전에 보고된 단결정 $SnSe_2$ 보다 1~2배 높은 10^{20} cm^{-3} 정도의 예외적으로 높은 전자 농도를 갖는 n형 반도체의 특성을 나타낸다. 깨끗한 $SnSe_2$의 n형 거동이 Se 공격자점(Se vacancy, V_{Se})의 전자 공점여 결함으로 인해 발생하고, 이전 분석에서 박막에 눈에 띄는 2차 상이 포함되어 있지 않음을 확인하였다. 이에, 본 발명에서 제시하는 $SnSe_2$ 박막의 높은 전자 농도가 높은 Se 공격자점의 농도에 기인할 수 있다고 확인할 수 있다. 이와 관련하여 열처리 온도가 300℃에서 400℃로 증가함에 따라 전자 농도가 7.45×10^{19} cm^{-3}에서 1.23×10^{20} cm^{-3}로 점진적으로 증가하는 것은 박막으로부터의 Se가 증발하는 것과, 더 높은 온도에서 이상적인 $SnSe_2$ 화학양론과의 편차에 기인한다. 한편, 250℃에서 처리된 박막은 1.61×10^{20} cm^{-3}의 가장 높은 전자 농도를 나타내었다. 우리는 이전에 250℃에서 처리된 박막이 XRD 분석을 통해 가장 작은 결정자 크기와 배향 계수를 가지고 있음을 제시했는데, 이는 박막의 결정 성장이 250℃에서 불충분하여 주로 V_{Se}의 높은 농도의 결함을 유발함을 나타낸다.

[0107] 또한, 열처리 온도가 250℃에서 350℃로 증가함에 따라 전자 이동도는 2.38 $cm^2 V^{-1} s^{-1}$에서 9.34 $cm^2 V^{-1} s^{-1}$로 증가하였고, 400℃에서 3.63 $cm^2 V^{-1} s^{-1}$으로 감소하였다. 실온에서 전자 이동도는 일반적으로 c축을 따라 있을 때보다 ab 평면에서 3배 더 높기 때문에 이 거동은 350℃에서 열처리한 샘플에서 가장 질서정연한 결정학적 조직을 관찰한 샘플의 미세 구조적 특성에 대한 관찰과 분명히 일치한다.

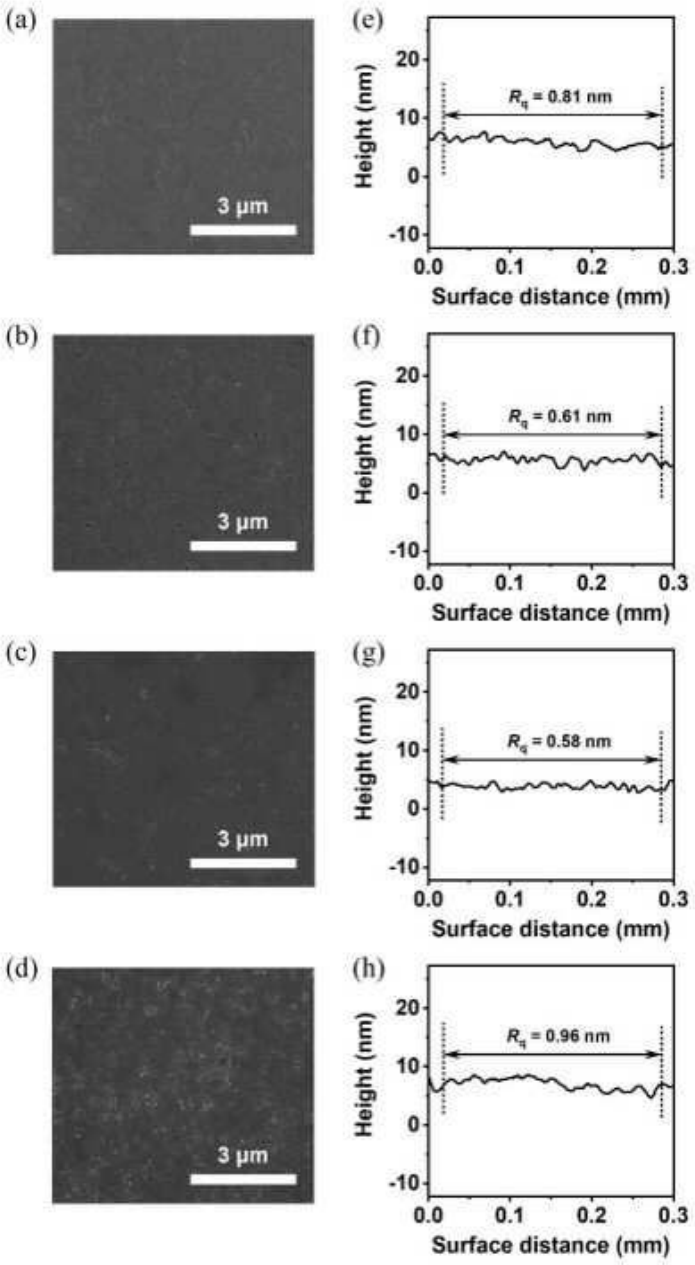
[0108] 나아가, 27℃ 내지 227℃ 범위에서 박막의 온도 의존적 열전특성을 측정했으며, 도 4 (b) 내지 (d)에 나타낸 바와 같이, 350℃에서 열처리된 박막은 탁월한 전자 이동도를 나타내어 실험에서 관찰된 가장 높은 값인 113.17 S cm^{-1}의 전기 전도도를 나타냈다. 또한 저온에서 모든 시료의 전기적 특성은 온도와 약한 음의 상관관계를 보였다. 이 상관관계는 금속 수송 거동을 나타내며, 이는 샘플의 높은 전자 농도와 일치한다. 177℃ 이상에서 박막의 전기적 특성은 고온에서 존재하는 열 활성화 전자의 수가 증가하기 때문에 온도와 양의 상관관계를 나타낸다. 모든 박막은 음의 Seebeck 계수를 가지며 이는 n형 전도를 나타낸다. Seebeck 계수의 절대값은 전하 캐리어 농도에 크게 의존하고 반비례하므로 박막의 Seebeck 계수는 각 박막의 전자 농도를 반영한다.

[0109] 따라서 300℃와 350℃에서 열처리된 박막의 Seebeck 계수의 절대값은 다른 박막에 비해 상대적으로 높다. 이 매개변수는 또한 측정 범위 내에서 온도와 음의 상관관계를 나타냈으며, 이는 열적으로 여기된 마이너 캐리어가 측정 중 박막의 Seebeck 계수에 심각한 영향을 미치지 않았음을 나타낸다.

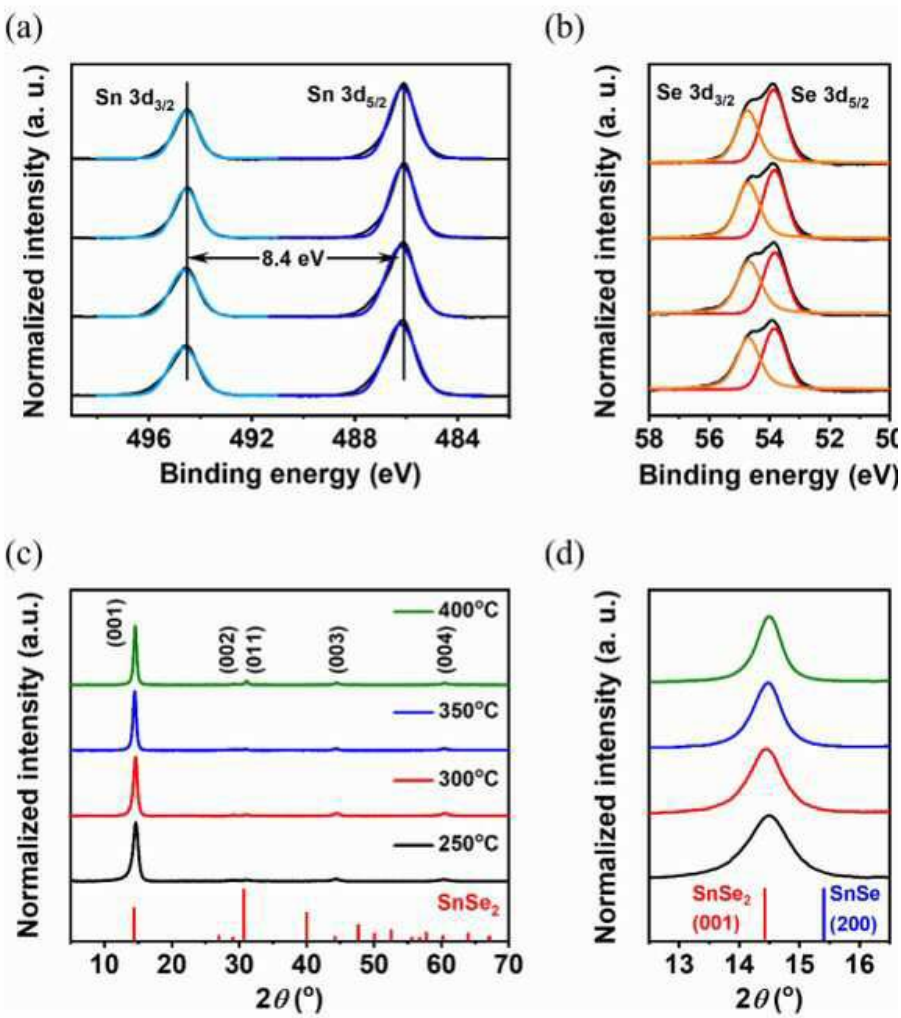
[0110] 또한, 모든 샘플에서 측정 온도에 따라 역률이 증가함을 확인할 수 있다. 이러한 사실은 온도에 대한 Seebeck 계수의 의존성에 기인한다. 가장 높은 전기 전도도와 적당히 높은 Seebeck 계수를 가지므로 350℃에서 열처리된 박막이 조사된 온도 범위에서 가장 높은 역률을 나타냄을 확인할 수 있다. 3.69 $\mu W\ cm^{-1} K^{-2}$의 역률은 227℃에서 얻어졌으며, 이는 현저히 높은 성능을 나타낸다. 이 값이 순수한 단결정 $SnSe_2$의 역률보다 높기 때문에 이러한 결과는 박막의 결정학적 및 미세 구조적 특성을 제어하여 박막의 열전특성이 향상될 수 있음을 보여준다.

도면

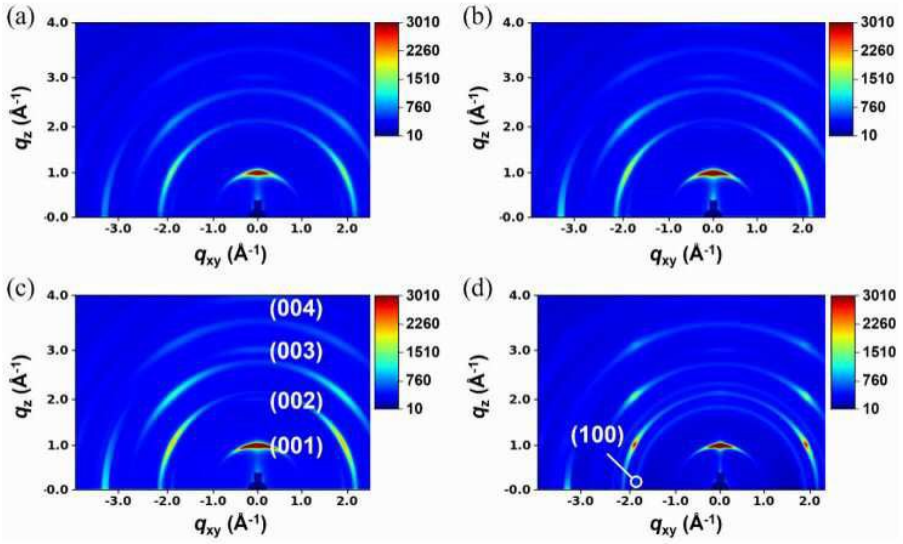
도면1


(a)
3 μm
(e)
Height (nm)
R_q = 0.81 nm
Surface distance (mm)
(b)
3 μm
(f)
Height (nm)
R_q = 0.61 nm
Surface distance (mm)
(c)
3 μm
(g)
Height (nm)
R_q = 0.58 nm
Surface distance (mm)
(d)
3 μm
(h)
Height (nm)
R_q = 0.96 nm
Surface distance (mm)

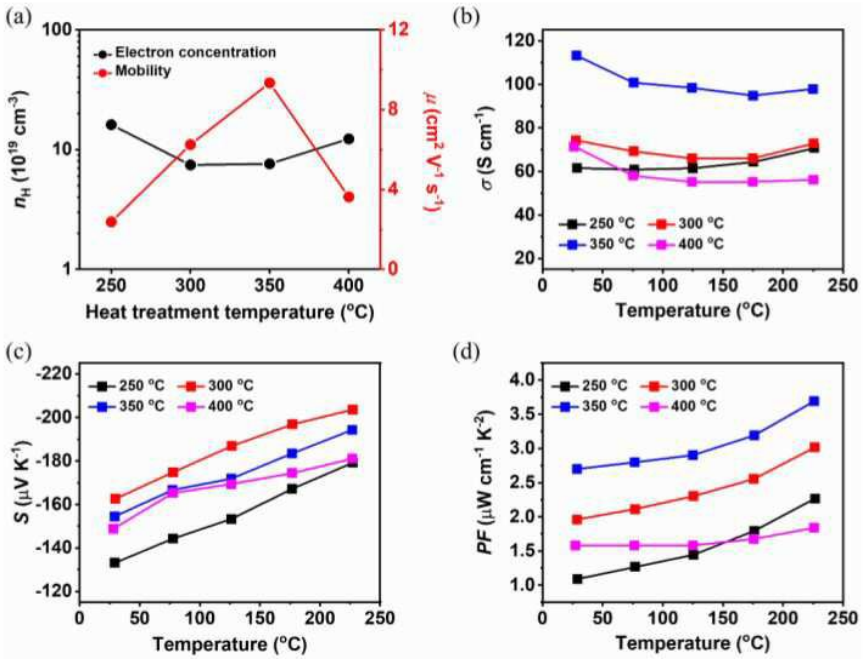
도면2


(a)
Sn 3d3/2
Sn 3d5/2
8.4 eV
Normalized intensity (a. u.)
496
492
488
484
Binding energy (eV)
(b)
Se 3d3/2
Se 3d5/2
Normalized intensity (a. u.)
58
56
54
52
Binding energy (eV)
(c)
(001)
(002)
(011)
(003)
(004)
400°C
350°C
300°C
250°C
SnSe2
Normalized intensity (a.u.)
10
20
30
40
50
60
70
2θ(°)
(d)
SnSe2
(001)
SnSe
(200)
Normalized intensity (a. u.)
13
14
15
16
2θ(°)

도면3


(a)
(b)
(c)
(d)
qz (Å-1)
qxy (Å-1)
4.0
3.0
2.0
1.0
0.0
-3.0
-2.0
-1.0
0.0
1.0
2.0
3010
2260
1510
760
10
(004)
(003)
(002)
(001)
(100)

도면4


(a)
Electron concentration
Mobility
n_H (10^{19} cm^{-3})
μ (cm^2 V^{-1} s^{-1})
Heat treatment temperature (°C)
(b)
σ (S cm^{-1})
250 °C
300 °C
350 °C
400 °C
Temperature (°C)
(c)
S (μV K^{-1})
Temperature (°C)
(d)
PF (μW cm^{-1} K^{-2})
Temperature (°C)