



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0060849
(43) 공개일자 2021년05월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01L 35/16 (2006.01) H01L 35/02 (2006.01)

H01L 35/24 (2006.01) H01L 35/34 (2006.01)

(52) CPC특허분류

H01L 35/16 (2013.01)

H01L 35/02 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2019-0148341

(22) 출원일자 2019년11월19일

심사청구일자 2019년11월19일

(71) 출원인

울산과학기술원

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

(72) 발명자

손재성

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

허승희

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

(74) 대리인

특허법인 무한

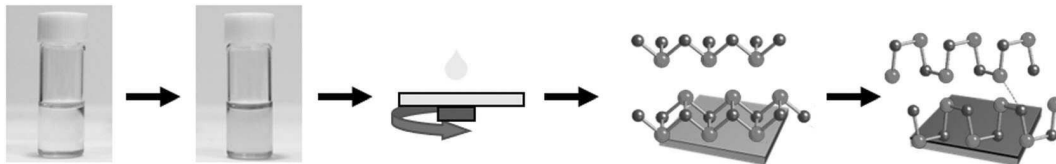
전체 청구항 수 : 총 19 항

(54) 발명의 명칭 주석-셀레나이드 박막의 제조 방법, 이를 사용하여 제조된 주석-셀레나이드 박막 및 이를 포함하는 열전소재

(57) 요약

본 발명은 주석-셀레나이드 박막의 제조 방법, 이를 통해 제조된 주석-셀레나이드 박막 및 이를 포함하는 열전소재에 관한 것으로, 본 발명의 일 측면은, 주석-셀레나이드 분말을 아민계 용매 및 티올계 용매를 포함하는 혼합 용매에 용해하여 주석-셀레나이드 혼합 용액을 제조하는 단계; 상기 주석-셀레나이드 혼합 용액에 반응매를 첨가하여 주석-셀레나이드 전구체를 침전시키는 단계; 상기 침전된 주석-셀레나이드 전구체를 극성 용매에 용해하여, 주석-셀레나이드 전구체 용액을 제조하는 단계; 기판 상에, 상기 주석-셀레나이드 전구체 용액을 코팅하고, 1차 열처리하여 주석-셀레나이드 전구체 박막을 형성시키는 단계; 및 상기 주석-셀레나이드 전구체 박막을 2차 열처리하는 단계;를 포함하는, 주석-셀레나이드 박막의 제조 방법을 제공한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01L 35/24 (2013.01)

H01L 35/34 (2021.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711082887
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	나노·소재기술개발(R&D)
연구과제명	광감응 전-무기 나노블럭 개발을 통한 무기소재 광학적 3D 아키텍처링
기 여 율	1/1
과제수행기관명	울산과학기술원
연구기간	2019.01.01 ~ 2019.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

주석-셀레나이드 분말을 아민계 용매 및 티올계 용매를 포함하는 혼합 용매에 용해하여 주석-셀레나이드 혼합 용액을 제조하는 단계;

상기 주석-셀레나이드 혼합 용액에 반응매를 첨가하여 주석-셀레나이드 전구체를 침전시키는 단계;

상기 침전된 주석-셀레나이드 전구체를 극성 용매에 용해하여, 주석-셀레나이드 전구체 용액을 제조하는 단계;

기관 상에, 상기 주석-셀레나이드 전구체 용액을 코팅하고, 1차 열처리하여 주석-셀레나이드 전구체 박막을 형성시키는 단계; 및

상기 주석-셀레나이드 전구체 박막을 2차 열처리하는 단계;를 포함하는,

주석-셀레나이드 박막의 제조 방법

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 주석-셀레나이드 분말은, 상기 혼합 용매에 첨가되고 30 °C 내지 80 °C 온도에서 1 시간 내지 5 시간 동안 교반하여 용해되는 것인,

주석-셀레나이드 박막의 제조 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 주석-셀레나이드 분말 100 mg은, 상기 혼합 용매 1 ml 내지 10 ml에 용해되는 것인,

주석-셀레나이드 박막의 제조 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 혼합 용매 중, 상기 아민계 용매 : 상기 티올계 용매의 부피비는, 1 : 1 내지 1 : 30인 것인,

주석-셀레나이드 박막의 제조 방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 아민계 용매는, 알킬아민(alkylamine), 알킬디아민(alkyldiamine) 또는 이 둘;을 포함하고,

상기 티올계 용매는, 알킬티올(alkylthiol), 알킬디티올(alkyldithiol) 또는 이 둘;을 포함하는 것인,

주석-셀레나이드 박막의 제조 방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 반응매는, 아세토니트릴(Acetonitrile), 이소프로필 알코올(IPA) 및 톨루엔(Toluene)으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 이상을 포함하는 것인,

주석-셀레나이드 박막의 제조 방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 주석-셀레나이드 혼합 용액 : 상기 반응매의 부피비는, 1 : 10 내지 1 : 50인 것인,

주석-셀레나이드 박막의 제조 방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 극성 용매는, 에틸렌디아민(ethylenediamine), N-메틸포름아마이드(N-methylformamide), 디메틸포름아마이드(dimethylformamide), 디메틸설폭사이드(dimethylsulfoxide) 및 에틸렌글리콜(ethylene glycol), 글리세롤(glycerol)로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 이상을 포함하는 것인,

주석-셀레나이드 박막의 제조 방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 기판은, 유리, 실리콘, 금속, 세라믹, 플라스틱 필름, 고무시트, 섬유, 목재, 종이로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 이상을 포함하는 것인,

주석-셀레나이드 박막의 제조 방법.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 코팅은, 스핀 코팅, 스프레이 코팅, 바코팅, 롤 코팅, 딥코팅, 드롭 캐스팅 또는 스크린 코팅의 방법으로 수행되는 것인,

주석-셀레나이드 박막의 제조 방법.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 주석-셀레나이드 전구체 박막을 형성시키는 단계는,

상기 주석-셀레나이드 전구체 용액을 코팅하고, 건조한 후, 1차 열처리하는 것인,

주석-셀레나이드 박막의 제조 방법.

청구항 12

제1항에 있어서,
상기 2차 열처리, 100 °C 내지 1,000 °C 온도에서 1 분 내지 30 분 동안 수행하는 것인,
주석-셀레나이드 박막의 제조 방법.

청구항 13

제1항에 있어서,
상기 모든 단계는, 불활성 분위기로 진행하는 것인,
주석-셀레나이드 박막의 제조 방법.

청구항 14

제1항에 있어서,
상기 2차 열처리 조건을 조절하여, 전하 운반자의 농도를 조절하는 것인,
주석-셀레나이드 박막의 제조 방법.

청구항 15

제1항에 있어서,
상기 2차 열처리로 상전이를 일으키는 것인,
주석-셀레나이드 박막의 제조 방법.

청구항 16

제1항에 있어서,
상기 주석-셀레나이드 전구체 박막을 형성시키는 단계; 및 상기 주석-셀레나이드 전구체 박막을 2 차 열처리하는 단계;는, 각각, 2회 이상 수행되는 것인,
주석-셀레나이드 박막의 제조 방법.

청구항 17

제1항 내지 제16항 중 어느 한 항의 제조 방법에 의해 제조되고,
고배향성을 나타내는 것인,
주석-셀레나이드 박막.

청구항 18

제17항에 있어서,
상기 박막의 역률(power factor)은, 200 °C 내지 250 °C에서 $4.27 \mu W/cmK^2$ 이상인 것인,

주석-셀레나이드 박막.

청구항 19

제1항 내지 제16항 중 어느 한 항의 제조 방법에 의해 제조된 주석-셀레나이드 박막 또는 제17항 및 제18항 중 어느 한 항의 주석-셀레나이드 박막을 포함하는,

열전 소재.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 주석-셀레나이드 박막의 제조 방법, 이를 사용하여 제조된 주석-셀레나이드 박막 및 이를 포함하는 열전소재에 관한 것으로, 보다 상세하게는 용액 공정을 통한 주석-셀레나이드 박막의 제조 방법, 이를 사용하여 제조된 주석-셀레나이드 박막 및 이를 포함하는 열전소재에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 산업 발전에 따른 환경오염 및 지구온난화 문제가 대두된 이래, 온실가스를 비롯한 오염물질을 배출하지 않는 친환경 에너지에 대한 수요는 언제나 존재해왔다.

[0004] 이에 따라, 다양한 분야의 연구를 통해 풍력, 태양광, 수력, 바이오 매스 등 다양한 형태의 에너지원들이 제안 되어 왔으며, 열 에너지와 전기 에너지를 직접 변환시키는 열전 현상 역시 친환경 에너지의 일종으로서 제안되 었다. 인간이 사용하는 전체 에너지 중 3분의 2가량이 원래 목적에 맞게 쓰이지 못하고 폐열의 형태로 방출되고 있기 때문에, 이러한 폐열을 효과적으로 활용하여 전기에너지로 변환시킬 수 있는 유일한 기술인 열전 발전은 큰 잠재성이 있다고 평가받고 있다.

[0005] 열전 발전의 기초 원리인 Seebeck 효과는 열전 물질이 열원과 접촉하여 재료 내에 온도차가 발생하였을 경우, 열전 물질의 전하 운반자가 상대적으로 온도가 높은 곳에서 낮은 곳으로 확산되면서 결과적으로 전압차를 발생 시키는 현상을 일컫는다. 이 현상은 어떠한 중간과정도 거치지 않기 때문에, 열전 발전 효율은 열전 물질 자체 의 성능에 크게 의존한다.

[0006] 현재까지 연구되고 있는 열전 재료로는, Bi-Te계 열전재료, Pb-Te계 열전재료, Pb-Se계 열전재료, Sn-Se계 열전 재료, 산화물계 열전재료, Skutterudite계 열전재료, Half-Heusler계 열전재료, 실리콘계 열전재료 등이 있으며, 높은 성능 지수(ZT) 값을 달성하기 위한 연구들이 진행되어 왔다.

[0007] 이 중, Sn-Se계 열전 재료는 독특한 결정 구조로 인해 뛰어난 열전 성능을 보여 최초 발표 시 관련 학계 및 산 업계에서 크게 주목받은 바 있는 열전 소재로, 유해성이 있는 원소나 가격이 높은 원소를 포함하고 있지 않아 기존 열전 재료에 비해 환경적, 경제적 측면에서도 우수한 장점을 가지고 있다.

[0008] 그러나, Sn-Se계 열전 재료는 결정 방향에 따라 성능의 차이가 극심한 탓에 단결정 상태에 비해 다결정 상태로 제조되었을 때 대부분 기대치에 크게 미치지 못하는 열전 성능을 보여주었다.

[0009] 또한, 단결정 상태에서는 뛰어난 열전 성능에 비해 구조적 강도가 낮고 특정 결정 방향으로 쪼개지는 성질이 있 어 상용화가 어려운 문제점이 존재한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 본 발명은 상술한 문제점을 해결하기 위한 것으로, 본 발명의 목적은, 단결정에 가까운 배향성을 가져 열전 성 능이 향상된 다결정 주석-셀레나이드 박막의 제조 방법 및 이를 사용하여 제조된 주석-셀레나이드 박막을 제공 하는 것이다.

[0012] 그러나, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 통상의 기술자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

- [0014] 본 발명의 일 측면은, 주석-셀레나이드 분말을 아민계 용매 및 티올계 용매를 포함하는 혼합 용매에 용해하여 주석-셀레나이드 혼합 용액을 제조하는 단계; 상기 주석-셀레나이드 혼합 용액에 반응매를 첨가하여 주석-셀레나이드 전구체를 침전시키는 단계; 상기 침전된 주석-셀레나이드 전구체를 극성 용매에 용해하여, 주석-셀레나이드 전구체 용액을 제조하는 단계; 기판 상에, 상기 주석-셀레나이드 전구체 용액을 코팅하고, 1차 열처리하여 주석-셀레나이드 전구체 박막을 형성시키는 단계; 및 상기 주석-셀레나이드 전구체 박막을 2차 열처리하는 단계;를 포함하는, 주석-셀레나이드 박막의 제조 방법을 제공한다.
- [0015] 일 실시형태에 따르면, 상기 주석-셀레나이드 분말은, 상기 혼합 용매에 첨가되고 30 °C 내지 80 °C 온도에서 1 시간 내지 5 시간 동안 교반하여 용해되는 것일 수 있다.
- [0016] 일 실시형태에 따르면, 상기 주석-셀레나이드 분말 100 mg은, 상기 혼합 용매 1 ml 내지 10 ml에 용해되는 것일 수 있다.
- [0017] 일 실시형태에 따르면, 상기 혼합 용매 중, 상기 아민계 용매 : 상기 티올계 용매의 부피비는, 1 : 1 내지 1 : 30인 것일 수 있다.
- [0018] 일 실시형태에 따르면, 상기 아민계 용매는, 알킬아민(alkylamine), 알킬디아민(alkyldiamine) 또는 이 둘;을 포함하고, 상기 티올계 용매는, 알킬티올(alkylthiol), 알킬디티올(alkyldithiol) 또는 이 둘;을 포함하는 것일 수 있다.
- [0019] 일 실시형태에 따르면, 상기 반응매는, 아세토니트릴(Acetonitrile), 이소프로필 알코올(IPA) 및 톨루엔(Toluene)으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.
- [0020] 일 실시형태에 따르면, 상기 주석-셀레나이드 혼합 용액 : 상기 반응매의 부피비는, 1 : 10 내지 1 : 50인 것일 수 있다.
- [0021] 일 실시형태에 따르면, 상기 극성 용매는, 에틸렌디아민(ethylenediamine), N-메틸포름아마이드(N-methylformamide), 디메틸포름아마이드(dimethylformamide), 디메틸설폭사이드(dimethylsulfoxide) 및 에틸렌 글리콜(ethylene glycol), 글리세롤(glycerol)로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.
- [0022] 일 실시형태에 따르면, 상기 기판은, 유리, 실리콘, 금속, 세라믹, 플라스틱 필름, 고무시트, 섬유, 목재, 종이로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.
- [0023] 일 실시형태에 따르면, 상기 코팅은, 스핀 코팅, 스프레이 코팅, 바코팅, 롤 코팅, 딥코팅, 드롭 캐스팅 또는 스크린 코팅의 방법으로 수행되는 것일 수 있다.
- [0024] 일 실시형태에 따르면, 상기 주석-셀레나이드 전구체 박막을 형성시키는 단계는, 상기 주석-셀레나이드 전구체 용액을 코팅하고, 건조한 후, 1차 열처리하는 것일 수 있다.
- [0025] 일 실시형태에 따르면, 상기 2차 열처리는, 100 °C 내지 1,000 °C 온도에서 1 분 내지 30 분 동안 수행하는 것일 수 있다.
- [0026] 일 실시형태에 따르면, 상기 모든 단계는, 불활성 분위기로 진행하는 것일 수 있다.
- [0027] 일 실시형태에 따르면, 상기 2차 열처리 조건을 조절하여, 전하 운반자의 농도를 조절하는 것일 수 있다.
- [0028] 일 실시형태에 따르면, 상기 2차 열처리로 상전이를 일으키는 것일 수 있다.
- [0029] 일 실시형태에 따르면, 상기 주석-셀레나이드 전구체 박막을 형성시키는 단계; 및 상기 주석-셀레나이드 전구체 박막을 2 차 열처리하는 단계;는, 각각, 2회 이상 수행되는 것일 수 있다.
- [0030] 본 발명의 다른 측면은, 상기 제조 방법에 의해 제조되고, 고배향성을 나타내는 것인, 주석-셀레나이드 박막을 제공한다.

- [0031] 일 실시형태에 따르면, 상기 박막의 역률(power factor)은, 200 °C 내지 250 °C에서 $4.27 \mu\text{W}/\text{cmK}^2$ 이상인 것일 수 있다.
- [0032] 본 발명의 또 다른 측면은, 상기 제조 방법에 의해 제조된 주석-셀레나이드 박막 또는 상기 주석-셀레나이드 박막을 포함하는, 열전 소재를 제공한다.

발명의 효과

- [0034] 본 발명에 따른 주석-셀레나이드 박막의 제조 방법은, 용액 공정을 사용하여 단결정에 가까운 고배향성 및 열전 성능을 갖는 다결정 주석-셀레나이드 박막을 제조할 수 있는 효과가 있다.
- [0035] 또한, 종래 기술들과 비교하여, 제조 공정이 단순하고 제조 비용이 저렴하며, 상대적으로 제조 환경에 민감하지 않아 대량 생산화가 용이할 뿐만 아니라, 고온·고압 조건을 필요로 하지 않아 소규모 장비로도 제조가 가능한 장점이 있다.
- [0036] 나아가, 열처리 공정을 통해, 주석-셀레나이드 박막의 전하 운반자 농도를 조절할 수 있는 특징이 있다.
- [0037] 또한, 본 발명에 따라 제조된 주석-셀레나이드 박막은, 단결정 수준의 열전 성능을 가지면서, 단결정 구조에 비해 우수한 기계적 물성을 갖는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

- [0039] 도 1은, 본 발명의 일 실시형태에 따른 주석-셀레나이드 박막의 제조 공정의 개략도이다.
- 도 2는, 본 발명의 일 실시형태에 따라 제조된 주석-셀레나이드 박막의 사진이다.
- 도 3은, 본 발명의 일 실시형태에 따라 제조된 주석-셀레나이드 박막의 전체 커버리지(scale bar : $5 \mu\text{m}$) 및 단면(scale bar : 500 nm)의 SEM 사진이다.
- 도 4는, 본 발명의 일 실시형태에 따라 제조된 주석-셀레나이드 박막의 XRD 분석 결과이다.
- 도 5는, 본 발명의 일 실시형태에 따라 제조된 주석-셀레나이드 박막의 X 선 극점 분석 결과이다.
- 도 6은, 본 발명의 일 실시형태에 따라, 정제 공정 전후 용액의 UV 흡수 스펙트럼 결과이다.
- 도 7은, 본 발명의 일 실시형태에 따라, 정제 공정 전후 용액의 라만 스펙트럼 결과이다.
- 도 8은, 본 발명 일 실시형태에 따라 제조된 주석-셀레나이드 박막의 열처리 시 온도에 따른 XRD 패턴 분석 결과이다.
- 도 9는, 본 발명 일 실시형태에 따라 제조된 주석-셀레나이드 박막의 열처리 시, (a) 300 °C, (b) 350 °C 및 (c) 400 °C 온도에서 박막의 SEM 이미지이다(scale bar : $5 \mu\text{m}$).
- 도 10은, 본 발명 일 실시형태에 따라 제조된 주석-셀레나이드 박막의 열처리시 온도에 따른 EDS 스펙트럼 결과이다.
- 도 11은, 본 발명 일 실시형태에 따라 제조된 주석-셀레나이드 박막의 열처리 시간에 따른 XRD 패턴 분석 결과이다.
- 도 12는, 본 발명 일 실시형태에 따라 제조된 주석-셀레나이드 박막의 열처리 시간에 따른 XPS 분석 결과이다.
- 도 13은, 본 발명 일 실시형태에 따라 제조된 주석-셀레나이드 박막의 열처리 시간에 따른 홀 이동성 및 홀 농도를 나타낸 그래프이다.
- 도 14는, 400 °C에서 1, 5, 9 및 13 분 동안 어닐링된 주석-셀레나이드 박막의 전기 전도도를 나타내는 그래프이다.
- 도 15는, 400 °C에서 1, 5, 9 및 13 분 동안 어닐링된 주석-셀레나이드 박막의 제백 계수를 나타내는 그래프이다.

도 16은, 400 ° C에서 1, 5, 9 및 13 분 동안 어닐링된 주석-셀레나이드 박막의 역률을 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0040] 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.
- [0041] 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.
- [0042] 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.
- [0043] 또한, 실시예를 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 실시예의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략한다.
- [0044] 이하, 본 발명의 주석-셀레나이드 박막의 제조 방법, 이를 사용하여 제조된 주석-셀레나이드 박막 및 이를 포함하는 열전 소재에 대하여 실시예 및 도면을 참조하여 구체적으로 설명하도록 한다. 그러나, 본 발명이 이러한 실시예 및 도면에 제한되는 것은 아니다.
- [0046] 본 발명의 일 측면은, 주석-셀레나이드(SnSe) 분말을 아민계 용매 및 티올계 용매를 포함하는 혼합 용매에 용해하여 주석-셀레나이드 혼합 용액을 제조하는 단계;
- [0047] 상기 주석-셀레나이드 혼합 용액에 반응매를 첨가하여 주석-셀레나이드 전구체를 침전시키는 단계;
- [0048] 상기 침전된 주석-셀레나이드 전구체를 극성 용매에 용해하여, 주석-셀레나이드 전구체 용액을 제조하는 단계;
- [0049] 기판 상에, 상기 주석-셀레나이드 전구체 용액을 코팅하고, 1차 열처리하여 주석-셀레나이드 전구체 박막을 형성시키는 단계; 및
- [0050] 상기 주석-셀레나이드 전구체 박막을 2차 열처리하는 단계;를 포함하는, 주석-셀레나이드 박막의 제조 방법을 제공한다.
- [0052] 본 발명에 따른 주석-셀레나이드 박막의 제조 방법은, 용액 공정을 통해 단결정에 가까운 배향성을 갖는 고배향성 다결정 주석-셀레나이드 박막을 제조할 수 있는 효과가 있다.
- [0053] 특히, 용액 공정을 사용함으로써, 진공 증착 기술을 사용한 종래 기술과 비교하여 제조 공정이 단순하고 제조 비용이 저렴하며, 제조 환경에 상대적으로 민감하지 않아 대량 생산화가 용이한 장점이 있다.
- [0054] 또한, 핫플레스 공정, 존멜팅 등의 벌크 열전 소재를 제조하는 공정들과 비교하여, 고온, 고압의 조건을 필요로 하지 않기 때문에 소규모 장비로 빠르게 소자를 제작할 수 있으며, 원하는 방향으로 결정을 성장시키기에 용이한 장점이 있다.
- [0056] 본 발명의 일 실시형태에 따른 주석-셀레나이드 박막의 제조 방법의 첫 번째 단계는, 주석-셀레나이드 분말을 아민계 용매 및 티올계 용매를 포함하는 혼합 용매에 용해하여 주석-셀레나이드 혼합 용액을 제조하는 단계;이다.
- [0057] 상기 주석-셀레나이드 혼합 용액을 제조하는 단계는, 유기물 첨가제 없이 공용매 기술을 사용하여 주석-셀레나

이드 분말을 혼합 용매에 완전히 용해하는 과정으로, 상기 혼합 용매는, 독성이 높은 히드라진 용매를 사용하지 않는 특징을 갖는다.

- [0058] 상기 주석-셀레나이드 혼합 용액은, 상기 주석-셀레나이드 분말이 혼합 용매에 완전히 용해되어 담황색을 나타낼 수 있다.
- [0060] 일 실시형태에 따르면, 상기 주석-셀레나이드 분말은, 상기 혼합 용매에 첨가되고 30 °C 내지 80 °C 온도에서 1 시간 내지 5 시간 동안 교반하여 용해되는 것일 수 있다.
- [0061] 바람직하게는, 상기 주석-셀레나이드 분말은, 상기 혼합 용매에 첨가되고 40 °C 내지 60 °C 온도에서 2 시간 내지 3 시간 동안 교반하여 용해되는 것일 수 있다.
- [0062] 상기 주석-셀레나이드 분말은, 상기 온도 및 시간 조건에서 상기 혼합 용매에 완전히 용해될 수 있다.
- [0063] 일 실시형태에 따르면, 상기 주석-셀레나이드 분말 100 mg은, 상기 혼합 용매 1 ml 내지 10 ml에 용해되는 것일 수 있다.
- [0064] 바람직하게는, 상기 주석-셀레나이드 분말 100 mg은, 상기 혼합 용매 1 ml 내지 5 ml에 용해되는 것일 수 있고, 더욱 바람직하게는, 상기 혼합 용매 1 ml 내지 3 ml에 용해되는 것일 수 있다.
- [0065] 만일, 상기 주석-셀레나이드 분말을 기준으로 한 혼합 용매의 부피가 상기 범위 미만일 경우, 상기 주석-셀레나이드 분말이 혼합 용매 내 충분히 용해되지 않을 수 있고, 상기 범위를 초과할 경우, 불필요한 용매의 사용으로 인해 이어지는 정제, 건조 과정에서 잔존하는 용매의 제거 공정이 추가적으로 요구될 수 있다.
- [0067] 일 실시형태에 따르면, 상기 혼합 용매 중, 상기 아민계 용매 : 상기 티올계 용매의 부피비는, 1 : 1 내지 1 : 30인 것일 수 있다.
- [0068] 바람직하게는, 상기 혼합 용매 중, 상기 아민계 용매 : 상기 티올계 용매의 부피비는, 1 : 1 내지 1 : 20인 것일 수 있고, 더욱 바람직하게는, 1 : 1 내지 1 : 10인 것일 수 있다.
- [0069] 만일, 상기 혼합 용매 중, 상기 아민계 용매 : 상기 티올계 용매의 부피비가 상기 범위를 벗어날 경우, 주석-셀레나이드 전구체의 합성이 용이하지 않을 수 있다.
- [0070] 일 실시형태에 따르면, 상기 아민계 용매는, 알킬아민(alkylamine), 알킬디아민(alkyldiamine) 또는 이 둘;을 포함하고, 상기 티올계 용매는, 알킬티올(alkylthiol), 알킬디티올(alkyldithiol) 또는 이 둘;을 포함하는 것일 수 있다.
- [0071] 일례로, 상기 아민계 용매는, 에틸렌디아민(ethylenediamine)을 포함할 수 있고, 상기 티올계 용매는, 에탄디티올(ethanedithiol)을 포함하는 것일 수 있다.
- [0073] 이어지는 단계는, 상기 주석-셀레나이드 혼합 용액에 반응매를 첨가하여 주석-셀레나이드 전구체를 침전시키는 단계;이다.
- [0074] 상기 주석-셀레나이드 전구체를 침전시키는 단계는, 주석-셀레나이드 혼합 용액 내에 반응매를 첨가하여 주석-셀레나이드 전구체를 합성 및 침전시키는 단계로, 주석-셀레나이드 전구체 용액을 정제하는 단계이다.
- [0075] 상기 정제 과정을 통해, 추후 열처리 공정에서 주석-셀레나이드 전구체와 불순물 또는 용매의 티올기와와의 부반응을 억제하여, 매끄럽고 균일한 박막을 형성할 수 있다.
- [0076] 특히, 상기 정제 과정을 거친 주석-셀레나이드 전구체 용액을 사용할 경우, cm 단위의 범위 내에서도 균일성이 높은 박막을 형성할 수 있다.
- [0077] 상기 정제 과정이 진행되지 않은 주석-셀레나이드 전구체 용액을 사용하여 박막을 형성할 경우, 박막의 연속성이 저하될 수 있고, 박막에 다수의 편홀 및 공극이 형성된 미립자가 형성됨에 따라 전기적 물성이 저하되는 문제점이 발생한다.

- [0079] 일 실시형태에 따르면, 상기 반응매는, 아세토니트릴(Acetonitrile), 이소프로필 알코올(IPA) 및 톨루엔(Toluene)으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 이상을 포함하는 것일 수 있고, 바람직하게는 아세토니트릴(acetonitrile)을 포함할 수 있다.
- [0080] 상기 반응매의 첨가를 통해 상기 주석-셀레나이드 혼합 용액 내 주석-셀레나이드 전구체가 합성 및 침전되고, 상기 침전된 주석-셀레나이드 전구체를 분리함으로써, 정제된 주석-셀레나이드 전구체를 획득할 수 있다.
- [0081] 일 실시형태에 따르면, 상기 반응매가 첨가된 상기 주석-셀레나이드 혼합 용액을 원심 분리함으로써, 주석-셀레나이드 전구체를 분리할 수 있다.
- [0082] 일례로, 10,000 rpm 내지 100,000 rpm에서 1 분 내지 10 분 동안 원심 분리하여 침전된 주석-셀레나이드 전구체를 분리할 수 있다.
- [0083] 일 실시형태에 따르면, 상기 주석-셀레나이드 전구체는, $\text{Sn}_2\text{Se}_6^{4-}$ ChaM(chalcogenidometallate) 및 $\text{Sn}_4\text{Se}_{10}^{4-}$ ChaM을 포함하는 것일 수 있고, 상기 $\text{Sn}_2\text{Se}_6^{4-}$ ChaM의 함량이 $\text{Sn}_4\text{Se}_{10}^{4-}$ ChaM의 함량보다 큰 것일 수 있다.
- [0085] 일 실시형태에 따르면, 상기 주석-셀레나이드 혼합 용액 : 상기 반응매의 부피비는, 1 : 10 내지 1 : 50인 것일 수 있다.
- [0086] 바람직하게는, 상기 주석-셀레나이드 혼합 용액 : 상기 반응매의 부피비는, 1 : 10 내지 1 : 40인 것일 수 있고, 더욱 바람직하게는, 상기 주석-셀레나이드 혼합 용액 : 상기 반응매의 부피비는, 1 : 20 내지 1 : 40인 것일 수 있다.
- [0087] 만일, 상기 주석-셀레나이드 혼합 용액에 대한 상기 반응매의 부피비가 상기 범위 미만일 경우, 주석-셀레나이드 전구체의 합성 및 침전이 충분히 발생하지 않을 수 있고, 상기 주석-셀레나이드 혼합 용액에 대한 상기 반응매의 부피비가 상기 범위를 초과할 경우, 침전된 주석-셀레나이드 전구체 분리에 불리하게 작용할 수 있다.
- [0089] 다음 단계는, 상기 침전된 주석-셀레나이드 전구체를 극성 용매에 용해하여, 주석-셀레나이드 전구체 용액을 제조하는 단계;이다.
- [0090] 상기 주석-셀레나이드 전구체 용액은, $\text{Sn}_2\text{Se}_6^{4-}$ ChaM(chalcogenidometallate), $\text{Sn}_4\text{Se}_{10}^{4-}$ ChaM 및 에틸렌디아민모늄($\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_3)_2^{2+}$)을 포함할 수 있고, 상기 $\text{Sn}_2\text{Se}_6^{4-}$ ChaM의 함량이 $\text{Sn}_4\text{Se}_{10}^{4-}$ ChaM의 함량보다 큰 것일 수 있다.
- [0091] 일 실시형태에 따르면, 상기 극성 용매는, 에틸렌디아민(ethylenediamine), N-메틸포름아마이드(N-methylformamide), 디메틸포름아마이드(dimethylformamide), 디메틸설폭사이드(dimethylsulfoxide) 및 에틸렌 글리콜(ethylene glycol), 글리세롤(glycerol)로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.
- [0092] 일 실시형태에 따르면, 상기 주석-셀레나이드 전구체 용액의 Sn : Se 원자비는 1 : 1 내지 1 : 2.6인 것일 수 있다.
- [0093] 상기 주석-셀레나이드 전구체 용액은, 주석-셀레나이드 열전 박막 형성을 위한 열전 잉크로 사용될 수 있다.
- [0095] 이어지는 단계는, 기판 상에, 상기 주석-셀레나이드 전구체 용액을 코팅하고, 1차 열처리하여 주석-셀레나이드 전구체 박막을 형성시키는 단계;이다.
- [0096] 일 실시형태에 따르면, 상기 기판은, 유리, 실리콘, 금속, 세라믹, 폴리에스테르나 폴리이미드와 같은 플라스틱 필름, 고무시트, 섬유, 목재, 종이로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.
- [0097] 일 실시형태에 따르면, 상기 기판은 수세 및 탈지 후 사용하거나 특별히 전처리를 하여 사용할 수 있고, 전처리 방법으로는 플라즈마, 이온빔, 코로나, 산화 또는 환원, 열, 예칭, 자외선(UV) 조사 및 바인더나 첨가제를 사용한 프라이머(primer) 처리 등이 있다.

- [0098] 일례로, 상기 기판은, 메탄올, 아세톤 및 이소프로판올을 사용하여 유기 잔류물을 제거하고 O_2 플라즈마 처리에 의해 세척된 것일 수 있다.
- [0100] 일 실시형태에 따르면, 상기 코팅은, 스핀 코팅, 스프레이 코팅, 바코팅, 롤 코팅, 딥코팅, 드롭 캐스팅 또는 스크린 코팅의 방법으로 수행되는 것일 수 있다.
- [0101] 일례로, 1,000 rpm 내지 10,000 rpm에서 10 초 내지 60 초 동안 스핀 코팅하는 방법으로 수행될 수 있다. 또 다른 일례로, 상기 기판을 50 °C 내지 100 °C의 핫 플레이트에 올린 뒤, 스프레인 건을 사용하여 스핀 코팅하는 방법으로 수행될 수 있다.
- [0103] 일 실시형태에 따르면, 상기 주석-셀레나이드 전구체 박막을 형성시키는 단계는, 상기 주석-셀레나이드 전구체 용액을 코팅하고, 건조한 후, 1차 열처리하는 것일 수 있다.
- [0104] 상기 주석-셀레나이드 전구체 박막을 건조하는 단계는, 잔류 용매를 완전히 증발시키기 위해 수행될 수 있고, 50 °C 내지 100 °C에서 1 분 내지 10 분 동안 수행될 수 있다.
- [0105] 상기 1차 열처리는, 어닐링을 포함할 수 있고, 100 °C 내지 1,000 °C의 온도에서 1 분 내지 30 분 동안 수행될 수 있다. 바람직하게는, 300 °C 내지 500 °C의 온도에서 1 분 내지 15 분 동안 수행될 수 있다.
- [0106] 상기 1차 열처리 과정을 통해, 상기 주석-셀레나이드 전구체 박막 내 Se의 분해 및 증발이 일어나고, 상기 주석-셀레나이드 전구체가 주석-디셀레나이드($SnSe_2$) 중간체로 전환될 수 있다.
- [0107] 상기 주석-셀레나이드 전구체 박막은 주석-디셀레나이드($SnSe_2$) 박막일 수 있다.
- [0109] 일 실시형태에 따르면, 상기 주석-셀레나이드 전구체 박막을 형성시키는 단계; 이후에, 상기 주석-셀레나이드 전구체 박막을 냉각하는 단계;를 더 포함하는 것일 수 있다.
- [0110] 상기 냉각은, 1 분 내지 30 분 동안 수행될 수 있고, 바람직하게는, 5 분 내지 15분 동안 수행될 수 있다.
- [0111] 일 실시형태에 따르면, 상기 주석-셀레나이드 전구체 박막을 냉각하는 단계; 이후에 상기 코팅 및 1차 열처리 과정을 반복 수행함으로써, 상기 주석-셀레나이드 전구체 박막의 두께를 조절할 수 있다.
- [0112] 일 실시형태에 따르면, 상기 1차 열처리로 상전이를 일으키는 것일 수 있고, 상기 상전이는 결정 구조의 변화를 의미할 수 있다.
- [0114] 다음 단계는, 상기 주석-셀레나이드 전구체 박막을 2차 열처리하는 단계;이다.
- [0115] 상기 2차 열처리 과정을 통해, 상기 주석-셀레나이드 전구체 박막 내 Se 증발이 일어나고, 상기 1차 열처리를 통해 형성된 주석-디셀레나이드 중간체가 주석-셀레나이드로 전환될 수 있다.
- [0116] 또는, 상기 2차 열처리 과정을 통해, 상기 주석-셀레나이드 전구체 박막 내 Se 증발이 일어나고, 상기 주석-셀레나이드 전구체가 주석-디셀레나이드 중간체를 거쳐 주석-셀레나이드로 전환될 수 있다.
- [0117] 상기 주석-디셀레나이드 중간체는 2D 층 구조를 갖는 금속 디칼코게나이드로, 결정학적 평면들 사이에 표면 자유 에너지의 상당한 차이로 인해, 에너지적으로 고도로 배향된 구조를 형성한다.
- [0118] 상기 형성된 주석-셀레나이드는, 주석-디셀레나이드 중간체의 높은 배향성을 유지하며 결정이 형성되기 때문에, 고도로 배향된 결정 구조를 가질 수 있다.
- [0119] 상기 결정은 판형 구조를 포함할 수 있고, 상기 형성된 주석-셀레나이드는 b-c 평면에서 측면 성장을 동반할 수 있다.

- [0121] 일 실시형태에 따르면, 상기 2차 열처리, 100 °C 내지 1,000 °C 온도에서 1 분 내지 30 분 동안 수행하는 것일 수 있다.
- [0122] 상기 2차 열처리는, 어닐링을 포함할 수 있고, 100 °C 내지 1,000 °C의 온도에서 1 분 내지 30 분 동안 수행될 수 있다. 바람직하게는, 300 °C 내지 500 °C의 온도에서 1 분 내지 30 분 동안 수행될 수 있다.
- [0124] 일 실시형태에 따르면, 상기 1차 열처리 또는 2차 열처리 과정에 있어서, 300 °C 내지 400 °C의 온도에서 주석-디셀레나이드 중간체가 형성될 수 있고, 400 °C 이상의 온도에서 주석-디셀레나이드 중간체가 주석-셀레나이드로 전환되는 것일 수 있다.
- [0125] 일 실시형태에 따르면, 상기 1차 열처리 또는 2차 열처리 과정에 있어서, 열처리 온도가 300 °C에서 400 °C로 증가 시, Sn 및 Se의 원자비가 1 : 1.6 내지 2 에서 1 : 0.5 내지 1로 변화되는 것일 수 있다.
- [0126] 일 실시형태에 따르면, 상기 2차 열처리로 상전이를 일으키는 것일 수 있고, 상기 상전이는 결정 구조의 변화를 의미할 수 있다.
- [0127] 일 실시형태에 따르면, 상기 1차 열처리는, 상기 2차 열처리와 비교하여 단시간 동안 수행되는 것일 수 있다.
- [0129] 일 실시형태에 따르면, 상기 모든 단계는, 불활성 분위기로 진행하는 것일 수 있다.
- [0130] 일례로, 상기 모든 단계는, 질소, 아르곤과 같은 불활성 기체 하에서 진행하는 것일 수 있고, 질소 충전 글로브 박스에서 수행될 수 있다.
- [0131] 일 실시형태에 따르면, 상기 2차 열처리 조건을 조절하여, 전하 운반자의 농도를 조절하는 것일 수 있다.
- [0132] 상기 2차 열처리 조건은, 열처리 시간을 포함할 수 있고, 열처리 시간이 증가함에 따라 Se 함량이 감소되고, 박막 내 홀 농도 및 홀 이동도가 감소할 수 있으며, 전기 전도도가 감소할 수 있다.
- [0133] 또한, 상기 열처리 시간이 증가함에 따라, 제백 계수는 증가할 수 있다.
- [0135] 일 실시형태에 따르면, 상기 주석-셀레나이드 전구체 박막을 형성시키는 단계; 및 상기 주석-셀레나이드 전구체 박막을 2 차 열처리하는 단계;는, 각각, 2회 이상 수행되는 것일 수 있다.
- [0136] 이를 통해, 최종적으로 형성된 주석-셀레나이드 박막의 두께 및 형태 조절이 가능하다.
- [0138] 본 발명의 다른 측면은, 상기 제조 방법에 의해 제조되고, 고배향성을 나타내는 것인, 주석-셀레나이드 박막을 제공한다.
- [0139] 상기 주석-셀레나이드 박막은 고도로 조직화되고, 가지런히 정렬된 결정 구조를 가질 수 있다.
- [0140] 일 실시형태에 따르면, 상기 주석-셀레나이드 박막은, 층상형 결정 구조를 포함하는 것일 수 있다.
- [0141] 일 실시형태에 따르면, 상기 주석-셀레나이드 박막은, 공공이나 균열이 없는 판형의 입자를 포함하는 것일 수 있다.
- [0142] 본 발명에 따른 주석-셀레나이드 박막은, 다결정 주석-셀레나이드 박막일 수 있으며, 종래 다결정 주석-셀레나이드 박막과 비교하여 10 배 이상의 전기적 특성이 향상된 효과를 갖는다.
- [0143] 일 실시형태에 따르면, 상기 박막의 역률(power factor)은, 200 °C 내지 250 °C에서 $4.27 \mu W/cmK^2$ 이상인 것일 수 있다.
- [0144] 상기 주석-셀레나이드 박막의 역률은, 단결정으로 성장시킨 주석-셀레나이드 박막의 동일 조건에서의 역률과 동등하거나 그 이상의 값을 가짐으로써, 단결정 수준 이상의 전기적 성능을 가질 수 있다.
- [0146] 본 발명의 또 다른 측면은, 상기 제조 방법에 의해 제조된 주석-셀레나이드 박막 또는 상기 주석-셀레나이드 박

막을 포함하는, 열전 소재를 제공한다.

[0147] 상기 열전 소재는, 단결정 수준 이상의 열전 성능을 확보한 다결정 주석-셀레나이드 박막을 포함함으로써, 우수한 기계적 물성 및 열전 성능을 가질 수 있다.

[0149] 이하, 실시예 및 비교예에 의하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다.

[0150] 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0152] <실시예>

[0153] 1. 주석-셀레나이드 전구체 용액의 제조

[0154] 분쇄된 주석-셀레나이드(SnSe) 분말 100 mg(99.999 %, Alfa Aesar)을 에탄디티올(≥ 98 %, Sigma Aldrich Chemical Co) 0.2 ml 및 에틸렌디아민(≥ 99.5 %, Sigma Aldrich Chemical Co) 2 ml가 혼합된 혼합 용매에 첨가하였다.

[0155] 50 °C에서 2.5 시간 동안 교반 한 후, 주석-셀레나이드 분말은 완전히 용해되어 담황색 용액이 되었다.

[0156] 합성된 주석-셀레나이드 전구체를 정제하기 위해, 아세트니트릴(≥ 99.8 %, Sigma Aldrich Chemical Co) 반응매를 30 : 1의 반응매 : 용매 부피비로 주석-셀레나이드 용액에 첨가하였다.

[0157] 이 혼합물을 13,400 rpm에서 5 분 동안 원심 분리하여 전구체를 침전시킨 다음, 2.2 ml의 다양한 용매, 예컨대 에틸렌디아민, N- 메틸포름아마이드(NMF, 99 %, Sigma Aldrich Chemical Co) 및 디메틸 설펍사이드(DMSO, > 99.9 %, Sigma Aldrich Chemical Co)에 용해시켰다.

[0158] 전체 합성 공정은 질소 충전 글로브 박스에서 수행되었다.

[0160] 2. 주석-셀레나이드 박막의 제조

[0161] 유리 기판 (10mm × 10mm)은 메탄올, 아세톤 및 이소프로판올을 사용하여 유기 잔류물을 제거하고 O₂ 플라즈마 처리에 의해 세척되었다.

[0162] 상기 제조된 주석-셀레나이드 전구체 용액 40 μ l를 2000 rpm에서 30 초 동안 스핀 코팅 진행하여 친수화된 유리 기판 상에 코팅하였다.

[0163] 코팅된 박막을 70 °C에서 5 분 이상 동안 건조시켜 잔류 에틸렌디아민을 완전히 증발시켰다. 이 박막을 미리 설정된 온도 400 °C로 핫 플레이트상에서 1 분 동안 어닐링하였다. 어닐링된 박막을 실온에서 10 분 동안 냉각시킨 다음, 동일한 증착 공정을 여러 번 반복하여 원하는 두께를 얻었다.

[0164] 최종 박막은 최종적으로 400 °C에서 적절한 시간 (1, 5, 9 및 13 분) 동안 어닐링되었다. 전체 공정은 질소 충전 글로브 박스에서 수행되었다.

[0166] 도 1은, 본 발명의 일 실시형태에 따른 주석-셀레나이드 박막의 제조 공정의 개략도이다.

[0167] 도 1을 참조하면, 본 발명에 따른 주석-셀레나이드 박막의 제조 공정은, 주석-셀레나이드 분말을 혼합 용매에 용해하여 주석-셀레나이드 혼합 용액을 제조하는 단계, 혼합 용액의 정제 공정을 통해 주석-셀레나이드 전구체 용액을 제조하는 단계, 제조된 주석-셀레나이드 전구체 용액을 기판상에 코팅하고 1차 열처리하여 박막을 형성시키는 단계, 1차 열처리된 박막을 2차 열처리하는 단계로 진행되는 것을 확인할 수 있다.

[0168] 일례로, 주석-셀레나이드 잉크 용액은, 주석-셀레나이드 분말을 혼합 용매(에틸렌디아민, 에탄디티올)에 용해시키고, 생성된 용액을 반응매(아세트니트릴)로 정제하여 침전물을 얻는 2 단계 공정에 의해 제조되며, 생성된 침전물을 유기 용매(에틸렌디아민)에 용해시켜 최종적인 주석-셀레나이드 잉크 용액(주석-셀레나이드 전구체 용액)을 얻는다.

[0169] 이 후, 제조된 주석-셀레나이드 잉크 용액을 유리 기판 상에 스핀 코팅하고, 생성된 필름을 400 °C에서 1 분 동

안 가열한 다음, 원하는 두께를 얻기 위해 코팅 공정을 반복한다. 마지막으로, 필름을 400 °C에서 적절한 시간 동안 어닐링하여 최종 박막이 제조된다.

[0171] 도 2는, 본 발명의 일 실시형태에 따라 제조된 주석-셀레나이드 박막의 사진이다.

[0172] 도 2를 참조하면, 제조된 박막이 거울 같은 반사를 보이는 것을 확인할 수 있으며, 이는 주석-셀레나이드 박막의 균일성이 높다는 것을 나타낸다.

[0173] 또한, 일반적으로 거울 반사는 매우 균일하고 매끄러운 필름에서 관찰됨을 고려해 볼 때, 본 발명에 따른 주석-셀레나이드 박막은 cm규모에서도 균일함을 나타낼 수 있음을 알 수 있다.

[0175] <실험예 1> 주석-셀레나이드 박막의 고배향성 결정 특성 평가

[0176] 상기 실시예에서 제조된 주석-셀레나이드 박막의 결정 특성을 평가하기 위해, 주사전자현미경(SEM) 분석, X-선 회절(XRD) 분석 및 X선 극점 분석을 수행하였다.

[0177] 주사전자현미경 분석 시 10 Kv에서 전계 효과 SEM(Nova-NanoSEM230, FEI and S-4800 Hitach high-Technologies)을 사용하였고, X-선 회절(XRD) 분석 시 특성 파장이 1.5418 Å 인 Cu Kα X-선 공급원과 함께 D/MAX2500V/PC(Rigaku)를 사용하여 XRD 패턴을 수집하였다. 극점도는 X 선 회절 계를 사용하여 40 kV의 가속 전압 및 30mA의 전류에서 측정되었다. (Bruker Orientation Distribution Function (ODF)는 MATLAB의 실험 극점 그림 및 MTEX 도구 상자를 사용하여 계산되었다.

[0179] 도 3은, 본 발명의 일 실시형태에 따라 제조된 주석-셀레나이드 박막의 전체 커버리지(scale bar : 5 μm) 및 단면(scale bar : 500 nm)의 SEM 사진이다.

[0180] 도 4는, 본 발명의 일 실시형태에 따라 제조된 주석-셀레나이드 박막의 XRD 분석 결과이다.

[0181] 도 5는, 본 발명의 일 실시형태에 따라 제조된 주석-셀레나이드 박막의 X 선 극점 분석 결과이다.

[0183] 도 3의 삽입된 단면 사진을 참조하면, 주석-셀레나이드 박막은 4회 코팅 시, 85 nm의 균일한 두께를 나타내는 것을 확인할 수 있다.

[0184] 도 4를 참조하면, 주석-셀레나이드 박막의 XRD 패턴은 a-축의 (200), (400) 및 (800) 피크를 명확하게 나타내며, 고도로 배향된 텍스처를 나타냄을 확인할 수 있다. 수직선은 사방 정계 주석-셀레나이드 기준(JCPDS 32-1382)의 패턴을 나타낸다.

[0185] 도 5를 참조하면, 주석-셀레나이드 박막에서 (400) 평면의 극도를 확인할 수 있는데, 스트립의 색상은 랜덤 분포의 배수로 극 밀도를 나타내며, 중앙의 높은 강도는 박막에서의 텍스처링을 명확하게 보여준다.

[0186] 즉, 박막의 법선 방향이 결정 방향과 거의 평행한 강한 텍스처 현상을 보임을 알 수 있다.

[0188] <실험예 2> 주석-셀레나이드 전구체의 확인

[0189] 정제 과정 이후 형성된 주석-셀레나이드 전구체를 확인하기 위하여, 정제 전후, 즉, 반응매 첨가 전 용액과 반응매 첨가 후 침전된 전구체를 용매에 용해한 용액의 성분을 UV-흡수 분광법 및 라만 분광법을 통해 분석하였다.

[0190] UV-흡수 분광법 분석 시 UV-2600(시마즈 (Shimadzu))을 사용하여 흡수 스펙트럼을 수집하였고, 라만 분광법 (Alpha300R, WITec 및 DXR, Thermo Fisher Scientific)을 수행하여 분자 구조를 분석하였다.

[0192] 도 6은, 본 발명의 일 실시형태에 따라, 정제 공정 전후 용액의 UV 흡수 스펙트럼 결과이다.

- [0193] 도 6을 참조하면, 350 nm에서 뚜렷한 피크가 나타나는 것을 확인할 수 있는데, 이는 $\text{Sn}_2\text{Se}_6^{4-}$ ChAM(chalcogenidometallate)의 보고된 흡수밴드와 일치하며, 이로부터 $\text{Sn}_2\text{Se}_6^{4-}$ 전구체가 형성되었음을 알 수 있다.
- [0194] 도 7은, 본 발명의 일 실시형태에 따라, 정제 공정 전후 용액의 라만 스펙트럼 결과이다.
- [0195] 도 7을 참조하면, 정제 전 용액에서는 넓고 식별할 수 없는 피크가 관찰되지만, 정제 후, 몇 가지 명확한 피크가 191 및 257 cm^{-1} 및 180 cm^{-1} 에서 나타나는 것을 확인할 수 있으며, 이는 보고된 $\text{Sn}_2\text{Se}_6^{4-}$ 및 $\text{Sn}_4\text{Se}_{10}^{4-}$ ChAM(chalcogenidometallate)의 진동 모드와 일치하는 것이다. 분홍색, 주황색 및 청록색 곡선은 라만 스펙트럼의 디컨볼루션을 나타낸다.
- [0196] 이를 통해, 제조된 주석-셀레나이드 전구체 용액 내에는, $\text{Sn}_2\text{Se}_6^{4-}$ 및 $\text{Sn}_4\text{Se}_{10}^{4-}$ 가 주석-셀레나이드 전구체로 존재하는 것을 알 수 있다.
- [0198] <실험예 3> 열처리 온도에 따른 주석-셀레나이드 박막의 조성 및 구조 변화 관측
- [0199] 실시예에 따라 제조된 주석-셀레나이드 박막의 열처리 과정에서 온도에 따라 발생하는 박막의 조성 및 구조 변화를 XRD 분석, SEM 분석 및 EDS 분석을 통해 확인하였다. EDS 분석 시 Nova-NanoSEM230을 사용하였다.
- [0200] 도 8은, 본 발명 일 실시형태에 따라 제조된 주석-셀레나이드 박막의 열처리 시 온도에 따른 XRD 패턴 분석 결과이다.
- [0201] 도 8을 참조하면, 가열 시 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 에서는 XRD 패턴에서 주석-디셀레나이드의 피크 (001)만이 관찰되나 더 높은 온도에서 이들 피크는 점진적으로 사라졌으며, 주석-셀레나이드의 (h00) 피크는 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 독점적으로 검출되는 것을 확인할 수 있다.
- [0202] 도 9는, 본 발명 일 실시형태에 따라 제조된 주석-셀레나이드 박막의 열처리 시, (a) $300\text{ }^\circ\text{C}$, (b) $350\text{ }^\circ\text{C}$ 및 (c) $400\text{ }^\circ\text{C}$ 온도에서 박막의 SEM 이미지이다(scale bar : $5\text{ }\mu\text{m}$).
- [0203] 도 9를 참조하면, 가열 시 주석-디셀레나이드에서 주석-셀레나이드로 전환하는 동안 점진적인 미세 구조 변화가 나타나는 것을 확인할 수 있다.
- [0204] 도 10은, 본 발명 일 실시형태에 따라 제조된 주석-셀레나이드 박막의 열처리시 온도에 따른 EDS 스펙트럼 결과이다.
- [0205] 도 10을 참조하면, 가열 시 박막의 EDS 스펙트럼은 nomalized Sn 함량과 비교하여 Se 함량이 감소하는 것을 알 수 있다.
- [0207] <실험예 4> 열처리 시간에 따른 주석-셀레나이드 박막의 조성 및 구조 변화 관측
- [0208] 실시예에 따라 제조된 주석-셀레나이드 박막의 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 열처리 시간에 따라 발생하는 박막의 조성 및 구조 변화를 XRD 분석 및 XPS 분석을 통해 확인하였으며, 홀 도핑 효과는 실온에서 주석-셀레나이드 박막에 대한 홀 효과 측정에 의해 조사되었다.
- [0209] 실온에서의 홀 효과 측정은 홀 측정 시스템 (HMS-5300, ECOPIA)에 의해 수행되었고, 이동성은 반데르파우(Van der Pauw) 방법으로 측정된 전기 전도도에 의해 계산되었다.
- [0211] 도 11은, 본 발명 일 실시형태에 따라 제조된 주석-셀레나이드 박막의 열처리 시간에 따른 XRD 패턴 분석 결과이다.
- [0212] 도 11을 참조하면, a와 b의 세로선은 각각 사방 정계 주석-셀레나이드 (파란색, JCPDS 32-1382)와 6 각형 주석-디셀레나이드 위상 (빨간색, JCPDS 89-2939)을 나타내며, 열처리 시간에 관계없이 모든 박막은 주석-셀레나이드 상에 상응하는 XRD 패턴을 나타내는 것을 확인할 수 있다.

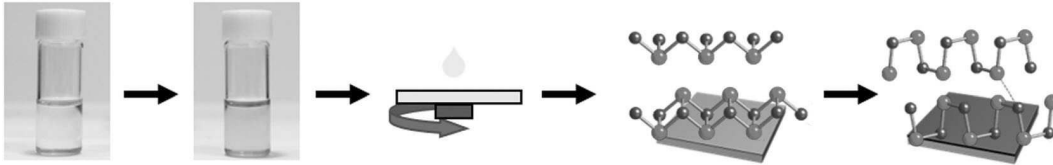
- [0213] 특히, 13° 내지 17° 범위의 2θ 에 대한 b 에서의 확대된 XRD 패턴은 400°C 에서 1 분 동안 어닐링된 박막에서의 잔류 주석-디셀레나이드 상을 나타냈다.
- [0215] 도 12는, 본 발명 일 실시형태에 따라 제조된 주석-셀레나이드 박막의 열처리 시간에 따른 XPS 분석 결과이다.
- [0216] 도 12를 참조하면, Sn의 $3d_{5/2}$ 및 $3d_{3/2}$ 에 대한 영역에서 박막의 XPS 스펙트럼은 Sn(2+) 산화 상태로 식별되는 485.4 eV 및 493.8 eV (보라색 점선)에서 뚜렷한 피크를 나타내는 것을 확인할 수 있다. 1 분 열처리된 샘플에서 검출된 486.3 eV 및 494.7 eV (오렌지 점선)에서의 추가 피크는 Sn(4+) 산화 상태로 식별되었다.
- [0218] 도 13은, 본 발명 일 실시형태에 따라 제조된 주석-셀레나이드 박막의 열처리 시간에 따른 홀 이동성 및 홀 농도를 나타낸 그래프이다.
- [0219] 도 13을 참조하면, 홀 농도는 1 분 가열된 경우 $4.0 \times 10^{18}\text{ cm}^{-3}$ 에서 13 분 가열된 경우 $2.7 \times 10^{18}\text{ cm}^{-3}$ 으로 열처리 시간이 증가함에 따라 점차 감소하는 것을 확인할 수 있다.
- [0220] 또한, 이들 홀 농도는 단결정 주석-셀레나이드 보다 높으며, 2.1의 피크 ZT 값을 나타내는 스파크 플라즈마 소결된 다결정의 Sn_{1-x}Se 의 보고된 값과 유사하여, 주석-셀레나이드 박막의 홀 도핑 효과를 확인할 수 있다.
- [0222] <실험예 5> 주석-셀레나이드 박막의 열전 특성 평가
- [0223] 실시예에 따라 제조된 주석-셀레나이드 막의 온도에 따른 열전 특성을 평가하기 위해, 벌크/박막 열전 측정 시스템 (LSR3, Linseis Inc.)을 사용하여 두 지점 사이의 온도 차이를 $2 - 6^{\circ}\text{C}$ 로 적용하여 측정하였다. 측정하는 동안 필름의 산화를 방지하기 위해, 측정은 H_2/Ar 분위기 하에서 수행되었다.
- [0225] 도 14는, 400°C 에서 1, 5, 9 및 13 분 동안 어닐링된 주석-셀레나이드 박막의 전기 전도도를 나타내는 그래프이다.
- [0226] 도 14를 참조하면, 박막의 전기 전도도는 650K 이하의 온도에서 음의 온도 의존성을 나타냈으며, Pnma 공간 그룹의 주석-셀레나이드 단결정에서 관찰된 것과 일치하게 고온 영역에서 반도체적 거동으로 변화하였다. 즉, 열처리와 홀 농도 및 홀 이동성의 관계로 인해, 열처리 시간이 증가함에 따라 전기 전도도가 감소하는 것을 확인하였다.
- [0227] 또한, 750 K 에서 1 분 가열된 박막에서 $7.6 \times 10^3\text{ Scm}^{-1}$ 의 최고 전기 전도도가 달성된 것을 확인할 수 있다. 이 값은 주석-셀레나이드 단결정 및 다결정에 대해 보고된 값과 유사하거나 훨씬 높은 것이다.
- [0229] 도 15는, 400°C 에서 1, 5, 9 및 13 분 동안 어닐링된 주석-셀레나이드 박막의 제백 계수를 나타내는 그래프이다.
- [0230] 도 15를 참조하면, 박막의 제백 계수는 실온에서 200 내지 $300\text{ }\mu\text{VK}^{-1}$ 이었지만, 제백 계수는 담체 농도에 반비례하기 때문에 열처리 시간에 따라 증가하는 것을 확인할 수 있다.
- [0231] 1 분 및 5 분 처리된 박막은 온도가 증가함에 따라 제백 계수의 현저한 감소를 나타냈는데, 이러한 온도 의존성은 잔류 주석-디셀레나이드 상에 기인할 수 있다.
- [0232] 전형적으로, 2D 주석-디셀레나이드 결정은 n-형 반도체 특성을 나타내는 것으로 보고되는데, 여기서 열 여기된 소수성 캐리어 농도는 고온에서 증가될 수 있고 현재 p- 타입 주석-셀레나이드 박막에서 제백 계수를 상당히 억제한다. 한편, 9 분 및 13 분 처리된 박막은 전형적인 주석-셀레나이드 단결정 및 다결정과 유사한 거동을 보임을 알 수 있다.

[0234] 도 16은, 400 ° C에서 1, 5, 9 및 13 분 동안 어닐링된 주석-셀레나이드 박막의 역률을 나타내는 그래프이다.

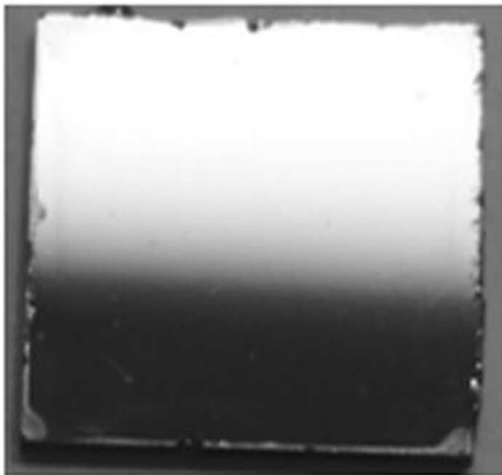
[0235] 도 16을 참조하면, 550 K에서 9 분 가열된 박막에서 $4.27 \mu\text{W cm}^{-1} \text{K}^{-2}$ 의 가장 높은 역률이 관측되었음을 확인할 수 있으며, 이는 최근까지 보고된 주석-셀레나이드 박막과 비교하여 적어도 수십 배 높은 값에 해당한다.

도면

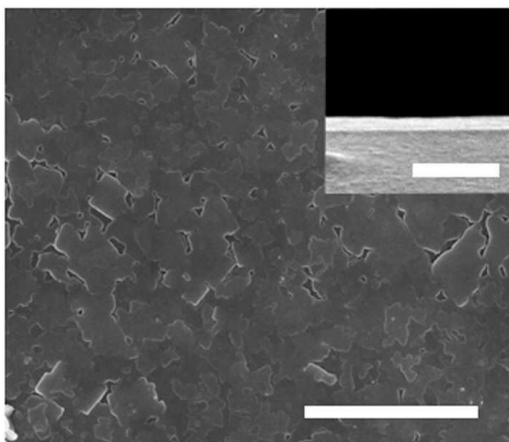
도면1



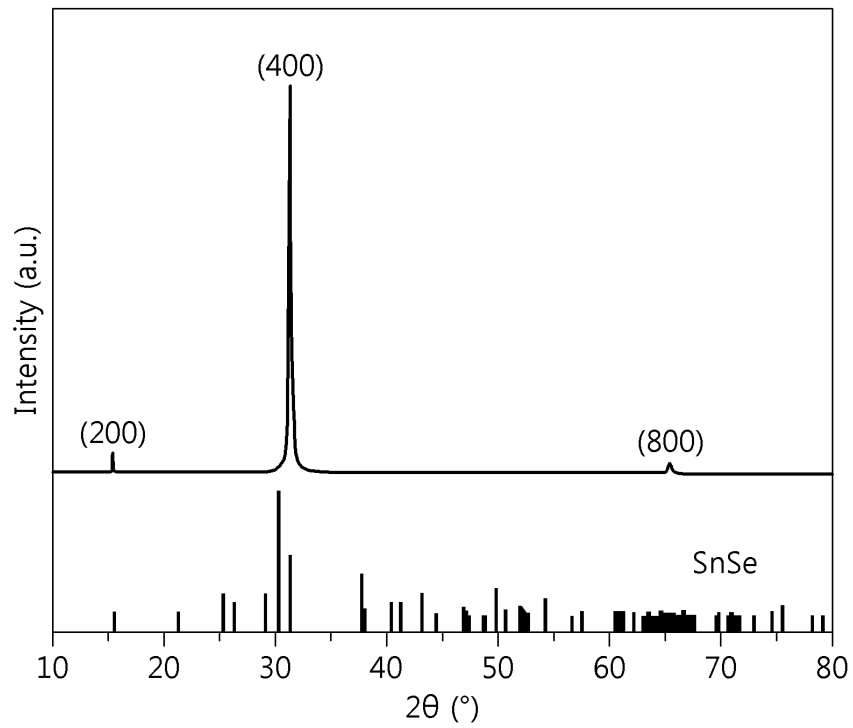
도면2



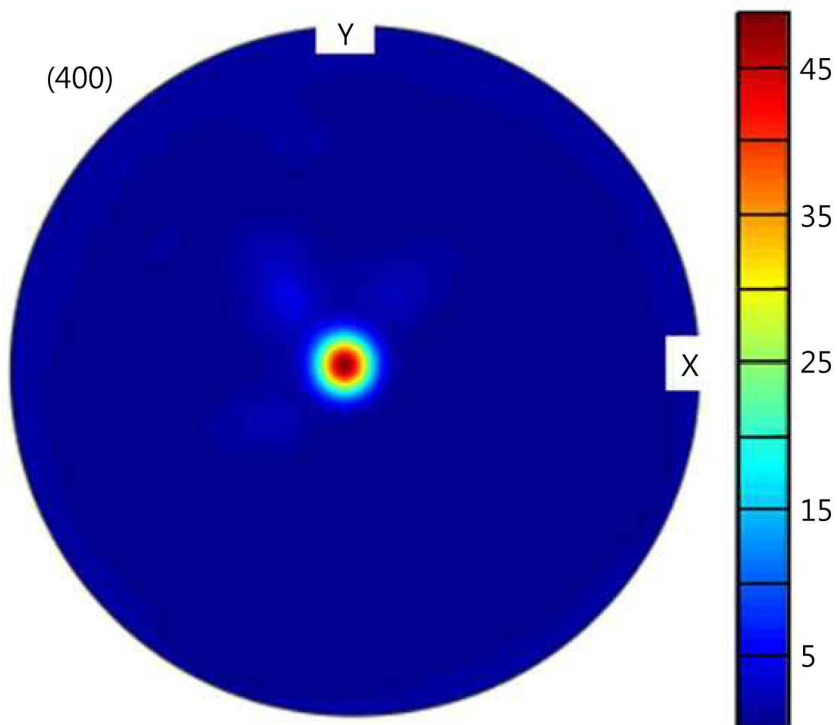
도면3



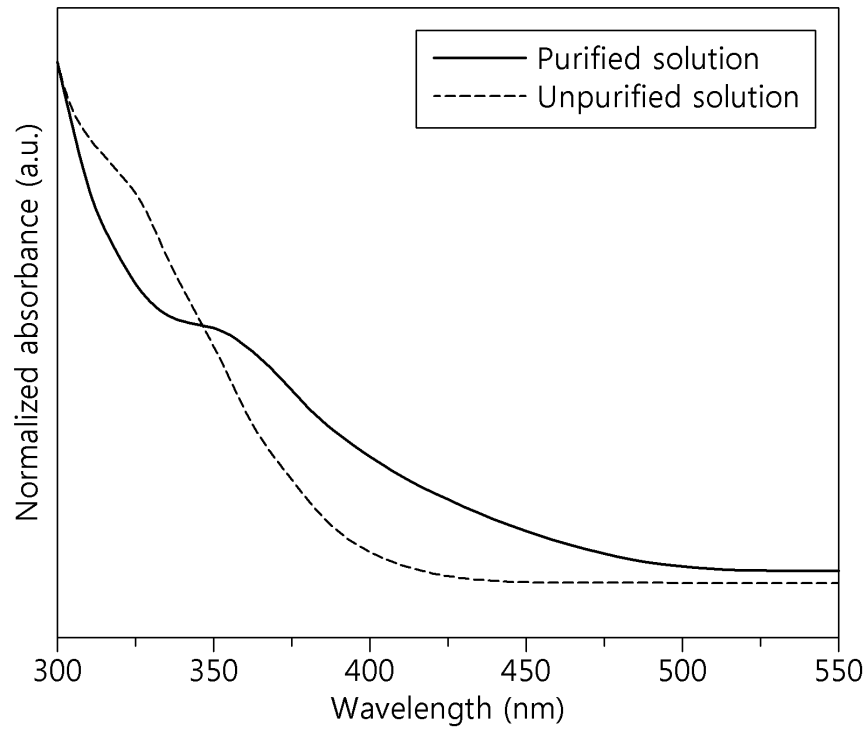
도면4



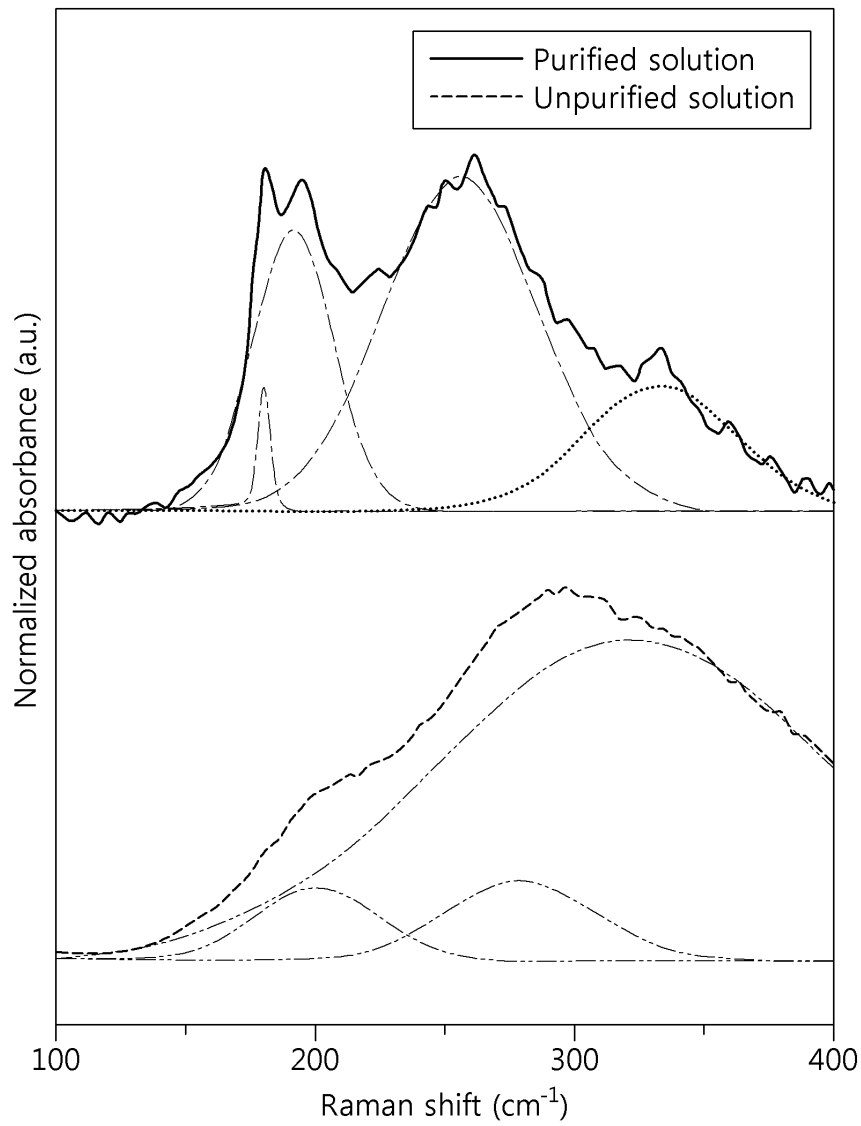
도면5



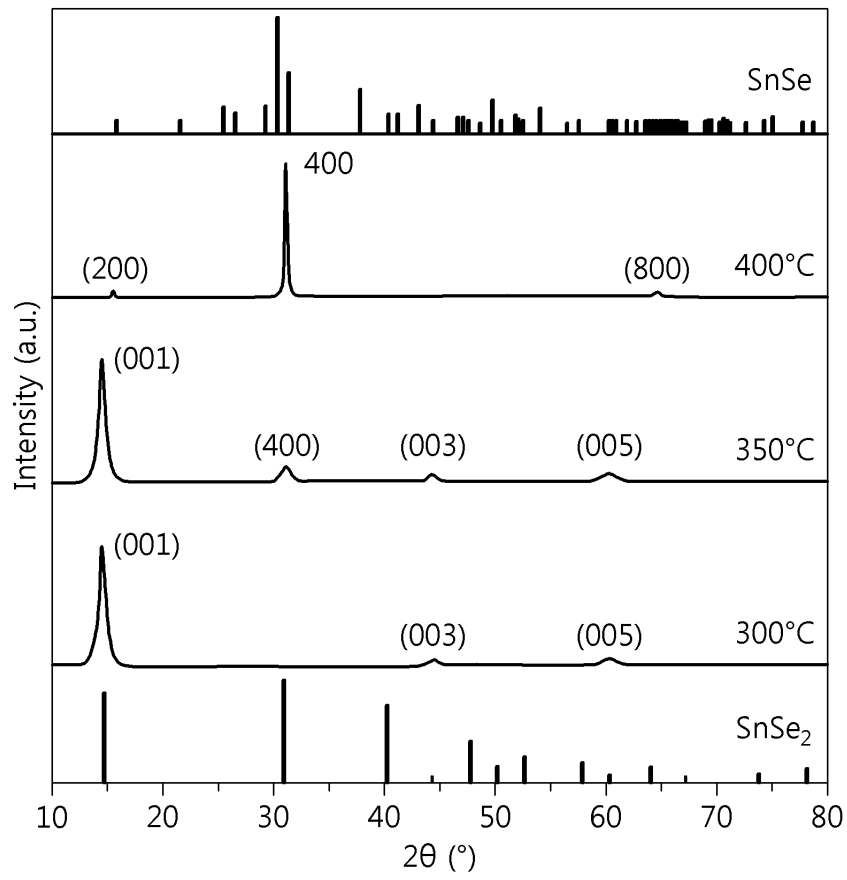
도면6



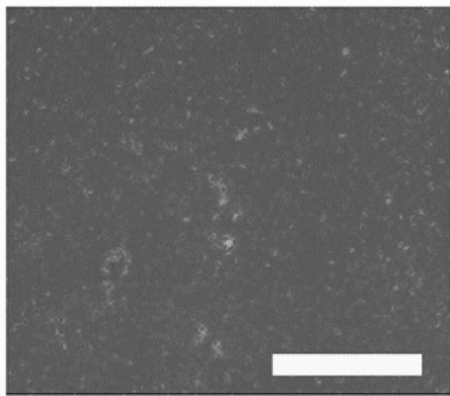
도면7



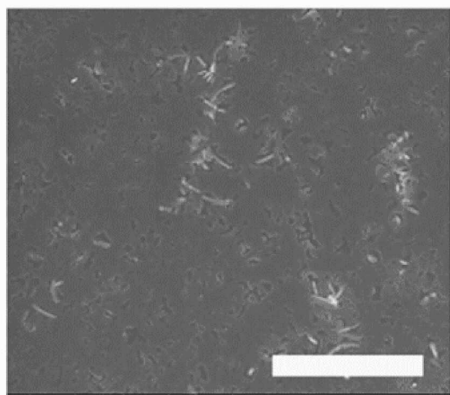
도면8



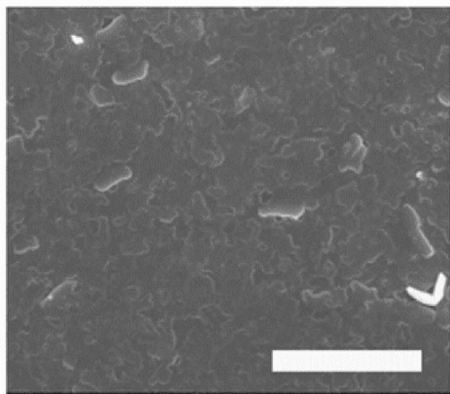
도면9



(a)

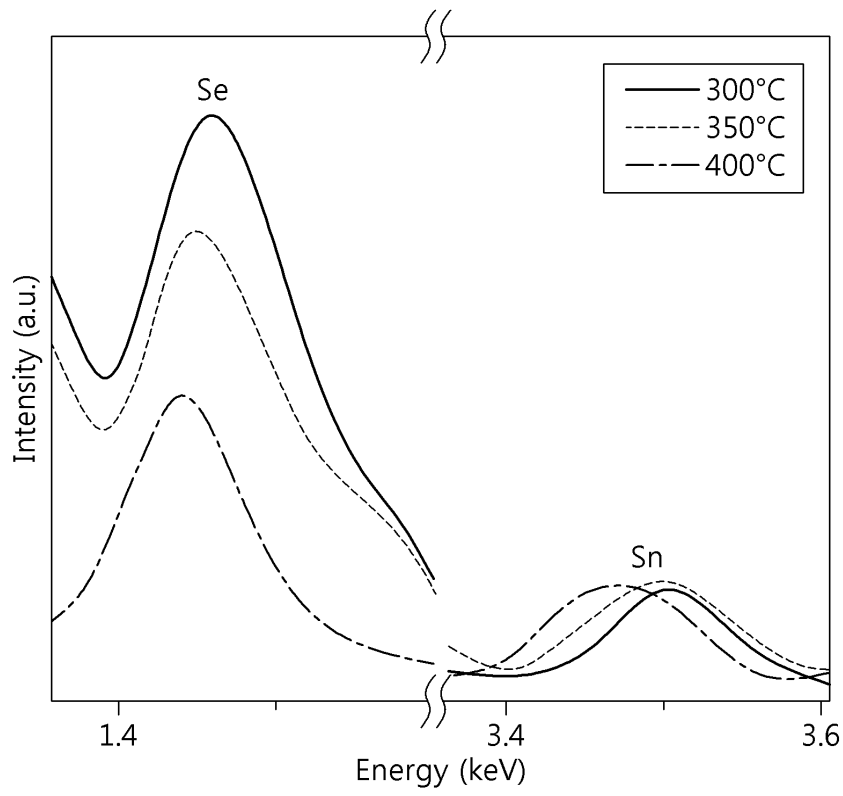


(b)

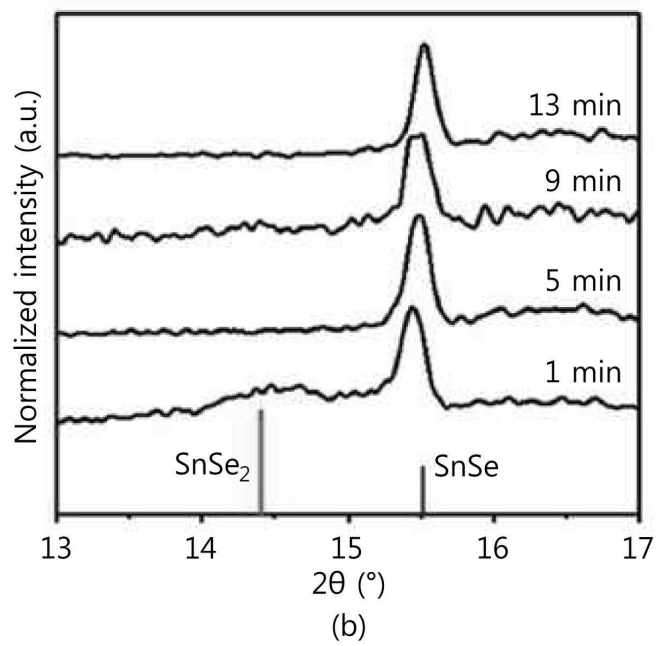
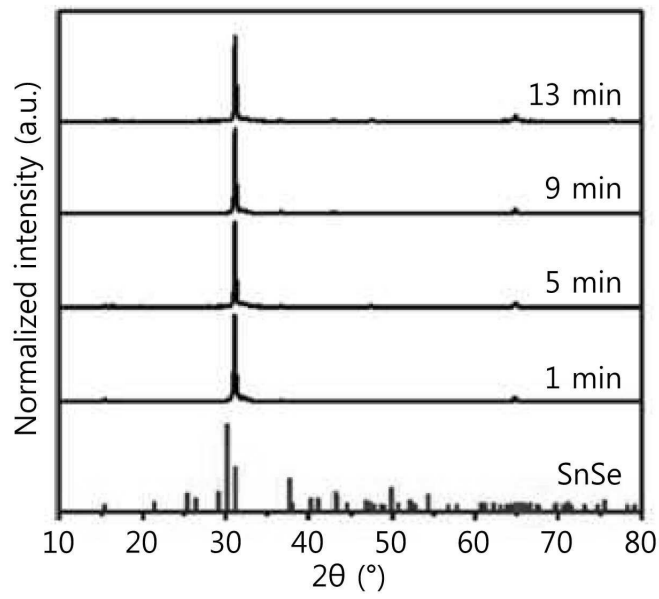


(c)

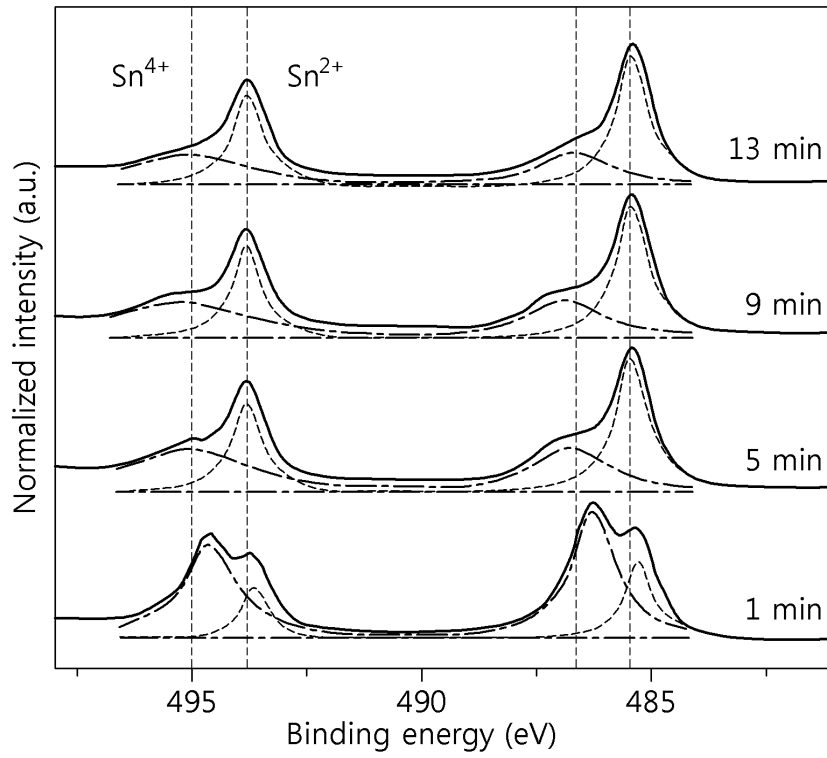
도면10



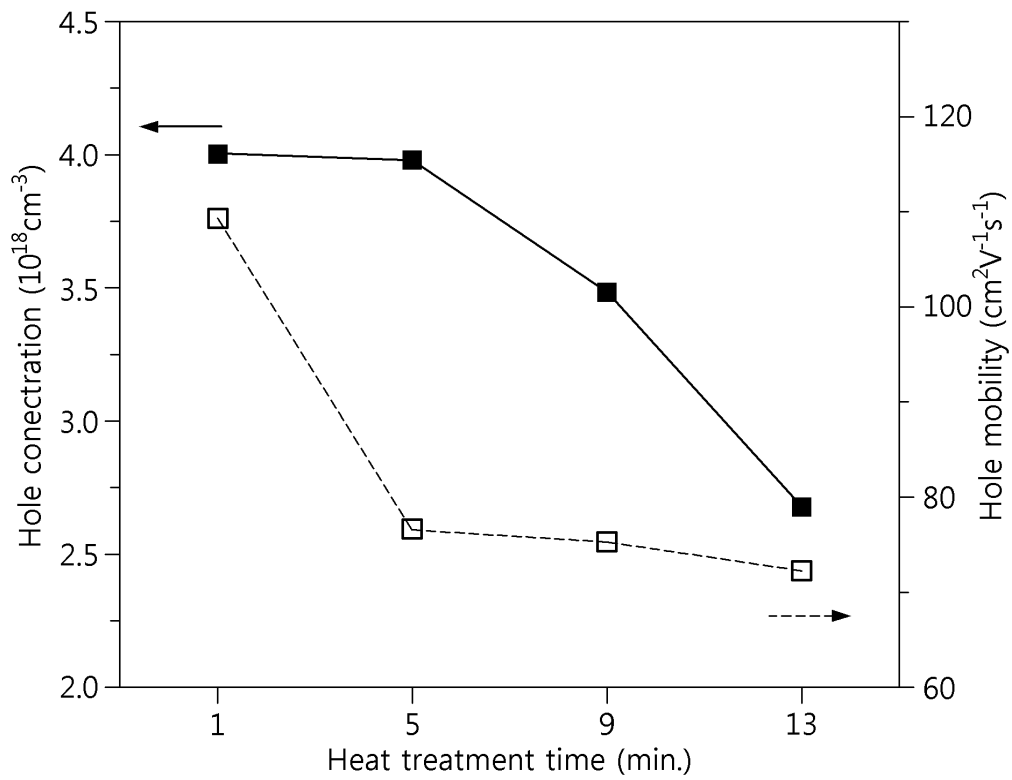
도면11



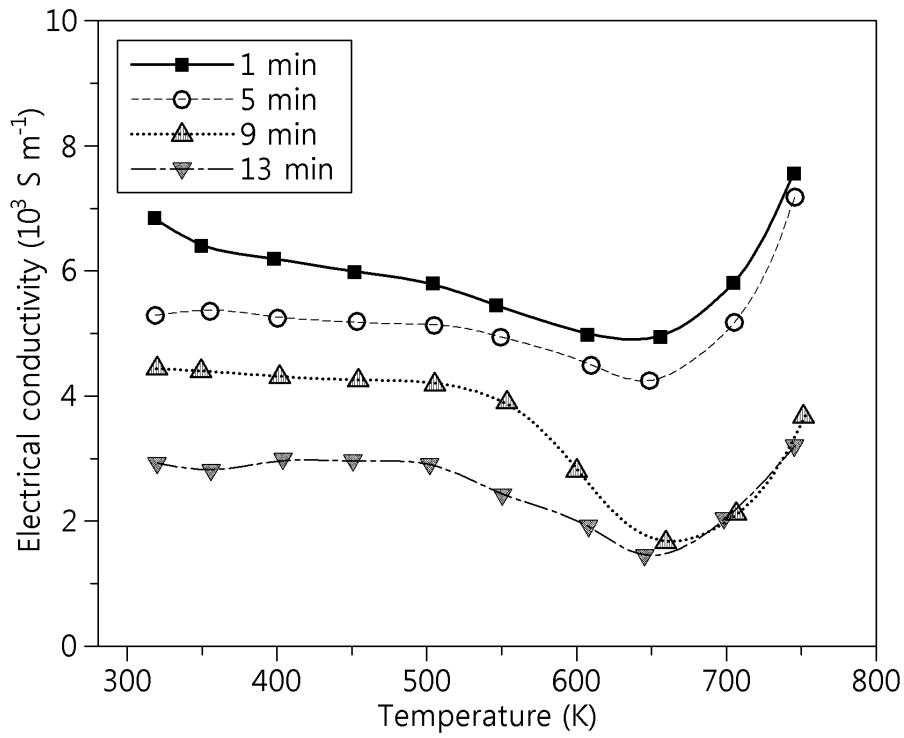
도면12



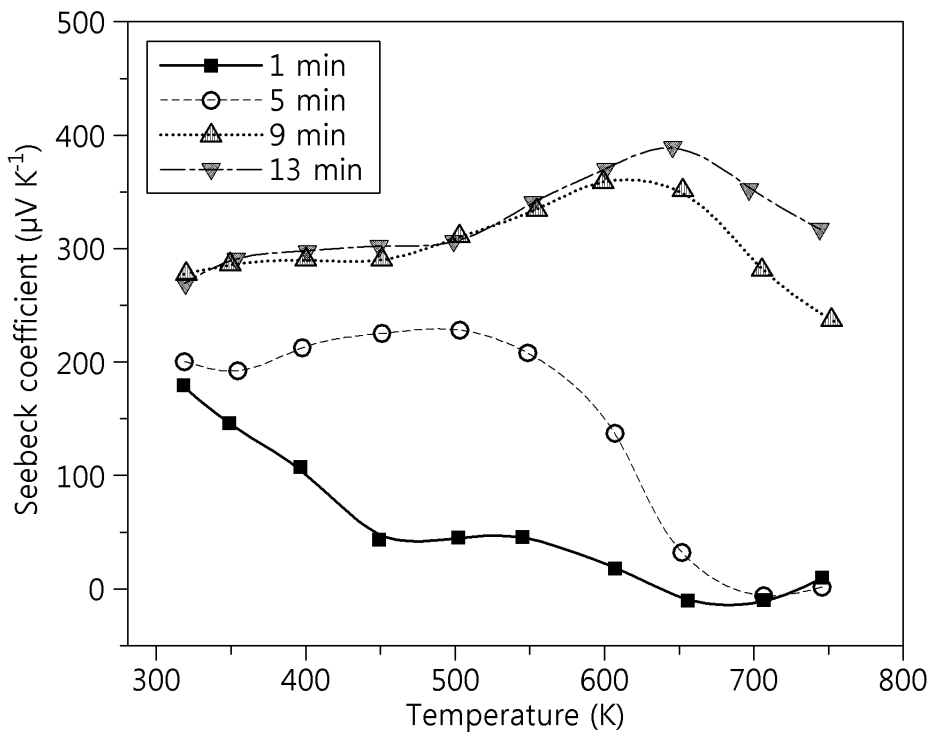
도면13



도면14



도면15



도면16

