



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년07월30일

(11) 등록번호 10-2690300

(24) 등록일자 2024년07월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C30B 23/06 (2006.01) C01B 19/00 (2006.01)

C30B 23/02 (2006.01) C30B 29/46 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C30B 23/066 (2020.05)

C01B 19/007 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2023-0180659

(22) 출원일자 2023년12월13일

심사청구일자 2023년12월13일

(56) 선행기술조사문헌

KR101638121 B1*

JP2021169663 A

KR101682307 B1

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

울산과학기술원

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

(72) 발명자

권순용

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

송승욱

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

장소라

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

(74) 대리인

전용준

전체 청구항 수 : 총 17 항

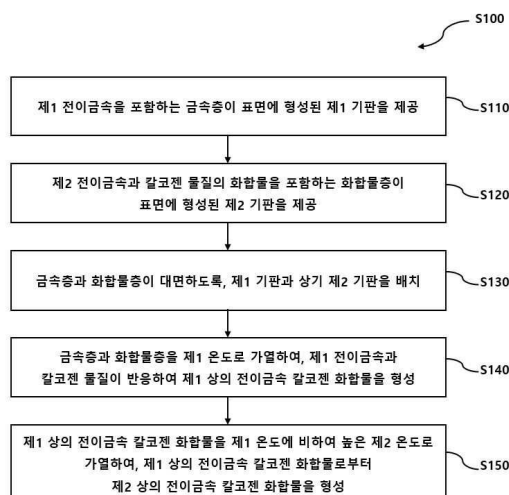
심사관 : 오규환

(54) 발명의 명칭 전이금속 칼코젠 화합물 및 그 제조방법

(57) 요약

본 발명은, 우수한 결정성을 가지는 반도체성 전이금속 칼코젠 화합물의 제조방법을 제공한다. 본 발명의 일실시예에 따른 전이금속 칼코젠 화합물의 제조방법은, 제1 전이금속을 포함하는 금속층이 표면에 형성된 제1 기판을 제공하는 단계; 제2 전이금속과 칼코젠 물질의 화합물을 포함하는 화합물층이 표면에 형성된 제2 기판을 제공하는 단계; 상기 금속층과 상기 화합물층이 대면하도록, 상기 제1 기판과 상기 제2 기판을 배치하는 단계; 상기 금속층과 상기 화합물층을 제1 온도로 가열하여, 상기 제1 전이금속과 상기 칼코젠 물질이 반응하여 제1 상의 전이금속 칼코젠 화합물을 형성하는 단계; 및 상기 제1 상의 전이금속 칼코젠 화합물을 제1 온도에 비하여 높은 제2 온도로 가열하여, 상기 제1 상의 전이금속 칼코젠 화합물로부터 제2 상의 전이금속 칼코젠 화합물을 형성하는 단계를 포함한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C30B 23/025 (2013.01)

C30B 29/46 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711184337
과제번호	2017M3A7B8065377
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	나노소재기술개발
연구과제명	초저전력 유연전자소자용 초미세 인터커넥트를 위한 일차원 전이금속 칼코젠 나노단
결정 합성연구	
기 여 율	3/4
과제수행기관명	울산과학기술원
연구기간	2023.01.01 ~ 2023.06.30
이 발명을 지원한 국가연구개발사업	
과제고유번호	1711189932
과제번호	2021R1A2C2094674
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(과기정통부)
연구과제명	이차원 전이금속 칼코젠 화합물의 원자 단위 물성 조절 기술 기반 대면적 기판상 시
냅스 소자 어레이 구현	
기 여 율	1/4
과제수행기관명	울산과학기술원
연구기간	2023.03.01 ~ 2024.02.29
공지예외적용 :	있음

명세서

청구범위

청구항 1

제1 전이금속을 포함하는 금속층이 표면에 형성된 제1 기판을 제공하는 단계;

제2 전이금속과 칼코젠 물질의 화합물을 포함하는 화합물층이 표면에 형성된 제2 기판을 제공하는 단계;

상기 금속층과 상기 화합물층이 대면하도록, 상기 제1 기판과 상기 제2 기판을 배치하는 단계;

상기 금속층과 상기 화합물층을 제1 온도로 가열하여, 상기 제1 전이금속과 상기 칼코젠 물질이 반응하여 제1 상의 전이금속 칼코젠 화합물을 형성하는 단계; 및

상기 제1 상의 전이금속 칼코젠 화합물을 제1 온도에 비하여 높은 제2 온도로 가열하여, 상기 제1 상의 전이금속 칼코젠 화합물로부터 제2 상의 전이금속 칼코젠 화합물을 형성하는 단계를 포함하는,

전이금속 칼코젠 화합물의 제조방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 제1 상의 전이금속 칼코젠 화합물은, 상기 화합물층으로부터 상기 칼코젠 물질이 기상화되어 상기 제1 전이금속과 반응하여 형성되는,

전이금속 칼코젠 화합물의 제조방법.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 제2 상의 전이금속 칼코젠 화합물은, 상기 화합물층으로부터 기상화된 상기 칼코젠 물질을 제공하여 상기 제1 상의 전이금속 칼코젠 화합물이 상변이되어 형성되는,

전이금속 칼코젠 화합물의 제조방법.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 제1 상의 전이금속 칼코젠 화합물은 1T 상(1T phase) 또는 1T' 상(1T' phase)으로 배열된 결정구조를 가지고,

상기 제2 상의 전이금속 칼코젠 화합물은 2H 상(2H phase)으로 배열된 결정구조를 가지는,

전이금속 칼코젠 화합물의 제조방법.

청구항 5

청구항 1에 있어서,

상기 제1 온도는 400℃ 내지 600℃ 미만 범위이고,

상기 제1 온도로 유지하는 시간은 1분 내지 60분 범위인,

전이금속 칼코젠 화합물의 제조방법.

청구항 6

청구항 1에 있어서,

상기 제2 온도는 600℃ 내지 750℃ 미만 범위이고,
상기 제2 온도로 유지하는 시간은 1분 내지 4 시간 범위인,
전이금속 칼코젠 화합물의 제조방법.

청구항 7

청구항 1에 있어서,
상기 제1 기판을 제공하는 단계는,
상기 제1 기판 상에 스퍼터링 또는 전자빔 증발법을 이용하여 제1 전이금속을 포함하는 금속층을 표면에 형성하여 이루어지는,
전이금속 칼코젠 화합물의 제조방법.

청구항 8

청구항 1에 있어서,
상기 제2 기판을 제공하는 단계는,
상기 제2 기판 상에 스퍼터링 또는 전자빔 증발법을 이용하여 제2 전이금속을 포함하는 예비 금속층을 표면에 형성하는 단계; 및
상기 예비 금속층에 칼코젠 물질을 제공하여 가열함에 따라 칼코제나이드화되어 형성된 상기 제2 전이금속과 칼코젠 물질의 화합물층을 표면에 형성하는 단계를 포함하는,
전이금속 칼코젠 화합물의 제조방법.

청구항 9

청구항 2에 있어서,
상기 기상화된 칼코젠 물질은, 캐리어 가스에 의하여 상기 제1 전이금속에 이송되는,
전이금속 칼코젠 화합물의 제조방법.

청구항 10

청구항 1에 있어서,
상기 제1 전이금속은, 몰리브덴(Mo), 텅스텐(W), 티타늄(Ti), 바나듐(V), 크롬(Cr), 코발트(Co), 니켈(Ni), 구리(Cu), 아연(Zn), 이트륨(Y), 지르코늄(Zr), 니오븀(Nb), 테크네튬(Tc), 루테튬(Ru), 로듐(Rh), 팔라듐(Pd), 은(Ag), 및 카드뮴(Cd) 중 적어도 어느 하나를 포함하는,
전이금속 칼코젠 화합물의 제조방법.

청구항 11

청구항 1에 있어서,
상기 제2 전이금속은, 스칸듐(Sc), 티타늄(Ti), 바나듐(V), 크롬(Cr), 망간(Mn), 철(Fe), 코발트(Co), 니켈(Ni), 구리(Cu), 아연(Zn), 이트륨(Y), 지르코늄(Zr), 니오븀(Nb), 몰리브덴(Mo), 테크네튬(Tc), 루테튬(Ru), 로듐(Rh), 팔라듐(Pd), 은(Ag), 및 카드뮴(Cd) 중 적어도 어느 하나를 포함하는,
전이금속 칼코젠 화합물의 제조방법.

청구항 12

청구항 1에 있어서,
상기 칼코젠 물질은, 황(S), 셀레늄(Se) 및 텔루륨(Te) 중 적어도 어느 하나를 포함하는,

전이금속 칼코젠 화합물의 제조방법.

청구항 13

청구항 1에 있어서,

상기 제2 전이금속은, 상기 칼코젠 물질과 공정 합금을 형성하는 물질을 포함하는,

전이금속 칼코젠 화합물의 제조방법.

청구항 14

청구항 1에 있어서,

상기 화합물은, 니켈-텔루륨 공정합금을 포함하는,

전이금속 칼코젠 화합물의 제조방법.

청구항 15

청구항 1에 있어서,

상기 제1 상의 전이금속 칼코젠 화합물은 $1T'$ MoTe₂를 포함하고,

상기 제2 상의 전이금속 칼코젠 화합물은 $2H$ MoTe₂를 포함하는,

전이금속 칼코젠 화합물의 제조방법.

청구항 16

청구항 1에 있어서,

상기 제1 기판, 상기 제2 기판 또는 이들 모두는, 실리콘 상에 실리콘 절연층이 형성되어 구성되거나, 육각형 질화붕소(h-BN) 또는 운모(mica)를 포함하여 구성되거나, 또는 층상형 기판으로 구성된,

전이금속 칼코젠 화합물의 제조방법.

청구항 17

제1 전이 금속을 포함하는 금속층이 표면에 형성된 제1 기판을 제공하는 단계;

제2 전이 금속과 칼코젠 물질의 화합물을 포함하는 화합물층이 표면에 형성된 제2 기판을 제공하는 단계;

상기 금속층과 상기 화합물층이 대면하도록, 상기 제1 기판과 상기 제2 기판을 배치하는 단계; 및

상기 금속층과 상기 화합물층을 제1 온도로 가열하여, 상기 제1 전이 금속과 상기 칼코젠 물질이 반응하여 제1 상의 전이금속 디칼코게나이드를 형성하는 단계를 포함하고,

상기 제1 상의 전이금속 디칼코게나이드는, 상기 화합물층으로부터 상기 칼코젠 물질이 기상화되어 상기 제1 전이 금속과 반응하여 형성되는,

전이금속 칼코젠 화합물의 제조방법.

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 전이금속 칼코젠 화합물 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 전이금속 칼코젠 화합물(transition metal chalcogen compound)는 차세대 반도체 재료 중 하나로, 저전력 전기 장치, 열전 재료, 디스플레이 장치, 수소 생산, 광전지 등의 많은 분야에 다양하게 이용되고 있다. 전이금속 칼코젠 화합물은, 전이금속 소스와 칼코젠 소스를 스퍼터링을 이용하여 유리 기판과 같은 베이스 기판 상에 얇게 증착시킨 후 진공 상태에서 열처리함으로써 제조하고 있다. 그러나 이러한 방법으로 제조된 전이금속 칼코젠 화합물의 결정성이 낮고 제조된 박막의 표면이 고르지 못한 문제점이 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0003] (특허문헌 0001) 한국공개특허공보 제10-2013-0103913호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 본 발명의 기술적 사상이 이루고자 하는 기술적 과제는 우수한 결정성을 가지는 대면적 반도체성 전이금속 칼코젠 화합물의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0005] 그러나 이러한 과제는 예시적인 것으로, 본 발명의 기술적 사상은 이에 한정되는 것은 아니다.

과제의 해결 수단

[0006] 상기 기술적 과제를 달성하기 위한 본 발명의 기술적 사상에 따른 전이금속 칼코젠 화합물의 제조방법은, 제1 전이금속을 포함하는 금속층이 표면에 형성된 제1 기판을 제공하는 단계; 제2 전이금속과 칼코젠 물질의 화합물을 포함하는 화합물층이 표면에 형성된 제2 기판을 제공하는 단계; 상기 금속층과 상기 화합물층이 대면하도록, 상기 제1 기판과 상기 제2 기판을 배치하는 단계; 상기 금속층과 상기 화합물층을 제1 온도로 가열하여, 상기 제1 전이금속과 상기 칼코젠 물질이 반응하여 제1 상의 전이금속 칼코젠 화합물을 형성하는 단계; 및 상기 제1 상의 전이금속 칼코젠 화합물을 제1 온도에 비하여 높은 제2 온도로 가열하여, 상기 제1 상의 전이금속 칼코젠 화합물로부터 제2 상의 전이금속 칼코젠 화합물을 형성하는 단계를 포함한다.

[0007] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 제1 상의 전이금속 칼코젠 화합물은, 상기 화합물층으로부터 상기 칼코젠 물질이 기상화되어 상기 제1 전이금속과 반응하여 형성될 수 있다.

[0008] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 제2 상의 전이금속 칼코젠 화합물은, 상기 화합물층으로부터 기상화된 상기 칼코젠 물질을 제공하여 상기 제1 상의 전이금속 칼코젠 화합물이 상변이되어 형성될 수 있다.

[0009] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 제1 상의 전이금속 칼코젠 화합물은 1T 상(1T phase) 또는 1T' 상(1T' phase)으로 배열된 결정구조를 가지고, 상기 제2 상의 전이금속 칼코젠 화합물은 2H 상(2H phase)으로 배열된 결정구조를 가질 수 있다.

[0010] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 제1 온도는 400℃ 내지 600℃ 미만 범위이고, 상기 제1 온도로 유지하는 시간은 1분 내지 60분 범위일 수 있다.

[0011] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 제2 온도는 600℃ 내지 750℃ 미만 범위이고, 상기 제2 온도로 유지하는 시간은 1분 내지 4 시간 범위일 수 있다.

[0012] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 제1 기판을 제공하는 단계는, 상기 제1 기판 상에 스퍼터링 또는 전자빔 증발법을 이용하여 제1 전이금속을 포함하는 금속층을 표면에 형성하여 이루어질 수 있다.

- [0013] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 제2 기판을 제공하는 단계는, 상기 제2 기판 상에 스퍼터링 또는 전자빔 증발법을 이용하여 제2 전이금속을 포함하는 예비 금속층을 표면에 형성하는 단계; 및 상기 예비 금속층에 칼코젠 물질을 제공하여 가열함에 따라 칼코게나이드화되어 형성된 상기 제2 전이금속과 칼코젠 물질의 화합물층을 표면에 형성하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0014] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 기상화된 칼코젠 물질은, 캐리어 가스에 의하여 상기 제1 전이금속에 이송될 수 있다.
- [0015] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 제1 전이금속은, 몰리브덴(Mo), 텅스텐(W), 티타늄(Ti), 바나듐(V), 크롬(Cr), 코발트(Co), 니켈(Ni), 구리(Cu), 아연(Zn), 이트륨(Y), 지르코늄(Zr), 니오븀(Nb), 테크네튬(Tc), 루테튬(Ru), 로듐(Rh), 팔라듐(Pd), 은(Ag), 및 카드뮴(Cd) 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0016] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 제2 전이금속은, 스칸듐(Sc), 티타늄(Ti), 바나듐(V), 크롬(Cr), 망간(Mn), 철(Fe), 코발트(Co), 니켈(Ni), 구리(Cu), 아연(Zn), 이트륨(Y), 지르코늄(Zr), 니오븀(Nb), 몰리브덴(Mo), 테크네튬(Tc), 루테튬(Ru), 로듐(Rh), 팔라듐(Pd), 은(Ag), 및 카드뮴(Cd) 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0017] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 칼코젠 물질은, 황(S), 셀레늄(Se) 및 텔루륨(Te) 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0018] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 제2 전이금속은, 상기 칼코젠 물질과 공정 합금을 형성하는 물질을 포함할 수 있다.
- [0019] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 화합물은, 니켈-텔루륨 공정합금을 포함할 수 있다.
- [0020] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 제1 상의 전이금속 칼코젠 화합물은 1T' MoTe₂를 포함하고, 상기 제2 상의 전이금속 칼코젠 화합물은 2H MoTe₂를 포함할 수 있다.
- [0021] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 제1 기판, 상기 제2 기판 또는 이들 모두는, 실리콘 상에 실리콘 절연층이 형성되어 구성되거나, 육각형 질화붕소(h-BN) 또는 운모(mica)를 포함하여 구성되거나, 또는 층상형 기판으로 구성될 수 있다.
- [0022] 본 발명의 다른 측면에 따른 전이금속 디칼코게나이드의 제조방법은, 제1 전이 금속을 포함하는 금속층이 표면에 형성된 제1 기판을 제공하는 단계; 제2 전이 금속과 칼코젠 물질의 화합물을 포함하는 화합물층이 표면에 형성된 제2 기판을 제공하는 단계; 상기 금속층과 상기 화합물층이 대면하도록, 상기 제1 기판과 상기 제2 기판을 배치하는 단계; 및 상기 금속층과 상기 화합물층을 제1 온도로 가열하여, 상기 제1 전이 금속과 상기 칼코젠 물질이 반응하여 제1 상의 전이금속 디칼코게나이드를 형성하는 단계를 포함하고, 상기 제1 상의 전이금속 디칼코게나이드는, 상기 화합물층으로부터 상기 칼코젠 물질이 기상화되어 상기 제1 전이 금속과 반응하여 형성될 수 있다.
- [0023] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 전이금속 칼코젠 화합물의 제조방법에 의하여 제조된 전이금속 칼코젠 화합물을 제공한다.
- [0024] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 전이금속 칼코젠 화합물은, 1T 상(1T phase) 또는 1T' 상(1T' phase)으로 배열된 결정구조를 가지거나 또는 2H 상(2H phase)으로 배열된 결정구조를 가질 수 있다.
- [0025] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 전이금속 칼코젠 화합물은, 1T' MoTe₂를 포함하거나, 또는 2H MoTe₂를 포함할 수 있다.

발명의 효과

- [0026] 본 발명의 기술적 사상에 따른 전이금속 칼코젠 화합물의 제조방법에 의하면, 전이금속과 칼코젠 물질을 각각 고상으로 형성하고, 이를 가열하여 칼코젠 물질을 기상화하여 상기 전기 금속과 반응시켜 제1 상의 전이금속 칼코젠 화합물을 형성한 후에, 더 높은 온도로 가열하여 상기 제1 상의 전이금속 칼코젠 화합물을 변환시켜 우수한 결정 품질을 가지는 제2 상의 전이금속 칼코젠 화합물을 대면적으로 형성할 수 있다.
- [0027] 상술한 본 발명의 효과들은 예시적으로 기재되었고, 이러한 효과들에 의해 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

도면의 간단한 설명

[0028]

- 도 1은 본 발명의 일실시예에 따른 전이금속 칼코젠 화합물의 제조방법을 나타내는 흐름도이다.
- 도 2은 본 발명의 일실시예에 따른 도 1의 전이금속 칼코젠 화합물의 제조방법을 나타내는 개략도이다.
- 도 3 및 도 4는 본 발명의 일실시예에 따른 전이금속 칼코젠 화합물의 제조방법을 이용하여 형성한 MoTe_2 를 나타내는 광학현미경 사진들이다.
- 도 5는 본 발명의 일실시예에 따른 전이금속 칼코젠 화합물의 제조방법을 이용하여 형성한 MoTe_2 의 다형체 상태도이다.
- 도 6은 본 발명의 일실시예에 따른 전이금속 칼코젠 화합물의 제조방법을 이용하여 4인치 웨이퍼 규모로 형성한 MoTe_2 를 나타내는 광학현미경 사진이다.
- 도 7은 본 발명의 일실시예에 따른 전이금속 칼코젠 화합물의 제조방법을 이용하여 형성한 MoTe_2 의 두께 및 표면 조도를 나타내는 그래프이다.
- 도 8은 본 발명의 일실시예에 따른 전이금속 칼코젠 화합물의 제조방법을 이용하여 형성한 MoTe_2 의 라만 스펙트럼을 나타내는 그래프이다.
- 도 9는 본 발명의 일실시예에 따른 전이금속 칼코젠 화합물의 제조방법을 이용하여 형성한 MoTe_2 의 X-선 광전자 분광 스펙트럼을 나타내는 그래프이다.
- 도 10은 본 발명의 일실시예에 따른 전이금속 칼코젠 화합물의 제조방법을 이용하여 형성한 $1\text{T}'$ MoTe_2 상 및 2H MoTe_2 상의 밴드 구조를 나타내는 모식도이다.
- 도 11은 본 발명의 일실시예에 따른 전이금속 칼코젠 화합물의 제조방법을 이용하여 형성한 $1\text{T}'$ MoTe_2 상 및 2H MoTe_2 상의 굴절률과 소멸 계수를 나타내는 그래프이다.
- 도 12는 본 발명의 일실시예에 따른 전이금속 칼코젠 화합물의 제조방법을 이용하여 형성한 2H MoTe_2 상의 흡수 계수를 나타내는 그래프이다.
- 도 13은 본 발명의 일실시예에 따른 전이금속 칼코젠 화합물의 제조방법을 이용하여 형성한 MoTe_2 상의 미세조직을 나타내는 사진들이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0029]

이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예를 상세히 설명하기로 한다. 본 발명의 실시예들은 당해 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 본 발명의 기술적 사상을 더욱 완전하게 설명하기 위하여 제공되는 것이며, 하기 실시예는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 기술적 사상의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다. 오히려, 이들 실시예는 본 개시를 더욱 충실하고 완전하게 하고, 당업자에게 본 발명의 기술적 사상을 완전하게 전달하기 위하여 제공되는 것이다. 본 명세서에서 동일한 부호는 시종 동일한 요소를 의미한다. 나아가, 도면에서의 다양한 요소와 영역은 개략적으로 그려진 것이다. 따라서, 본 발명의 기술적 사상은 첨부한 도면에 그려진 상대적인 크기나 간격에 의해 제한되지 않는다.

[0030]

2차원 반데르발스 반도체 등과 같은 새로운 트랜지스터 나노물질에 대한 방대한 연구가 진행되고 있다. 그러나 대부분의 2차원 반도체는 n형이거나 양극성이며, 단극성 p형 2차원 반도체가 부족한 상황은 낮은 비트당 전력 지연을 가지는 에너지 효율적 회로를 위한 씨모스(CMOS) 인버터를 2차원 전자기기에 광범위하게 사용되는 것을 제한하게 된다. 550 °C 이하의 저온에서 직접 성장하거나, 원하는 기판 상에 쉽게 전사될 수 있고, 높은 전기적 성능을 가지는 2차원 반도체에 대한 연구는 씨모스 후공정(back-end-of-line, BEOL)의 호환 공정을 목표로 하는 소자 제작에 있어 중요하다. 전이금속 칼코젠 화합물(transition metal dichalcogenide, TMD) 중 2차원 2H 상(phase) 몰리브덴 디텔루라이드(molybdenum ditelluride, MoTe_2)는 가전자 밴드 최대값(E_{VBM})을 4.9 eV 내지 5.1 eV 범위로 가장 낮은 값을 가지므로, 다른 전이금속 칼코젠 화합물과 비교하면, 억제된 전자 이동도를 가지는 단극성 p형 반도체의 제조가 가능하다. 따라서, 신뢰성있고, 스케일업이 가능한 수 개의 층을 가지는 고품질

p형 2H-MoTe₂의 제조방법의 개발은 전공정과 후공정을 위한 차세대 2차원 전자기기를 가능하게 할 수 있다.

[0031] 그러나, 화학기상증착(CVD) 성장법을 이용한 웨이퍼 규모의 100% 커버리지를 가지는 단결정 2H-MoTe₂ 다형체의 형성은 아직 이루어지지 않고 있다. 이는 2H-MoTe₂가 좁은 성장 윈도우 내에서만 형성되고, 성장 중에 제어되지 않은 Te 플럭스(낮은 평형 증기압)는, 분자량당 약 35 meV 수준의 작은 자유 에너지 차이로 인하여, 금속성 1T' 구조와 반도체성 2H 구조 사이의 다형체 제어를 방해하기 때문이다. 산소 관련 불순물들, Te 공공들 및 결정립 계들과 2H-MoTe₂의 표면에 걸친 화학기상증착에 의해 생성된 부분 1T' 잔류 생성물들은 전자 장치의 면저항을 증가시키고 부적절한 기능을 야기하며, 이에 따라 전기적 특성들의 열화를 초래할 수 있다. 최근에는 고체-고체 상 전이 또는 2차원 씨드 성장 방법을 사용하여, 2H-MoTe₂를 합성하기 위한 선구적인 연구가 수행된 바 있다. 그러나 이러한 방법의 실용적인 응용은 분말 기반의 수평 CVD 사용이나 AlO_x 패시베이션층을 요구하는 등의 제한 점이 있으며, 균일하고 고품질의 2H-MoTe₂ 박막을 고속으로 대형으로 생산하기 어렵다. 또한, 이러한 방법을 사용하여 합성된 2H-MoTe₂의 전기 전도도는 제한된다. 예를 들어, 온 상태의 면전도도는 약 10 μ S 미만이고, 온-오프 전류 비율은 약 10⁴이다. 따라서, 새로운 성장 기술이 요구된다.

[0032] 전기적 컨택을 제조할 때, 2H-MoTe₂ 기반 이중접합에서 공공 결함, 유리층 및 합금과 같은 계면 결함의 형성은, Mo와 Te의 작은 전기음성도 차이로 인해 3차원 금속화 과정 중에 증가될 수 있고, 이에 따라 결함이 더 약해지게 된다. 이러한 결함은 페르미 준위(E_F)가 특정 에너지 준위에 고정시켜 새로운 계면 상태를 형성하므로, 다른 일함수를 가지는 금속을 선택하여 컨택 특성 또는 쇼트키 장벽 높이(SBH)를 효과적으로 조절할 수 없다. 이와 관련하여, 종래의 2H-MoTe₂ 전계효과 트랜지스터(FET)의 p형 이동도 성능은 주로 온/오프 전류 비율($I_{on}/I_{off} < 10^4$), 온 상태 전류($V_{ds} = -1$ V에서 $I_{on} < 1 \mu A/\mu m$), 그리고 전계효과 정공 이동도($\mu_h < 10 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$)에 의하여 제한되며, Pd 및 Pt와 같은 높은 일함수 3차원 금속 컨택 전극을 사용할 때도 제한된다. 대안적으로, 2차원 다형체성 금속 전극인 1T'-상 MoTe₂의 vdW 통합은 수직 2차원/2차원 금속 반도체 접합(MSJ)에서 매우 날카롭고 프리스틴(pristine) 계면을 제공할 수 있다. 그러나, 모든 2차원 장치에는 3차원 컨택 패드가 요구되지만, 2차원/2차원 금속 반도체 접합에서 2차원 반도체에 대하여 반대 위치인, 2차원 금속에 3차원 금속화의 영향에 대한 체계적인 연구가 수행되지 않았다. 모든 2차원 회로의 전자 부품으로서 2차원 금속을 사용하는 것이 더 많은 빈도로 나타나므로 매우 중요하다. 예를 들어, 그래핀, VSe₂, NbSe₂ 등이 해당 2차원 (반)금속 물질이며, WSe₂ 트랜지스터의 컨택 전극으로 사용될 수 있다. 그러나 3차원 금속으로 조정된 2차원 반금속의 일함수는 종종 간과된다. 또한, 대부분의 반테르발스 통합 2차원 금속은 기계적으로 박리되거나 CVD 성장된 불규칙한 플레이크를 사용하여 제작되었고, 이는 고수율 제조에는 실용적이지 않다. 또한, 성능 측정 항목이나 전계효과 트랜지스터 스위칭 극성에서의 중대한 차이는 1T'-MoTe₂를 사용한 다형체성 접합의 재현성에 대한 의문을 제기한다.

[0033] 도 1은 본 발명의 일실시예에 따른 전이금속 칼코젠 화합물의 제조방법을 나타내는 흐름도이다.

[0034] 도 2은 본 발명의 일실시예에 따른 도 1의 전이금속 칼코젠 화합물의 제조방법을 나타내는 개략도이다.

[0035] 도 1 및 도 2를 참조하면, 상기 전이금속 칼코젠 화합물의 제조방법(S100)은, 제1 전이금속을 포함하는 금속층(20)이 표면에 형성된 제1 기판(10)을 제공하는 단계(S110); 제2 전이금속과 칼코젠 물질의 화합물을 포함하는 화합물층(40)이 표면에 형성된 제2 기판(30)을 제공하는 단계(S120); 상기 금속층(20)과 상기 화합물층(40)이 대면하도록, 상기 제1 기판(10)과 상기 제2 기판(30)을 배치하는 단계(S130); 상기 금속층(20)과 상기 화합물층(40)을 제1 온도로 가열하여, 상기 제1 전이금속과 상기 칼코젠 물질이 반응하여 제1 상의 전이금속 칼코젠 화합물(50)을 형성하는 단계(S140); 및 상기 제1 상의 전이금속 칼코젠 화합물(50)을 제1 온도에 비하여 높은 제2 온도로 가열하여, 상기 제1 상의 전이금속 칼코젠 화합물로부터 제2 상의 전이금속 칼코젠 화합물(60)을 형성하는 단계(S150)를 포함한다.

[0036] 상기 제1 기판을 제공하는 단계(S110)는, 제1 전이금속을 포함하는 금속층이 표면에 형성된 제1 기판을 제공하여 이루어질 수 있다.

[0037] 상기 제2 기판을 제공하는 단계(S120)는, 제2 전이금속과 칼코젠 물질의 화합물을 포함하는 화합물층이 표면에 형성된 제2 기판을 제공하여 이루어질 수 있다.

[0038] 상기 제1 기판, 상기 제2 기판 또는 이들 모두는, 실리콘 상에 실리콘 절연층이 형성되어 구성될 수 있다. 상기

실리콘은 실리콘 웨이퍼일 수 있다. 상기 실리콘 절연층은 형성되는 상기 전이금속 칼코젠 화합물과 상기 실리콘의 반응을 방지하는 반응 방지막의 기능을 수행할 수 있다. 상기 실리콘 절연층은, 예를 들어 실리콘 산화물, 실리콘 질화물, 및 실리콘 산질화물 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 제1 기판, 상기 제2 기판 또는 이들 모두는, 실리콘 상에 실리콘 산화물층이 형성된 SiO_2/Si 의 구조를 가질 수 있다.

[0039] 또한, 상기 제1 기판, 상기 제2 기판 또는 이들 모두는, 육각형 질화붕소(h-BN) 또는 운모(mica)를 포함하여 구성될 수 있다. 또한, 상기 제1 기판, 상기 제2 기판 또는 이들 모두는 층상형 기판으로 구성될 수 있다.

[0040] 상기 제1 전이금속은, 예를 들어 몰리브덴(Mo), 텅스텐(W), 티타늄(Ti), 바나듐(V), 크롬(Cr), 코발트(Co), 니켈(Ni), 구리(Cu), 아연(Zn), 이트륨(Y), 지르코늄(Zr), 니오븀(Nb), 테크네튬(Tc), 루테튬(Ru), 로듐(Rh), 팔라듐(Pd), 은(Ag), 및 카드뮴(Cd) 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다. 그러나 이는 예시적이며, 상기 제1 전이금속은, 칼코젠 원소들과 층상형 구조를 형성할 수 있는 모든 전이금속 군을 포함할 수 있다.

[0041] 상기 제2 전이금속은, 예를 들어 스칸듐(Sc), 티타늄(Ti), 바나듐(V), 크롬(Cr), 망간(Mn), 철(Fe), 코발트(Co), 니켈(Ni), 구리(Cu), 아연(Zn), 이트륨(Y), 지르코늄(Zr), 니오븀(Nb), 몰리브덴(Mo), 테크네튬(Tc), 루테튬(Ru), 로듐(Rh), 팔라듐(Pd), 은(Ag), 및 카드뮴(Cd) 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다. 상기 제2 전이금속은 상기 칼코젠 물질과 공정(eutectic) 합금을 형성하는 물질을 포함할 수 있다.

[0042] 상기 칼코젠 물질은, 예를 들어 황(S), 셀레늄(Se) 및 텔루륨(Te) 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.

[0043] 예를 들어, 상기 제1 전이금속은 몰리브덴(Mo)을 포함하고, 상기 제2 전이금속은 니켈(Ni)을 포함하고, 상기 칼코젠 물질은 텔루륨(Te)을 포함하고, 상기 화합물은 니켈-텔루륨 공정합금(Ni_xTe_y)을 포함할 수 있다. 여기서, x와 y는 니켈의 산화수에 대응하여 변화되는 수로서, x와 y 간의 비율은 예를 들어 1 내지 10 범위의 수일 수 있다.

[0044] 상기 제1 기판을 제공하는 단계(S110)는, 상기 제1 기판 상에 스퍼터링 또는 전자빔 증발법을 이용하여 제1 전이금속을 포함하는 금속층을 표면에 형성하여 이루어질 수 있다.

[0045] 상기 제2 기판을 제공하는 단계(S120)는, 상기 제2 기판 상에 스퍼터링 또는 전자빔 증발법을 이용하여 제2 전이금속을 포함하는 예비 금속층을 표면에 형성하는 단계; 및 상기 예비 금속층에 칼코젠 물질을 제공하여 가열함에 따라 칼코제나이드화되어 형성된 상기 제2 전이금속과 칼코젠 물질의 화합물층을 표면에 형성하는 단계를 포함할 수 있다.

[0046] 상기 칼코제나이드화는, 예를 들어 400℃ 내지 600℃ 범위의 온도에서 1분 내지 60분 동안 수행될 수 있다.

[0047] 상기 제1 기판과 상기 제2 기판을 배치하는 단계(S130)는, 상기 금속층과 상기 화합물층이 대면하도록, 상기 제1 기판과 상기 제2 기판을 반응기 내에 배치하여 이루어질 수 있다.

[0048] 상기 금속층과 상기 화합물층은 서로 접촉하도록 대면하거나, 또는 기상화된 칼코젠 물질이 상기 금속층과 상기 화합물층의 외부로 빠져나가는 것을 최소화할 수 있는 간격을 가지고 배치될 수 있다. 이에 따라, 상기 기상화된 칼코젠 물질은 대부분 상기 금속층에 도달하여 상기 제1 전이금속과 반응할 수 있고, 반응 중에 칼코젠 부족 현상을 방지할 수 있다.

[0049] 상기 제1 상의 전이금속 칼코젠 화합물을 형성하는 단계(S140)는, 상기 금속층과 상기 화합물층을 제1 온도로 가열하여, 상기 제1 전이금속과 상기 칼코젠 물질이 반응하여 제1 상의 전이금속 칼코젠 화합물을 형성하여 이루어질 수 있다.

[0050] 상기 제1 상의 전이금속 칼코젠 화합물을 형성하는 단계(S140)에서, 상기 칼코젠 물질은 고상 상태, 액상 상태, 기상 상태, 또는 이들의 혼합 상태로 상기 금속층에 제공될 수 있다.

[0051] 상기 제2 상의 전이금속 칼코젠 화합물을 형성하는 단계(S150)는, 상기 제1 상의 전이금속 칼코젠 화합물을 제1 온도에 비하여 높은 제2 온도로 가열하여, 상기 제1 상의 전이금속 칼코젠 화합물로부터 제2 상의 전이금속 칼코젠 화합물을 형성하여 이루어질 수 있다.

[0052] 상기 제1 온도 및 상기 제2 온도로의 가열은 상기 반응기에 배치된 가열부에 의하여 이루어질 수 있다.

[0053] 상기 제1 온도는, 상기 제1 상의 전이금속 칼코젠 화합물이 형성되는 온도로서, 예를 들어 400℃ 내지 600℃ 미만 범위일 수 있다. 상기 제1 온도로 유지하는 시간은, 예를 들어 1분 내지 60분 범위일 수 있다.

[0054] 상기 제2 온도는, 상기 제1 상의 전이금속 칼코젠 화합물이 상변이되어 상기 제2 상의 전이금속 칼코젠 화합물

을 형성하는 온도로서, 예를 들어 600℃ 내지 750℃ 미만 범위일 수 있다. 상기 제2 온도로 유지하는 시간은, 예를 들어 1분 내지 4 시간 범위일 수 있다.

- [0055] 상기 화합물층은 상기 제1 온도로 가열됨에 따라, 상기 화합물층으로부터 상기 칼코젠 물질이 기상화될 수 있고, 상기 기상화된 칼코젠 물질이 상기 제1 전이금속과 반응하여 상기 제1 상의 전이금속 칼코젠 화합물을 형성할 수 있다.
- [0056] 상기 기상화된 칼코젠 물질은 캐리어 가스에 의하여 상기 제1 전이금속에 이송될 수 있다, 상기 캐리어 가스는 상기 기상화된 칼코젠 물질을 상기 제1 전이금속에 균일하게 전달되는 기능을 수행할 수 있다.
- [0057] 상기 캐리어 가스는, 불활성 가스로 구성되거나 또는 수소 함유 가스와 불활성 가스의 혼합 가스로 구성될 수 있다. 상기 수소 함유 가스는 칼코젠 물질과 반응하여 칼코젠화 수소 가스를 형성하므로, 칼코젠 물질의 효과적인 이송을 구현할 수 있다. 상기 수소 함유 가스는, 예를 들어 수소 가스 및 암모니아 가스, 또는 이들 모두를 포함할 수 있다. 상기 불활성 가스는, 예를 들어 질소 가스 및 아르곤 가스, 또는 이들 모두를 포함할 수 있다.
- [0058] 상기 혼합 가스에서, 상기 수소 함유 가스는, 예를 들어 50 sccm 내지 2,000 sccm 범위의 유동량으로 제공될 수 있고, 상기 불활성 가스는, 예를 들어 300 sccm 내지 7,000 sccm 범위의 유동량으로 제공될 수 있다. 상기 혼합 가스에서 상기 수소 함유 가스와 상기 불활성 가스의 비율은 부피비로 1:10 내지 10:1 범위일 수 있다.
- [0059] 이어서, 상기 제1 상의 전이금속 칼코젠 화합물을 상기 제2 온도로 가열하여, 상기 제1 상의 전이금속 칼코젠 화합물이 상변이되어 상기 제2 상의 전이금속 칼코젠 화합물을 형성할 수 있다.
- [0060] 또한, 상기 화합물층은 상기 제2 온도로 가열됨에 따라, 상기 화합물층으로부터 상기 칼코젠 물질이 기상화될 수 있고, 상기 기상화된 칼코젠 물질을 제공하여 상기 제1 상의 전이금속 칼코젠 화합물이 상변이되어 상기 제2 상의 전이금속 칼코젠 화합물을 형성할 수 있다.
- [0061] 상기 제1 상의 전이금속 칼코젠 화합물은 화학식 MX_2 로 나타내는 화합물로서 결정질 화합물일 수 있다. 여기에 서, M은 전이금속이고, X는 칼코젠이다. 또는, 상기 제1 상의 전이금속 칼코젠 화합물은 전이금속 원소 대비 칼코젠 원소의 비율이 5:1 내지 1:5의 비율을 갖는 전이금속 칼코젠 화합물을 포함할 수 있다. 상기 칼코젠 물질이 황(S) 또는 셀레늄(Se)인 경우에는, 상기 제1 상의 전이금속 칼코젠 화합물의 결정 구조는 1T 상(1T phase)일 수 있다. 상기 칼코젠 물질이 텔루륨(Te)인 경우에는, 상기 제1 상의 전이금속 칼코젠 화합물의 결정 구조는 1T' 상(1T' phase)일 수 있다. 상기 1T 상 또는 상기 1T' 상의 결정 구조는 열역학적으로 준안정상태로서, 상기 제1 상의 전이금속 칼코젠 화합물은 금속성의 특성을 강하게 나타낸다. 상기 제1 상의 전이금속 칼코젠 화합물은 반금속성(semi metal) 특성을 가질 수 있다.
- [0062] 또한, 상기 제2 상의 전이금속 칼코젠 화합물은 화학식 MX_2 로 나타내는 화합물로서 결정질 화합물일 수 있다. 여기에서, M은 전이금속이고, X는 칼코젠이다. 또는, 상기 제2 상의 전이금속 칼코젠 화합물은 전이금속 원소 대비 칼코젠 원소의 비율이 5:1 내지 1:5의 비율을 갖는 전이금속 칼코젠 화합물을 포함할 수 있다. 상기 제2 상의 전이금속 칼코젠 화합물은 2H 상(2H phase)으로 배열된 결정구조를 가질 수 있다. 상기 2H 상의 결정 구조는 열역학적으로 안정한 구조로서, 상기 제2 상의 전이금속 칼코젠 화합물은 반도체 특성을 강하게 나타내고, 상기 1T 상 또는 상기 1T' 상에 비하여 상대적으로 밴드갭 에너지가 높다.
- [0063] 실험예
- [0064] 이하에서는 본 발명의 이해를 돕기 위한 실험예에 대해서 설명한다. 하기의 실험예는 발명의 이해를 돕기 위해 제시되는 것이며, 본 발명의 하기 실험예로 한정되는 것은 아니다.
- [0065] 제조 공정
- [0066] 전이금속 칼코젠 화합물로서 $MoTe_2$ 를 선택하였다. 텔루륨 공급원으로 Ni_xTe_y 공정 합금을 사용하였다.
- [0067] DC 마그네트론 스퍼터링을 이용하여 제1 SiO_2/Si 기판 상에 약 65 nm 두께의 니켈층을 형성하였다. 이어서, 500℃에서 10분 동안 텔루륨 분말을 기반으로 텔루라이드화(tellurization)을 수행하여 Ni_xTe_y 공정 합금을 형성하였다. 이에 따라, 제1 SiO_2/Si 기판 상에 Ni_xTe_y 이 형성된 제1 예비체를 형성하였다.
- [0068] DC 마그네트론 스퍼터링을 이용하여 제2 SiO_2/Si 기판에 1 nm 내지 20 nm 두께의 몰리브덴(Mo) 전구체층을 형성

하였다. 이에 따라, 제2 SiO₂/Si 기판 상에 몰리브덴 전구체층이 형성된 제2 예비체를 형성하였다.

[0069] 상기 제1 예비체와 상기 제2 예비체를 서로 마주보게 하여, 상기 Ni_xTe_y 층과 상기 몰리브덴층을 대면시킴으로써, 샌드위치 구조체를 형성하였다. 이때에, 분말 전구체는 사용되지 않았다.

[0070] 상기 샌드위치 구조체를 핫-월(hot-wall) 퍼니스로서 4인치 석영관 내에 배치하였다. 상기 샌드위치 구조체를 대기압에서 다양한 온도와 90분 이하의 시간 동안 가열하였다, 이러한 가열에 의하여, 상기 제1 예비체의 상기 Ni_xTe_y 공정 합금으로부터 텔루륨이 기상화되어 텔루륨 증기를 형성하고, 상기 텔루륨 증기는 지속적으로 증발되어, 상기 제1 예비체와 상기 제2 예비체 사이의 공간에 고정되고, 이에 따라 상기 제1 예비체의 몰리브덴이 텔루라이드화됨에 따라 MoTe₂를 형성 형성하였다. 상기 공정에서, 캐리어 가스는 수소 가스(H₂) 100 sccm 및 아르곤 가스(Ar) 500 sccm로 혼합되는 혼합 가스를 사용하였다.

[0071] 본 발명에 따르면, 상기 Ni_xTe_y 공정 합금의 표면에서 텔루륨이 균일하게 증발되어 몰리브덴에 균일하게 제공되므로, MoTe₂ 플레이크의 핵 생성이 균일하게 이루어질 수 있고, 종래의 분말 기반 수평 화학기상합성법으로는 현재로는 한계가 있다.

[0072] 특성 측정 방법

[0073] 마이크로 라만 측정은 아르곤 이온 레이저(514.5 nm)를 사용하여 수행되었고, 이는 x 40 배율의 대물 렌즈(수치구경 0.6)를 사용하여 초점을 맞췄다. 산란광은 동일한 대물 렌즈를 사용하여 수집되었고, 분광기(2400 그루브/mm)(Jobin-Yvon Horiba iHR550)로 분산되어, 후면 조명형 전하 결합 소자 배열 검출기로 검출하였다. 레일리(Rayleigh) 산란광은 부피 홀로그래피 필터(Optigrate)를 사용하여 차단하였다. 시편의 국소 가열을 최소화하기 위해, 레이저 전력은 100 μW로 유지하였다. 분광 해상도는 1 cm⁻¹ 미만이었다. 아르곤 레이저의 514.5 nm 선이 편광 라만 연구에 사용되었다. 선형 편광 입사 레이저 빔의 편광 방향은 반파장 평판을 이용하여 원하는 방향으로 회전되었다. 분석기의 각도는 입사 빔에 평행한 편광된 광자가 통과할 수 있도록 선택되었다(병렬 구성임). 분광기의 그루브 방향에 대하여 신호의 편광 방향을 균일하게 유지하도록, 다른 무색수차 반파장 평판을 분광기의 앞에 배치하였다.

[0074] 분광학적 엘립소메트리(Woollam Ellipsometry M-2000, 검출기 스펙트럼 범위 371 nm 내지 1687 nm) 측정을 수행하였고, 데이터는 컴플리트 이즈(Complete Ease) 소프트웨어와 다중 로렌즈 모델을 사용하여 피팅하였다. 3초의 샘플링 시간으로 다중 입사 측정 모드(입사 각도(AOI)는 60도, 65도, 및 70도임)를 이용하여 MoTe₂ 박막을 측정하였다. 엘립소메트는 SiO₂/Si 기판에 대하여도 수행하여, 결과의 정확도를 증가시켰다. 흡수도(α) 계산은 엘립소메트리 측정으로부터 취득한 k 값을 기반하였다, 여기에서, 흡수도(α)는 4πk/λ 이고, λ는 입사 광의 파장이다.

[0075] X-선 회절 패턴은 X-선 장비(Bruker AXS D8)를 이용하여 Cu K 소스를 이용하여 취득하였다. 원자힘 현미경 사진은 원자힘 현미경(Bruker Dimension AFM)을 사용하여 탭핑 모드에서 취득하였다. 고해상도 주사투과전자현미경 사진, SAED 패턴 및 EDS는 200 kV의 가속 전압에서 수차 보정하여(FEI Titan3 G2 60-300을 이용함) 취득하였다. 고해상도 주사투과전자현미경 사진은 고각도 환형 암시야(high-angle annular dark-field, HAADF) 검출기를 이용하여 50.5 mrad 내지 200 mrad 범위에서 반각을 수집하여 취득하였다. 위너(Wiener) 필터를 이용하여, 고해상도 주사투과전자현미경 사진의 잡음을 제거하였다. 상용 소프트웨어 템파스(TEMPAS)(Total Resolution)를 이용하여, 다중 슬라이스 주사투과전자현미경 사진의 시뮬레이션을 수행하였다. 투과전자현미경 사진과 회절 패턴은 200 kV의 가속 전압으로 사용하여 취득하였다(Tecnai G2 F20 X-Twin 시스템을 이용함). 단 결정 MoTe₂ 박막은 주사투과전자현미경(FEI Verios 460) 및 전자 후방 산란 회절(EBSD)(AMTEK, Inc., Hikari)로 관찰하였다.

[0076] 미세 초점 단색 Al X-선 소스를 이용하여(ESCALAB 250XI 시스템) (Thermo Fisher, K-alpha), X-선 광전자 분광(XPS) 측정 및 자외선 광전자 분광(UPS) 측정을 수행하였다. X-선 광전자 분광 교정은 284.5 eV의 C 1s 라인에 대한 결합 에너지를 정렬하여 수행하였다.

[0077] 결과 및 분석

[0078] 도 3 및 도 4는 본 발명의 실시시예에 따른 전이금속 칼코젠 화합물의 제조방법을 이용하여 형성한 MoTe₂ 를 나

타내는 광학현미경 사진들이다.

- [0079] 도 3의 (a)를 참조하면, 500℃의 온도에서 20분간 유지한 경우이다. 상기 Ni_xTe_y 공정 합금으로부터 기상화된 텔루륨에 의하여 몰리브덴이 텔루라이드화되어 SiO_2/Si 기판 상에 1T' $MoTe_2$ 상이 전면적으로 형성되었다.
- [0080] 도 3의 (b) 내지 도 3의 (e)를 참조하면, 700℃의 온도에서 90분까지 유지한 경우이다. 상기 500℃에 비하여 고온에서 유지함에 따라, 상기 1T' $MoTe_2$ 상으로부터 2H $MoTe_2$ 상으로의 인시츄 상변이가 발생하였다. 이러한 상변이는 700℃의 온도에서 유지를 시작한 (b)에서 원형의 2H $MoTe_2$ 상이 형성됨으로 확인되었다. 또한, 가열 유지 시간이 증가되면서, 상기 2H $MoTe_2$ 상의 영역이 확대되었다. 상기 가열 유지 시간이 30분인 경우에는, 상기 2H $MoTe_2$ 상의 영역이 약 300 μm 내지 1000 μm 범위의 직경으로 확장되었다. 상기 가열 유지 시간이 90분인 경우에는, 상기 2H $MoTe_2$ 상이 전체적으로 대하여 형성되었다. 상기 2H $MoTe_2$ 상의 형성 속도는 약 50.5 mm/h 로 산출되었다.
- [0081] 도 4를 참조하면, 가열 온도와 유지 시간을 변화시킨 경우, 형성된 $MoTe_2$ 상이 나타나 있다. 600℃ 내지 700℃ 범위의 가열 온도에서는 1T' $MoTe_2$ 상으로부터 2H $MoTe_2$ 상으로의 상변이가 발생하였다. 상기 가열 온도가 증가되면서, 상기 상변이가 더 활발하게 발생하였다. 가열 온도 700℃ 및 유지 시간 60분에서는 상기 2H $MoTe_2$ 상이 전체적으로 형성되었다.
- [0082] 반면, 가열 온도 750℃에서는 결합이 있는 2H $MoTe_2$ 상이 형성되었고, "d2H $MoTe_2$ "로 표시되어 있다. 상기 d2H $MoTe_2$ 상은 라만 스펙트럼 분석 결과 결정 품질이 좋지 않았다. 가열 온도 800℃에서는, 결합이 있는 2H $MoTe_2$ 상이 형성되었고, 이와 함께 텔루륨이 더 빨리 증발하고 기판의 외측으로 용이하게 배출되어, 텔루륨 결핍이 발생하고, 따라서 2H $MoTe_2$ 상보다는 1T' $MoTe_2$ 상의 형성이 유도되어, 결과적으로 2H $MoTe_2$ 상이 전체적으로 형성되지 않았다.
- [0083] 따라서, 상기 1T' $MoTe_2$ 상으로부터 2H $MoTe_2$ 상으로의 상변이를 위한 가열 온도는, 예를 들어 600℃ 내지 750℃ 미만의 범위일 수 있고, 예를 들어 600℃ 내지 700℃ 범위일 수 있다. 유지 시간은, 예를 들어 60분 내지 4시간일 수 있다.
- [0084] 도 5는 본 발명의 일실시예에 따른 전이금속 칼코젠 화합물의 제조방법을 이용하여 형성한 $MoTe_2$ 의 다형체 상태도이다.
- [0085] 도 5를 참조하면, 가열 온도와 유지 시간의 함수에 따른 $MoTe_2$ 상의 다형체 상태도가 나타나 있다. 상기 상태도는 컨투어 플롯을 위하여 흑색 점의 데이터 포인트를 사용하여 선형 보간을 수행하여 형성하였다. 다형체의 범위는 광학적 대비 차이로서 구분할 수 있고, 예를 들어 상기 1T' $MoTe_2$ 상은 주황색으로 나타나있고, 상기 2H $MoTe_2$ 상은 청색으로 나타나있다. 상기 다형체 상태도를 이용하여 상기 1T' $MoTe_2$ 박막 및 상기 2H $MoTe_2$ 박막을 각각 4인치 웨이퍼 규모로 형성하였다.
- [0086] 도 6은 본 발명의 일실시예에 따른 전이금속 칼코젠 화합물의 제조방법을 이용하여 4인치 웨이퍼 규모로 형성한 $MoTe_2$ 를 나타내는 광학현미경 사진이다.
- [0087] 도 6을 참조하면, 상기 다형체 상태도를 이용하여 4인치 웨이퍼 상에 각각 형성한 1T' $MoTe_2$ 및 2H $MoTe_2$ 가 나타나 있다. 본 발명에 따르면, 1T' $MoTe_2$ 박막 및 2H $MoTe_2$ 박막을 4인치, 즉 101 mm 직경의 규모로 2시간 이하의 가열 유지 시간으로 형성할 수 있다. 반면, 종래의 수평형 화학기상증착법(CVD)을 사용한 경우에는, 2H $MoTe_2$ 박막의 직경이 최대 20 mm 이하로 형성되었다. 또한, 종래의 유기금속 화학기상증착법(MOCVD)을 사용한 경우에는, 3 시간 이상의 가열 유지 시간이 필요하였다. 따라서, 본 발명에 따르면, 상대적으로 짧은 시간에 2H $MoTe_2$ 박막을 대면적으로 형성할 수 있다.
- [0088] 도 6의 우측 사진들은 원자 힘 현미경 사진으로, 상기 1T' $MoTe_2$ 박막 및 2H $MoTe_2$ 박막의 두께(H)가 동일하게 5.3 nm로 나타났고, 표면 조도(R_a)는 0.9 nm 이하로, 층간 거리보다 작게 나타났다(<0.9 nm). 상기 사진의 축적 바의 크기는 2 μm 이다.

- [0089] 도 7은 본 발명의 일실시예에 따른 전이금속 칼코젠 화합물의 제조방법을 이용하여 형성한 MoTe_2 의 두께 및 표면 조도를 나타내는 그래프이다.
- [0090] 도 7을 참조하면, 몰리브덴 전구체층의 두께가 증가될수록 MoTe_2 박막의 두께 및 표면 조도(R_a)가 증가되었다. 상기 MoTe_2 박막의 두께는 상기 몰리브덴 전구체의 두께에 의하여 선형적으로 상당한 수준의 정확도로 제어되었고, 4층의 경우에는 3.5 nm 두께의 MoTe_2 박막이 형성되었다. 상기 1T' MoTe_2 상 또는 상기 2H MoTe_2 상과는 무관하게, 동일한 전구체가 성장에 사용되면 높이가 동일하게 형성되었고, 동질 형태(homogenous morphology)에서도 이를 확인하였다. 도 7에서, 원형으로 표시된 평균값과 오차막대로 표시된 표준편차는 다섯 개의 영역($\sim 10 \times 10 \mu\text{m}^2$)으로부터 산출된 값이다.
- [0091] 추가적으로, 몰리브덴을 대신하여 몰리브덴 산화물(MoO_x)이 금속 전구체로서 사용되면, 두드러진 미세 공공 또는 불순물이 없이 20 nm 정도의 대형으로, 이층의 1.6 nm의 두께의 MoTe_2 의 더 얇은 원자층을 구현할 수 있었다.
- [0092] 도 8은 본 발명의 일실시예에 따른 전이금속 칼코젠 화합물의 제조방법을 이용하여 형성한 MoTe_2 의 라만 스펙트럼을 나타내는 그래프이다.
- [0093] 도 8을 참조하면, 상기 1T' MoTe_2 박막에서 1T' MoTe_2 상의 대표적인 라만 스펙트럼이 측정되었고, 상기 2H MoTe_2 박막에서 2H MoTe_2 상의 대표적인 라만 스펙트럼을 측정되었고, 이는 이전 연구와 일치했다.
- [0094] 도 9는 본 발명의 일실시예에 따른 전이금속 칼코젠 화합물의 제조방법을 이용하여 형성한 MoTe_2 의 X-선 광전자 분광 스펙트럼을 나타내는 그래프이다.
- [0095] 도 9를 참조하면, 500°C의 가열 온도에서 10분 유지시켜 형성한 1T' MoTe_2 박막에 대한 Mo 3d 코어 준위 및 Te 3d 코어 준위의 X-선 광전자 분광 스펙트럼이 주황색으로 표시되어 있다. 700°C의 가열 온도에서 30분 유지시켜 형성한 2H MoTe_2 박막에 대한 Mo 3d 코어 준위 및 Te 3d 코어 준위의 X-선 광전자 분광 스펙트럼이 청색으로 표시되어 있다. 점선은 MoTe_2 에서 텔루륨과 몰리브덴의 결합 에너지(E_b)를 나타낸다.
- [0096] 상기 1T' MoTe_2 상 및 상기 2H MoTe_2 상은, 화학양론적 조성으로 $[\text{Te 원자\%}]/[\text{Mo 원자\%}]$ 가 1.9 내지 2.0으로 거의 이상적이며, 결합 에너지의 이동을 함께 고려하면, Te-O 결합 또는 Mo-O 결합과 같은 산화와 관련된 피크가 존재하지 않으므로, 상기 1T' MoTe_2 상에서 상기 2H MoTe_2 상으로의 상변화가 성공적임을 알 수 있다.
- [0097] 상술한 바와 같이, 상기 1T' MoTe_2 상으로부터 상기 2H MoTe_2 상으로의 다형체의 구조가 변화되면, 밴드 구조도 변화된다. 자외선 광전자 분광법을 이용하여 상기 1T' MoTe_2 상 및 상기 2H MoTe_2 상의 밴드 구조를 도출하였다.
- [0098] 도 10은 본 발명의 일실시예에 따른 전이금속 칼코젠 화합물의 제조방법을 이용하여 형성한 1T' MoTe_2 및 2H MoTe_2 의 밴드 구조를 나타내는 모식도이다.
- [0099] 도 10을 참조하면, 상기 1T' MoTe_2 상은 약 4.51 eV의 일함수(WF)를 가지고, 에너지 밴드갭이 없는 반금속으로 나타났다,
- [0100] 상기 2H MoTe_2 상은 약 4.44 eV의 일함수(WF)를 가지고, 에너지 밴드갭(E_g)이 있는 반도체로 나타났다. 이는 종래의 기계적 박리에 의하여 형성한 2H MoTe_2 상의 일함수(4.35 내지 4.42 eV)와 유사하다.
- [0101] 상기 2H MoTe_2 상의 페르미 에너지 준위(E_F)는 가전자 밴드 오프셋($E_F - E_{\text{VBM}}$)이 약 0.57 eV이므로, 상기 에너지 밴드갭의 절반 위치에 비하여 높은 위치이고, 이는 상기 2H MoTe_2 상이 p형으로 도핑되지 않았음을 의미한다. 상기 가전자 밴드 오프셋은 종래의 기계적 박리에 의하여 형성한 상기 2H MoTe_2 상에 비하여 상대적으로 낮은 값을 나타내었고, 따라서, 전자 또는 정공과 같은 캐리어 이동에 유리할 것으로 예측된다.
- [0102] 도 11은 본 발명의 일실시예에 따른 전이금속 칼코젠 화합물의 제조방법을 이용하여 형성한 1T' MoTe_2 상 및 2H MoTe_2 상의 굴절률과 소멸 계수를 나타내는 그래프이다.

- [0103] 도 11을 참조하면, 엘립소메터 측정을 통하여 취득한 1T' MoTe₂ 상 및 2H MoTe₂ 상의 굴절률(n)과 소멸 계수(k)가 각각 나타나있다. 상기 2H MoTe₂ 상은 A, B, C, 및 D로 표시된 복수의 여기 밴드 전이를 나타낸다. 반면, 1T' MoTe₂ 상은 반금속 특성을 가지므로 여기 밴드 전이가 나타나지 않는다.
- [0104] 상기 2H MoTe₂ 상의 광학 밴드갭(E_g)은 약 0.89 eV로 나타났고, 종래의 연구와 잘 일치한다.
- [0105] 상기 1T' MoTe₂ 상 및 상기 2H MoTe₂ 상의 두 가지 다형체의 굴절률의 차이가 1에 비하여 크므로, 종래의 상변이 소재인 GeSbTe과 비교하면, 상기 다형체가 상변이 물질로서 사용될 수 있다.
- [0106] 도 12는 본 발명의 일실시예에 따른 전이금속 칼코젠 화합물의 제조방법을 이용하여 형성한 2H MoTe₂ 상의 흡수 계수를 나타내는 그래프이다.
- [0107] 도 12를 참조하면, 300 nm 내지 1300 nm 의 파장 범위에서 상기 2H MoTe₂ 상은 벌크 실리콘(bulk Si), MoS₂ 플레이크, WSe₂ 플레이크에 높은 흡수 계수(α)를 가졌다. 특히, 벌크 실리콘(bulk Si), MoS₂ 플레이크, WSe₂ 플레이크의 흡수 계수가 급격하게 감소되는 근적외선 영역에서, 상기 2H MoTe₂ 상의 흡수 계수는, 벌크 게르마늄(bulk Ge) 및 MoTe₂ 플레이크와 유사하게, 서서히 감소되는 경향을 나타내었고, 벌크 게르마늄의 흡수 계수에 비하여 큰 값을 나타내었다.
- [0108] 상기 2H MoTe₂ 박막은, 다른 전이금속 칼코젠 화합물에 비해 작은, 약 0.89 eV의 밴드갭을 가지므로, 가시광선(VIS) 및 근적외선(NIR) 범위를 포함한 더 넓은 스펙트럼 영역의 빛을 흡수할 수 있고, 약 10^4 cm^{-1} 이상의 높은 흡수 계수를 나타내었다. 상기 2H MoTe₂ 박막은 기계적으로 박리된 단결정 MoTe₂ 플레이크와 유사한 높은 흡수 계수를 나타내었고, 이는 상기 2H MoTe₂ 박막이 높은 결정 품질을 가지는 것으로 분석된다. 상기 2H MoTe₂ 박막의 흡수 계수는 실리콘(Si)이나 게르마늄(Ge)과 같은 유사한 밴드갭을 가진 벌크 반도체보다 더 높으며, 이는 상기 2H MoTe₂ 박막의 최저 직접 전이 에너지가 간접 밴드갭에 가깝기 때문으로 분석된다.
- [0109] 따라서, 상기 2H MoTe₂ 박막은 포화 흡수기, 변조기, 광 검출기 등 광 통신 기기에 사용될 큰 가능성이 있다. 특히 상기 2H MoTe₂ 박막을 이용한 전계효과 트랜지스터는 더 큰 밴드갭을 가진 다른 2차원 전이금속 칼코젠 화합물로는 달성할 수 없는 근적외선 범위에서 고성능 광검출기에 적용될 수 있다. 근적외선 하에서는 광 게이팅 효과에 의해 트랜지스터의 광 감도성이 향상될 수 있다. 또한, 서로 다른 배출-소스 전극을 사용하여 형성된 비대칭적인 접촉 장벽은 정류비율을 추가적으로 향상시킬 수 있다. 조절한 페르미 준위의 1T'-MoTe₂는 정공 운송을 위한 효율적인 반데르 발스 콘택을 제공할 수 있고, 금속 반도체 접합 계면에서의 전하 함정이 적기 때문에 빠른 광응답을 확보할 수 있다.
- [0110] 도 13은 본 발명의 일실시예에 따른 전이금속 칼코젠 화합물의 제조방법을 이용하여 형성한 MoTe₂ 상의 미세조직을 나타내는 사진들이다.
- [0111] 도 13을 참조하면, 1T' MoTe₂ 상과 2H MoTe₂ 상을 함께 포함하는 이중 구조에 대하여 미세조직을 분석하였다.
- [0112] 도 13의 (a)는 MoTe₂ 상의 광학현미경 사진이고, 도 13의 (b)는 주사투과전자현미경 사진이다. 상기 2H MoTe₂ 상은 단결정이며, 상기 1T' MoTe₂ 상은 다결정으로 분석된다.
- [0113] 도 13의 (c)는 도 13의 (b)의 적색 영역에 대한 선택영역 전자회절(SAED) 패턴이다. 상기 2H MoTe₂ 상은, 청색 원으로 표시된 바와 같이, 평면적인 삼중 대칭성 패턴을 가지며, 삼각형 회절점은 단결정임을 알 수 있다. 반면, 상기 1T' MoTe₂ 상은, 황색 원으로 표시된 바와 같이, 링 형상의 패턴을 가지므로 다결정임을 알 수 있다.
- [0114] 도 13의 (d)는 도 13의 (a)에 표시된 네 개의 영역에 대한 선택영역 전자회절(SAED) 패턴이다. 여기에서도 상기 2H MoTe₂ 상은 삼중 대칭성을 가지는 유사한 지향성 평면이 존재함을 알 수 있고, 상기 2H MoTe₂ 상 영역이 100 μm 이상의 넓은 면적을 가지는 단결정으로 분석된다. 반면에, 1T' MoTe₂ 상은 100 nm 이하의 작은 결정립 크기를 가졌다.

- [0115] 도 13의 (e) 내지 도 13의 (h)는 고분해능 주사투과전자현미경 사진이다. 상기 1T' MoTe₂ 상과 상기 2H MoTe₂ 상이 함께 형성되어 있고, 모두 우수한 원자 구조를 나타낸다.
- [0116] 도 13의 (f) 및 도 13의 (g)는 상기 1T' MoTe₂ 상에 해당된다. 상기 1T' MoTe₂ 상의 격자 간격은 3.57 Å 및 6.35 Å 이며, 이들은 각각 (010)면 및 (001)면에 대한 예측 값과 잘 일치한다. 상기 1T' MoTe₂ 상의 녹색 사각형과 주황색 사각형의 고속 푸리에 변환(FFT) 패턴이 나타나 있다. 우측 내부 사진은 상기 1T' MoTe₂ 상에 대한 계산된 원자 이미지를 나타낸다.
- [0117] 도 13의 (h)는 상기 2H MoTe₂ 상에 해당된다. 상기 2H MoTe₂ 상의 격자 간격은 2.09 Å이며, 이전 연구와 잘 일치한다. 상기 2H MoTe₂ 상의 청색 육각형의 고속 푸리에 변환 패턴이 나타나 있다. 우측 내부 사진은 상기 2H MoTe₂ 상에 대한 계산된 원자 이미지를 나타낸다.
- [0118] 상기 1T' MoTe₂ 상과 상기 2H MoTe₂ 상 사이의 결정립 크기 차이는 약 1000배 이상인 것으로 분석된다. 이러한 결정립 크기 차이는 상기 1T' MoTe₂ 상에서 상기 2H MoTe₂ 상으로 상변이가 고온 성장 중에 재결정화 및 원자 재배열을 통해 발생된 것으로 분석된다. 예를 들어, 상기 1T' MoTe₂ 상과 2H MoTe₂ 상 사이의 접합부의 일부는 $[2-1-10]_{2H} // [020]_{1T'}$ 계면과 원자 배향을 공유하며, 이는 상변이에 에너지적으로 가장 유리한 계면일 수 있다. 그러나, 도 13의 (e)에 나타난 바와 같이, 모든 평면 내 1T' MoTe₂ 상과 2H MoTe₂ 상의 접합부가 유사한 방향성을 나타내지 않았다. 본 발명에 따른 2H MoTe₂ 상의 성장 모드가 다결정체의 무작위 결정학적 배향을 배열하는 에너지 장벽을 극복하는 데 도움이 될 수 있으며, 결과적으로 2H-MoTe₂의 결정립 성장이 발생한다는 것을 의미한다. 이를 일반적으로 "비정상(abnormal) 결정성장"으로 지칭할 수 있다. 단결정의 형성이 상대적으로 균일한 결정립 크기 분포를 나타내는 "일반적인 결정립 성장"과 대조된다.
- [0119] MoTe₂ 합성에 대한 이전 연구에 따르면, 텔루륨의 양은 성장 중 MoTe₂ 상을 결정하는 중요한 요인이다. 많은 양의 텔루륨이 존재하면, 2H MoTe₂ 상이 열역학적으로 안정된다. 그러나, 텔루륨이 부족하면 비화학양론적 MoTe_{2-x}의 형성을 유도하며, 이는 준안정 1T' MoTe₂ 상이 형성될 수 있다.
- [0120] 본 발명에서는, Ni_xTe_y 소스가 퍼니스의 핫 영역에 위치하여 500℃에서의 텔루륨 증기압(0.77 Torr)이 650℃에서의 텔루륨 증기압(13.88 Torr)보다 약 18배 낮았다. 따라서, 초기 합성 단계에서는, 즉, 저온 성장 단계에서는 1T' MoTe₂ 상을 형성하는 텔루륨 결핍 환경을 초래할 수 있다. 상기 1T'-MoTe₂ 상의 형성은 부피 15.6 Å³의 몰리브덴 전구체에서 부피 74.9 Å³의 MoTe₂로 변화됨에 따라, 부피 팽창으로 인한 상당한 변형이 발생하게 되어 에너지적으로 유리할 수 있다. 이는 밀도함수 이론 계산을 통한 변형 효과에 대한 예측과 일치한다. 본 발명에 따른 1T' MoTe₂ 박막에서는, 윌리엄슨-홀(Williamson-Hall) 방법에 의해 결정된 X-선 회절 패턴을 통해 약 2.22 x 10⁻³의 미세 변형이 발생함을 확인하였다.
- [0121] 가열 온도와 시간이 증가함에 따라, 텔루륨은 2H MoTe₂ 상으로의 상변이와 핵 생성을 가능하게 하며, 작은 1T' MoTe₂ 상을 소비하면서 2H MoTe₂ 상이 에너지적으로 더 유리하기 때문에 빠르게 성장하게 된다. 재결정화 이론에서는 물질 내에서 결정립계들, 전위들, 그리고 공공들과 같은 결함의 이동이 큰 무변형 결정립을 생성하여 내부 변형 에너지를 완화할 수 있다. 텔루륨이 풍부한 환경에서, 텔루륨 원자는 박막에 흡착 및 탈착할 수 있으며, 결정립계들과 공공들의 이동을 촉진하면서 결정립 성장을 통해 인장 변형을 감소시킬 수 있다. 이러한 변형 상태는 MoTe₂의 평형 상을 결정하므로, 결정립 성장과 동시에 1T' MoTe₂ 상에서 2H MoTe₂ 상으로 상변이될 수 있다. 따라서 1T' MoTe₂ 다결정체는 약 2.22 x 10⁻³의 미세 변형을 가지는 반면, 2H MoTe₂ 단결정체는 약 0.65 x 10⁻³의 미세 변형을 나타냄에 따라, 1/3 수준으로 감소됨을 알 수 있다.
- [0122] 또한, 생성된 2H MoTe₂ 핵이 1T' MoTe₂ 매트릭스를 따라 분포되어, 2H MoTe₂ 상 영역의 이상적인 결정립 성장을 촉진하여, 성장 시간이 증가함에 따라 대면적에서 거대한 영역 크기를 가지도록 완전히 전환된 단결정 2H MoTe₂

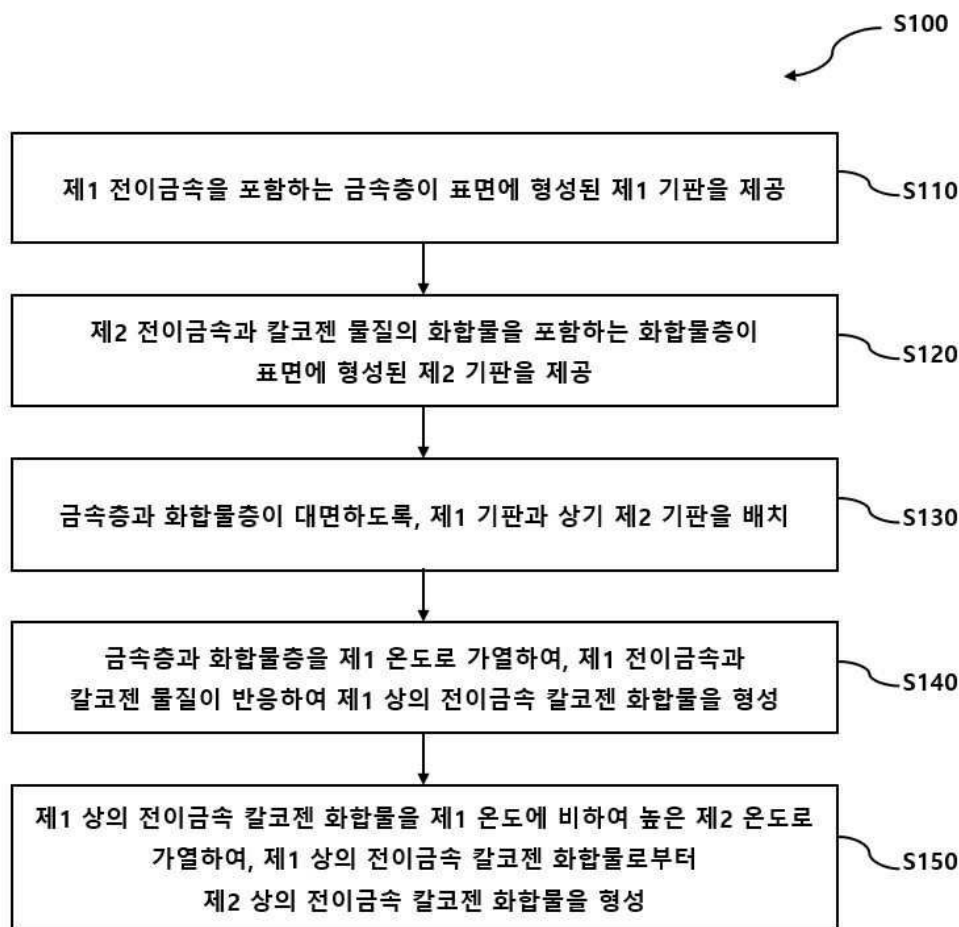
상을 형성할 수 있다.

[0123] 본 발명에 따른 텔루륨 제한 성장 방식은, 몰리브덴 전구체에 일정하고 상당한 양의 텔루륨 증기 흐름을 제공하여, 웨이퍼 전체에 걸쳐 2H MoTe₂ 상의 균일한 성장과 이상적인 결정립 성장을 촉진할 수 있다. 이것은 텔루륨이 균일하지 않게 수평으로 공급되는 분말 기반 수평 CVD를 사용하는 텔루륨 소스와는 대조되며, 이는 필연적으로 기판을 가로지르는 조성 구배를 초래하고 성장 스케일링을 제한하게 된다.

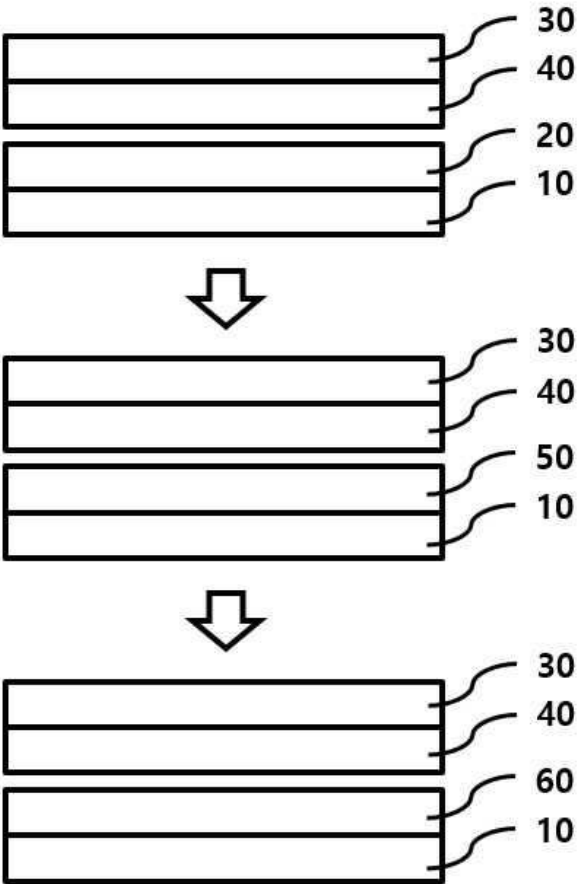
[0124] 이상에서 설명한 본 발명의 기술적 사상이 전술한 실시예 및 첨부된 도면에 한정되지 않으며, 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 여러 가지 치환, 변형 및 변경이 가능하다는 것은, 본 발명의 기술적 사상이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어 명백할 것이다.

도면

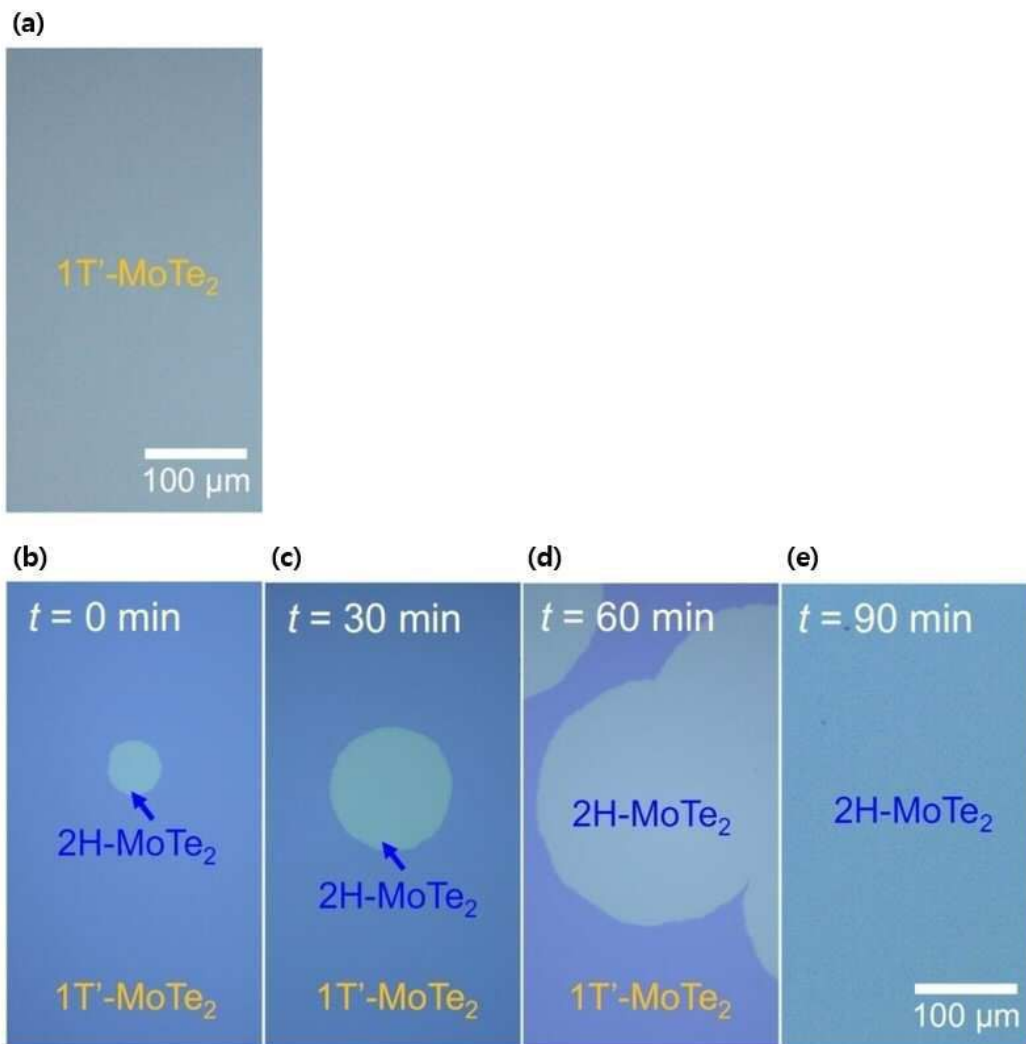
도면1



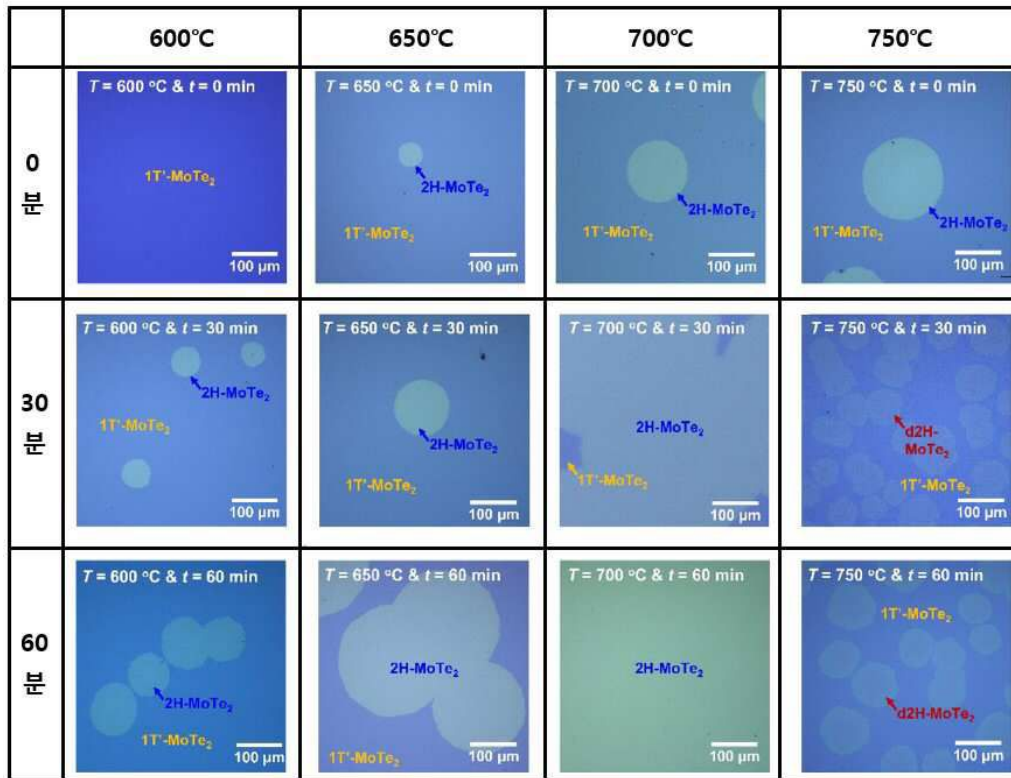
도면2



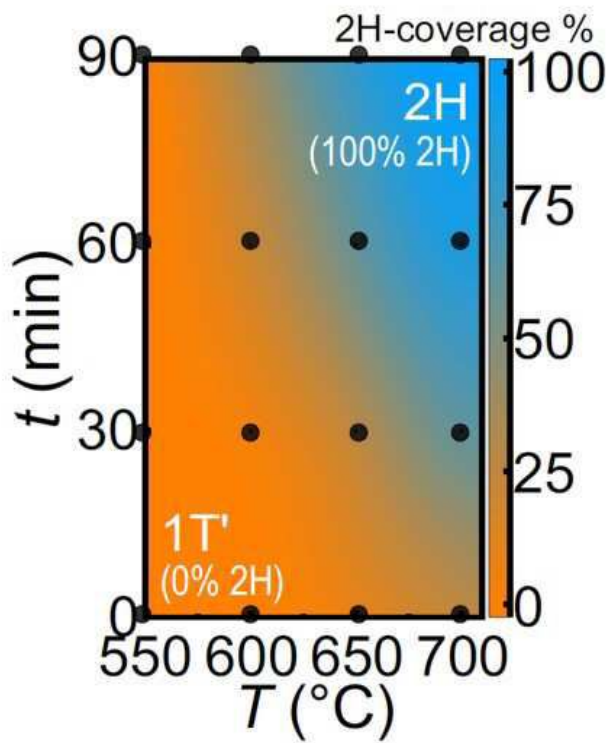
도면3



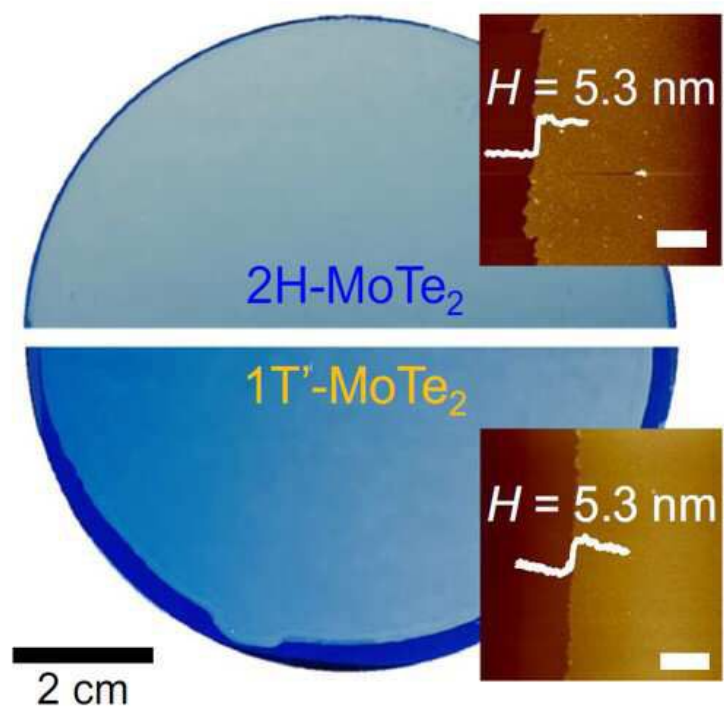
도면4



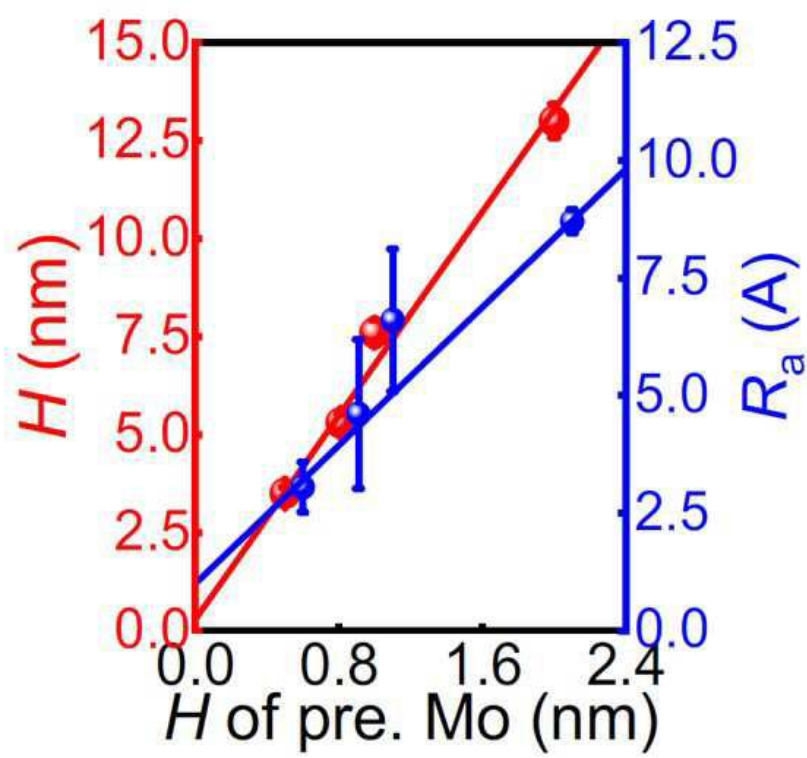
도면5



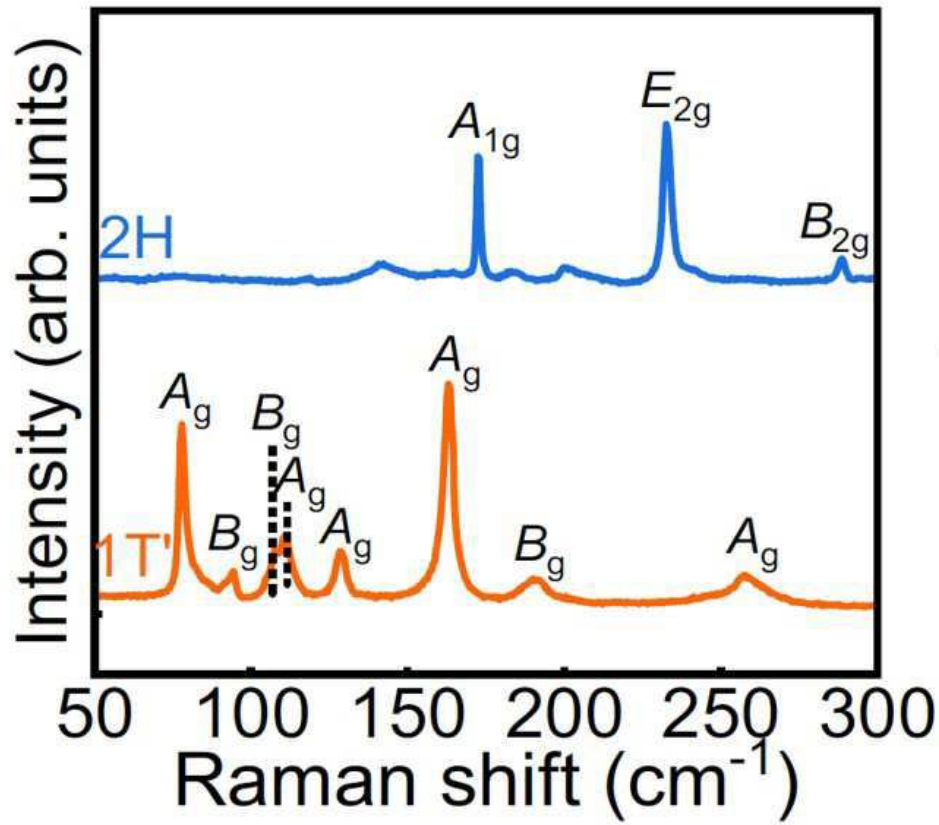
도면6



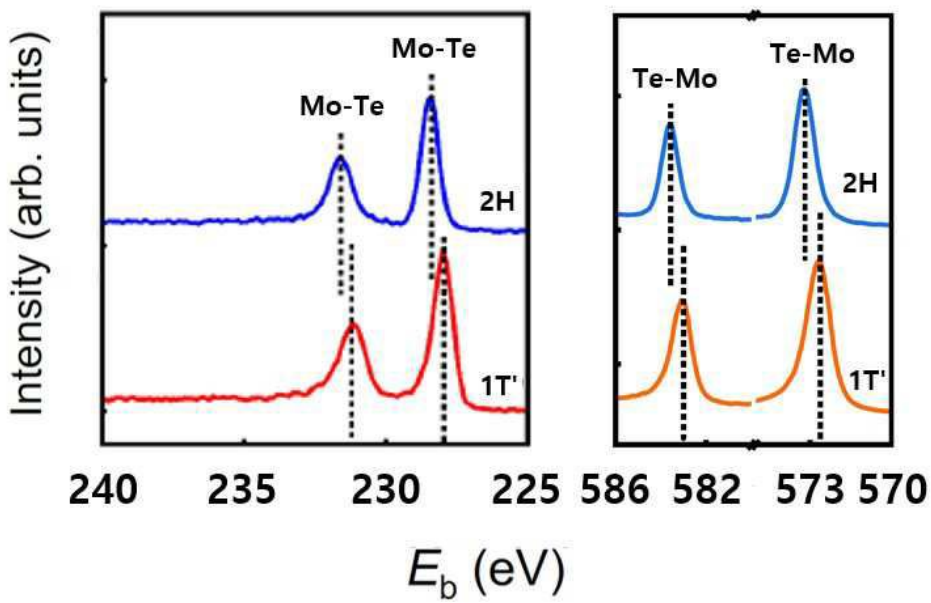
도면7



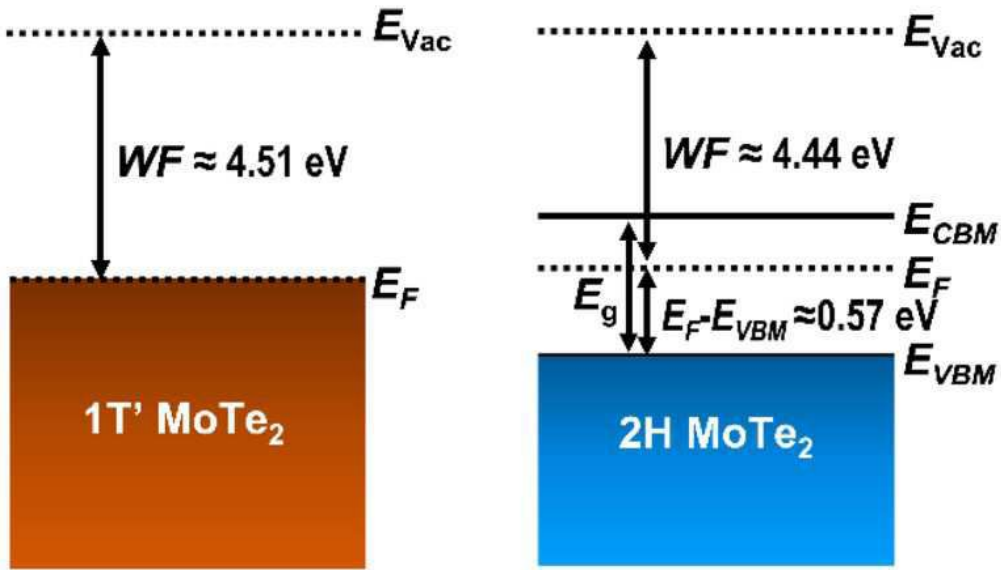
도면8



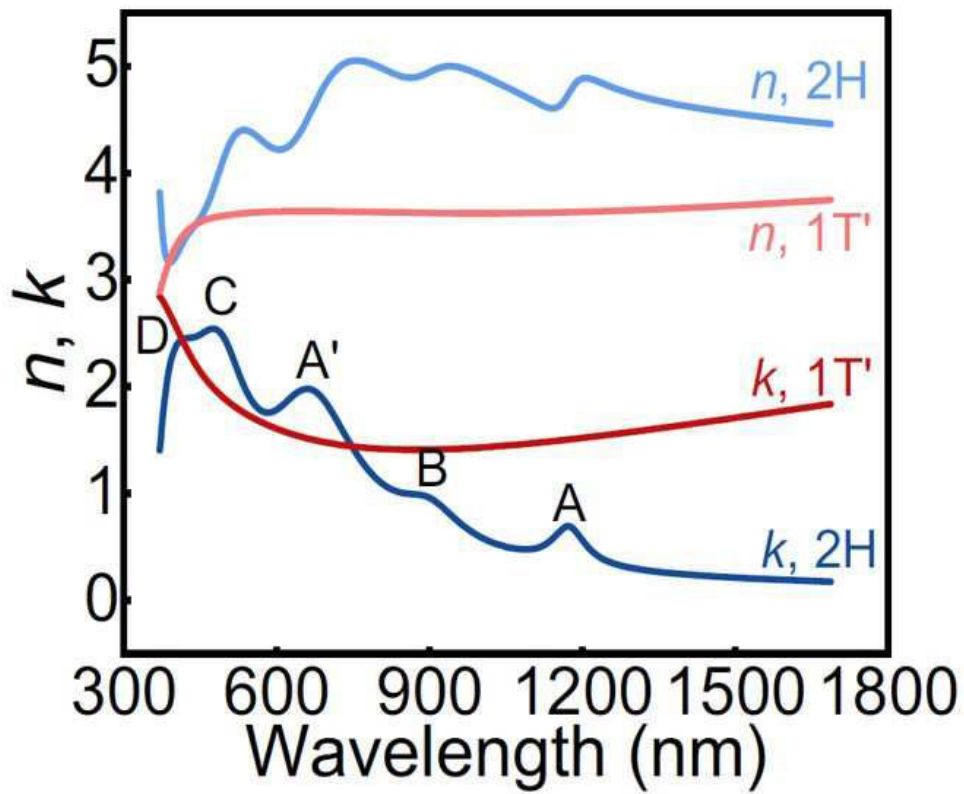
도면9



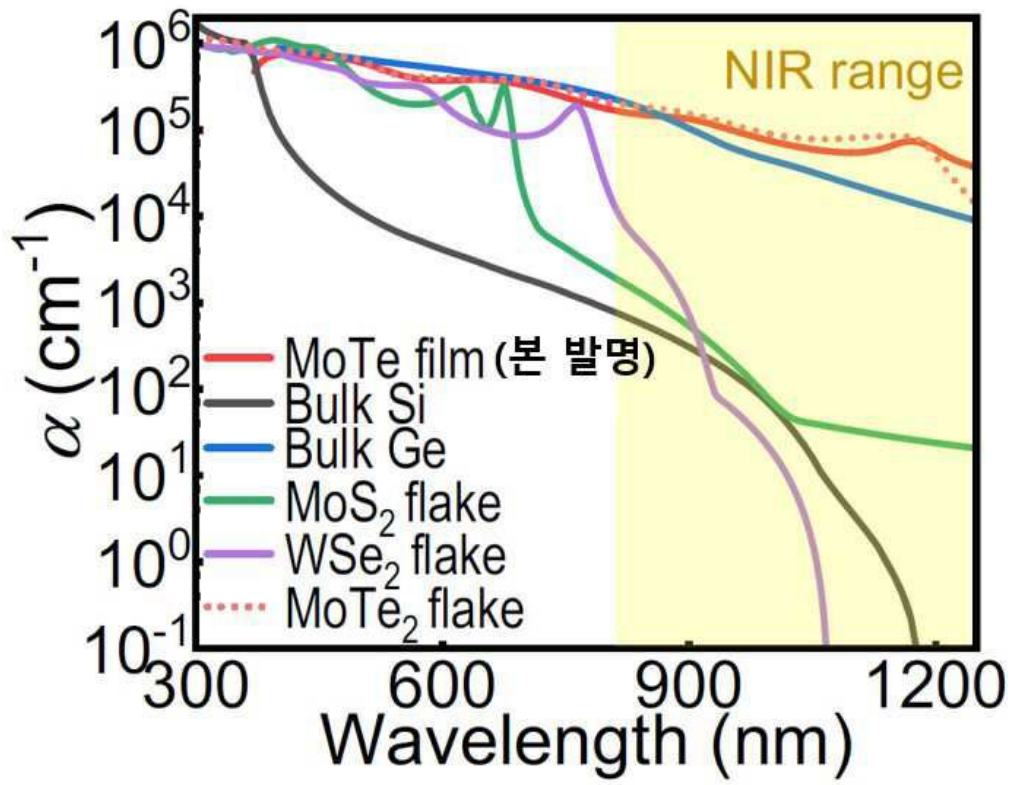
도면10



도면11



도면12



도면13

