



(24) 등록일자 2021년02월26일

- (73) 특허권자
한국기술교육대학교 산학협력단
충청남도 천안시 동남구 병천면 충절로 1600 (한국기술교육대학교내)
- (72) 발명자
김석준
충남 천안시 동남구 충절로 1600 3공학관 219호
박호준
제주특별자치도 제주시 조천읍 북촌 12길 33-10
이준호
경기도 오산시 운암로 89 211동 802호 (오산동, 오산운암2단지주공아파트)
- (74) 대리인
특허법인오암

심사관 : 최종윤

(54) 발명의 명칭 다공성 텔루르화전이금속 박막 및 이의 제조방법

본 발명은 소정 크기의 기공을 가진 다공성 텔루르화전이금속(MTe_x) 박막으로, 상기 M은 니켈, 팔라듐, 구리, 백금, 로듐, 코발트, 망간, 스칸듐, 티타늄, 바나듐, 크롬, 니오븀, 몰리브덴, 철 및 텅스텐에서 선택되는 어느 하나의 전이금속인 다공성 텔루르화전이금속 박막 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

- 1 -

(52) CPC특허분류

C23C 14/5806 (2013.01)

H01B 1/06 (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020180000169 A*

Int. J. Nanotechnol., Vol. 15, Nos. 6/7, 2018

KR1020150134817 A

KR1020170121102 A

KR1020200063767 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명세서

청구범위

청구항 1

소정 크기의 기공을 가진 다공성 텔루르화전이금속(MTe_x) 박막으로, 상기 M은 니켈, 팔라듐, 구리, 백금, 로듐, 코발트, 망간, 스칸듐, 티타늄, 바나듐, 크롬, 니오븀, 몰리브덴, 철 및 텅스텐에서 선택되는 어느 하나의 전이금속이며,

상기 다공성 텔루르화전이금속 박막은 텔루륨층 상에 텔루르화전이금속(MTe_x)층이 형성된 이중층 구조의 박막을 열처리하여 제조된 것이고, 하기 관계식 1을 만족하는 것인, 다공성 텔루르화전이금속 박막.

[관계식 1]

$$1.7 \leq A_{Te}/A_M \leq 2$$

(상기 관계식 1에서, A_{Te}는 텔루륨의 원자%이며, A_M는 전이금속(M)의 원자%이다.)

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 기공은 평균 단축 길이가 3 내지 300 nm이고, 평균 장축 길이가 10 내지 1500 nm인, 다공성 텔루르화전이금속 박막.

청구항 3

제 2항에 있어서,

상기 다공성 텔루르화전이금속 박막의 기공률은 30 내지 60%인, 다공성 텔루르화전이금속 박막.

청구항 4

삭제

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 다공성 텔루르화전이금속 박막은 면저항이 0.1 내지 40 Ω/□이고, 400 내지 700 nm 파장 범위에서의 평균 광투과율이 20% 이상인, 다공성 텔루르화전이금속 박막.

청구항 6

a) 기판 상에 텔루륨(Te)층을 형성하는 단계;

b) 상기 텔루륨층 상에 텔루르화전이금속(MTe_x)층을 형성하여 이중층 구조의 박막을 제조하는 단계; 및

c) 상기 이중층 구조의 박막을 열처리하는 단계;

를 포함하는 것을 특징으로 하며,

상기 M은 니켈, 팔라듐, 구리, 백금, 로듐, 코발트, 망간, 스칸듐, 티타늄, 바나듐, 크롬, 니오븀, 몰리브덴, 철 및 텅스텐에서 선택되는 어느 하나의 전이금속인, 다공성 텔루르화전이금속 박막의 제조방법.

청구항 7

제 6항에 있어서,

상기 텔루륨(Te)층의 두께는 1 내지 30 nm이며, 상기 텔루르화전이금속(MTe_x)층의 두께는 1 내지 50 nm인, 다공

성 텔루르화전이금속 박막의 제조방법.

청구항 8

제 7항에 있어서,

상기 텔루륨(Te)층: 텔루르화전이금속(MTe_x)층의 두께비는 1 : 1 내지 5인, 다공성 텔루르화전이금속 박막의 제조방법.

청구항 9

제 6항에 있어서,

상기 텔루륨(Te)층은 텔루륨 타겟에 30 내지 100 W의 전력을 인가하여 DC 스퍼터링 증착된 것인, 다공성 텔루르화전이금속 박막의 제조방법.

청구항 10

제 6항에 있어서,

상기 텔루르화전이금속(MTe_x)층은 텔루르화전이금속 타겟에 50 내지 200 W의 전력을 인가하여 RF 스퍼터링 증착된 것인, 다공성 텔루르화전이금속 박막의 제조방법.

청구항 11

제 6항에 있어서,

상기 c)단계의 열처리는 150 내지 300℃에서 5 내지 30분 동안 수행되는, 다공성 텔루르화전이금속 박막의 제조방법.

청구항 12

제1항, 제2항, 제3항 및 제5항에서 선택되는 어느 한 항의 다공성 텔루르화전이금속 박막을 포함하는 투명전극.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 다공성 텔루르화전이금속 박막 및 이의 제조법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 투명전극은 가시광 영역에서의 높은 투과율과 높은 전기전도성을 동시에 가지므로 LCD(Liquid Crystal Display), PDP(Plasma Display Panel), OLED(Organic Light Emitting Diode)와 같은 다양한 디스플레이 및 표시소자의 투명전극재료로 사용되어지고 있는 핵심소재의 하나이다.

[0003] 이에 따라 산화인듐(In₂O₃)에 주석(Sn)을 치환고용 시킨 ITO, 산화주석(SnO₂)에 안티몬(Sb)을 치환 고용시킨 AT0, 산화아연(ZnO)에 알루미늄(Al) 혹은 갈륨(Ga)을 치환고용 시킨 AZO, GZO 등 다양한 재료의 투명전극에 대한 연구가 활발하게 진행되어 왔다.

[0004] 이들 중 현재 상용화되고 있는 투명전극 재료로서 ITO가 전기적 및 광학적 특성이 가장 뛰어나 가장 널리 사용되어지고 있으나, ITO는 인듐의 희소성으로 인해 제조비용이 높고, 인듐이 독성 물질이라는 점에서 한계가 있다.

[0005] 이에 ITO의 대체 물질을 개발하기 위한 연구가 다양하게 이루어지고 있다.

[0006] 이에 대한 유사 선행문헌으로는 대한민국 등록특허공보 제10-1635835호가 제시되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허공보 제10-1635835호 (2016.06.28)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여 본 발명은 우수한 전기전도성 및 광투과성을 가지는 다공성 텔루르화전이금속(MTe_x) 박막 및 이의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0009] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 일 양태는 소정 크기의 기공을 가진 다공성 텔루르화전이금속(MTe_x) 박막으로, 상기 M은 니켈, 팔라듐, 구리, 백금, 로듐, 코발트, 망간, 스칸듐, 티타늄, 바나듐, 크롬, 니오븀, 몰리브덴, 철 및 텅스텐에서 선택되는 어느 하나의 전이금속인, 다공성 텔루르화전이금속 박막에 관한 것이다.

[0010] 상기 일 양태에 있어, 상기 기공은 평균 단축 길이가 3 내지 300 nm이고, 평균 장축 길이가 10 내지 1500 nm일 수 있으며, 이때 상기 다공성 텔루르화전이금속 박막의 기공률은 30 내지 60%일 수 있다.

[0011] 상기 일 양태에 있어, 상기 다공성 텔루르화전이금속 박막은 하기 관계식 1을 만족하는 것일 수 있다.

[0012] [관계식 1]

[0013] $1.7 \leq A_{Te}/A_M \leq 2$

[0014] (상기 관계식 1에서, A_{Te}는 텔루륨의 원자%이며, A_M는 전이금속(M)의 원자%이다.)

[0015] 상기 일 양태에 있어, 상기 다공성 텔루르화전이금속 박막은 면저항이 0.1 내지 40 Ω/□이고, 400 내지 700 nm 파장 범위에서의 평균 광투과율이 20% 이상일 수 있다.

[0016] 또한, 본 발명의 다른 일 양태는 a) 기판 상에 텔루륨(Te)층을 형성하는 단계; b) 상기 텔루륨층 상에 텔루르화전이금속(MTe_x)층을 형성하여 이중층 구조의 박막을 제조하는 단계; 및 c) 상기 이중층 구조의 박막을 열처리하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하며, 상기 M은 니켈, 팔라듐, 구리, 백금, 로듐, 코발트, 망간, 스칸듐, 티타늄, 바나듐, 크롬, 니오븀, 몰리브덴, 철 및 텅스텐에서 선택되는 어느 하나의 전이금속인, 다공성 텔루르화전이금속 박막의 제조방법에 관한 것이다.

[0017] 상기 다른 일 양태에 있어, 상기 텔루륨(Te)층의 두께는 1 내지 30 nm이며, 상기 텔루르화전이금속(MTe_x)층의 두께는 1 내지 50 nm일 수 있으며, 이때, 상기 텔루륨(Te)층:텔루르화전이금속(MTe_x)층의 두께비는 1 : 1 내지 5일 수 있다.

[0018] 상기 다른 일 양태에 있어, 상기 텔루륨(Te)층은 텔루륨 타겟에 30 내지 100 W의 전력을 인가하여 DC 스퍼터링 증착된 것일 수 있다.

[0019] 상기 다른 일 양태에 있어, 상기 텔루르화전이금속(MTe_x)층은 텔루르화전이금속 타겟에 50 내지 200 W의 전력을 인가하여 RF 스퍼터링 증착된 것일 수 있다.

[0020] 상기 다른 일 양태에 있어, 상기 c)단계의 열처리는 150 내지 250℃에서 5 내지 30분 동안 수행될 수 있다.

[0021] 또한, 본 발명의 또 다른 일 양태는 상기 다공성 텔루르화전이금속 박막을 포함하는 투명전극에 관한 것이다.

발명의 효과

[0022] 본 발명에 따른 다공성 텔루르화전이금속(MTe_x) 박막은 높은 결정성을 가져 우수한 전기전도성을 가질 뿐만 아니라, 다공성 구조를 가짐으로써 우수한 광투과성을 나타낼 수 있다.

[0023] 또한, 본 발명에 따른 다공성 텔루르화전이금속(MTe_x) 박막의 제조방법은 텔루르화전이금속(MTe_x)층을 형성하기 전 기판 상에 텔루륨(Te)층을 먼저 형성함으로써 후열처리 시 텔루르화전이금속(MTe_x)층에서 텔루륨이 증발하는

것을 방지하여 보다 높은 결정성을 가지도록 할 수 있으며, 적정 조건에서 후열처리를 수행함으로써 텔루르화전이금속(MTe_x) 박막이 적당한 다공성 구조를 가지도록 하여 우수한 광투과도를 확보하면서도 전기전도성이 크게 저하되지 않도록 할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0024] 도 1은 실시예 2 및 3에서 각각 제조된 다공성 텔루르화니켈의 주사전자현미경(SEM) 이미지이다.

도 2는 실시예 4 및 5에서 각각 제조된 다공성 텔루르화니켈의 주사전자현미경(SEM) 이미지이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0025] 이하 본 발명에 따른 다공성 텔루르화전이금속 박막 및 이의 제조방법에 대하여 상세히 설명한다. 다음에 소개되는 도면들은 당업자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 예로서 제공되는 것이다. 따라서, 본 발명은 이하 제시되는 도면들에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있으며, 이하 제시되는 도면들은 본 발명의 사상을 명확히 하기 위해 과장되어 도시될 수 있다. 이때, 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가지며, 하기의 설명 및 첨부 도면에서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지 기능 및 구성에 대한 설명은 생략한다.

[0026] 본 발명의 일 양태는 다공성 텔루르화전이금속 박막에 관한 것으로, 상세하게 소정 크기의 기공을 가진 다공성 텔루르화전이금속(MTe_x) 박막으로, 상기 M은 니켈, 팔라듐, 구리, 백금, 로듐, 코발트, 망간, 스칸듐, 티타늄, 바나듐, 크롬, 니오븀, 몰리브덴, 철 및 텅스텐에서 선택되는 어느 하나의 전이금속인, 다공성 텔루르화전이금속 박막에 관한 것이다.

[0027] 이차림, 다공성 텔루르화전이금속(MTe_x) 박막은 높은 결정성을 가져 우수한 전기전도성을 가질 뿐만 아니라, 다공성 구조를 가짐으로써 우수한 광투과성을 나타낼 수 있다.

[0028] 보다 상세하게, 본 발명의 일 예에 있어, 상기 소정 크기의 기공은 평균 단축 길이가 3 내지 300 nm이고, 평균 장축 길이가 10 내지 1500 nm인 것일 수 있다. 보다 좋게는 상기 기공은 상대적으로 더 작은 크기를 가진 제1기공 및 상대적으로 더 큰 기공을 가진 제2기공을 포함하는 것일 수 있으며, 상세하게 상기 제1기공은 평균 단축 길이가 5 내지 15 nm이고, 평균 장축 길이가 15 내지 25 nm인 것일 수 있다. 또한 상기 제2기공은 평균 단축 길이가 200 내지 500 nm이고, 평균 장축 길이가 1000 내지 1300 nm인 것일 수 있다. 이와 같은 범위에서 다공성 텔루르화전이금속 박막의 전기전도성을 크게 저하시키지 않으면서도 광투과도를 효과적으로 향상시킬 수 있다.

[0029] 이때, 상기 다공성 텔루르화전이금속 박막의 기공률은 30 내지 60%일 수 있으며, 보다 좋게는 40 내지 55%일 수 있다. 이와 같은 범위에서 다공성 텔루르화전이금속 박막이 다공성 구조를 가지면서도 텔루르화전이금속이 서로 긴밀하게 연결되어 우수한 전기전도성을 가질 수 있다. 반면, 기공률이 너무 높은 경우 박막이 전기전도 특성을 잃을 수 있으며, 기공률이 너무 낮은 경우 광투과도가 크게 떨어질 수 있다.

[0030] 한편, 본 발명의 일 예에 있어, 상기 다공성 텔루르화전이금속 박막의 텔루르화전이금속은 높은 결정성인 텔루르화전이금속일 수 있으며, 상세하게, 상기 다공성 텔루르화전이금속 박막은 하기 관계식 1을 만족하는 것일 수 있으며, 보다 좋게는 다공성 텔루르화전이금속 박막은 $1.8 \leq A_{Te}/A_M \leq 2$ 를 만족하는 것일 수 있다.

[0031] [관계식 1]

$$1.7 \leq A_{Te}/A_M \leq 2$$

[0033] (상기 관계식 1에서, A_{Te}는 텔루륨의 원자%이며, A_M는 전이금속(M)의 원자%이다.)

[0034] 즉, 다공성 텔루르화전이금속 박막은 텔루르화전이금속(MTe_x)에 있어, x가 2에 근접하는 높은 결정성을 가질 수 있으며, 이에 따라 전이금속 디칼코게나이드(transition metal dichalcogenide) 특유의 우수한 전기전도성을 확보할 수 있다.

[0035] 구체적인 일 예시로, 본 발명에 따른 상기 다공성 텔루르화전이금속 박막은 면저항이 0.1 내지 40 Ω/□이고, 400 내지 700 nm 파장 범위에서의 평균 광투과율이 20% 이상일 수 있으며, 보다 구체적으로는 면저항이 10 내지

40 $\Omega/\square$ 이고, 400 내지 700 nm 파장 범위에서의 평균 광투과율이 20 내지 90%일 수 있고, 더욱 구체적으로는 먼저항이 20 내지 40 $\Omega/\square$ 이고, 400 내지 700 nm 파장 범위에서의 평균 광투과율이 30 내지 50%일 수 있다.

[0036] 전술한 바와 같이, 본 발명의 일 양태에 따른 다공성 텔루르화전이금속(MTe_x) 박막은 높은 결정성을 가져 우수한 전기전도성을 가질 뿐만 아니라, 다공성 구조를 가짐으로써 보다 우수한 광투과성을 나타낼 수 있다.

[0037] 이를 위해서는 제조 공정 시 텔루르화전이금속(MTe_x)이 높은 결정성을 유지하도록 하면서, 박막은 적당한 다공성 구조를 가지도록 하는 것이 매우 중요하다.

[0038] 상세하게, 본 발명의 일 예에 따른 다공성 텔루르화전이금속 박막의 제조방법은, a) 기판 상에 텔루륨(Te)층을 형성하는 단계; b) 상기 텔루륨층 상에 텔루르화전이금속(MTe_x)층을 형성하여 이중층 구조의 박막을 제조하는 단계; 및 c) 상기 이중층 구조의 박막을 열처리하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하며, 상기 M은 니켈, 팔라듐, 구리, 백금, 로듐, 코발트, 망간, 스칸듐, 티타늄, 바나듐, 크롬, 니오븀, 몰리브덴, 철 및 텅스텐에서 선택되는 어느 하나의 전이금속일 수 있다.

[0039] 이처럼, 텔루르화전이금속(MTe_x)층을 형성하기 전 기판 상에 텔루륨(Te)층을 먼저 형성함으로써 후열처리 시 텔루르화전이금속(MTe_x)층에서 텔루륨이 증발하는 것을 방지하여 보다 높은 결정성을 가지도록 할 수 있으며, 적정 조건에서 후열처리를 수행함으로써 텔루르화전이금속(MTe_x) 박막이 적당한 다공성 구조를 가지도록 하여 우수한 광투과도를 확보하면서도 전기전도성이 크게 저하되지 않도록 할 수 있다.

[0040] 이하, 본 발명의 일 예에 따른 다공성 텔루르화전이금속 박막의 제조방법의 각 단계에 대하여 보다 상세히 설명한다.

[0041] 먼저, a) 기판 상에 텔루륨(Te)층을 형성하는 단계를 수행할 수 있다.

[0042] 이때, 상기 기판은 높은 광투과를 가지며, 열처리에 의해 변형되지 않는 것이라면 특별히 한정하지 않고 사용할 수 있으며, 구체적인 일 예로 유리기판 등일 수 있다.

[0043] 기판이 준비되면, 통상적인 스퍼터링 증착법을 통해 상기 기판 상에 텔루륨(Te)층을 형성할 수 있다. 구체적인 일 예시로, 상기 텔루륨(Te)층은 텔루륨 타겟에 30 내지 100 W의 전력을 인가하여 DC 스퍼터링 증착된 것일 수 있으며, 보다 좋게는 30 내지 80 W의 전력을 인가하여 DC 스퍼터링 증착된 것일 수 있다. 이와 같은 범위에서 텔루륨이 기판 상에 균일하게 증착될 수 있다. 반면, 전력이 너무 낮을 시 텔루륨 타겟이 제대로 스퍼터링 되지 않을 수 있으며, 전력이 너무 높을 시 전력에 의해 발생하는 열에 의해 텔루륨이 뭉치는 현상이 발생하여, 차후 텔루르화전이금속(MTe_x)층 증착 시 텔루르화전이금속 또한 서로 뭉쳐 증착되어 전기전도도가 크게 저하될 수 있다.

[0044] 또한, 본 발명의 일 예에 있어, 상기 텔루륨(Te)층 증착 시, DC 스퍼터링은 20 내지 30℃의 온도 및 1×10^{-6} 내지 1×10^{-2} torr의 진공 분위기 하에서 수행될 수 있다. 증착 시간은 상기 전력의 세기에 따라 달라질 수 있으며, 일 예로 40 W의 전력을 인가할 시 증착 시간은 50 내지 200초일 수 있으며, 100 W의 전력을 인가할 시 증착 시간은 50 내지 100초일 수 있으나, 이는 목표하는 텔루륨(Te)층의 두께에 따라 달라질 수 있다.

[0045] 구체적인 일 예로, 상기 텔루륨(Te)층의 두께는 1 내지 30 nm일 수 있으며, 보다 좋게는 5 내지 20 nm일 수 있다. 이와 같은 범위에서 c)단계의 열처리 시 텔루르화전이금속(MTe_x)층의 텔루륨이 증발하는 것을 방지하여 텔루르화전이금속이 높은 결정성을 가지도록 할 수 있으면서도 광투과도를 저하시키지 않을 수 있다.

[0046] 다음으로, b) 상기 텔루륨층 상에 텔루르화전이금속(MTe_x)층을 형성하여 이중층 구조의 박막을 제조하는 단계를 수행할 수 있으며, 이 또한 통상적인 스퍼터링 증착법을 통해 상기 텔루륨층 상에 텔루르화전이금속(MTe_x)층을 형성할 수 있다.

[0047] 구체적인 일 예시로, 상기 텔루르화전이금속(MTe_x)층은 텔루르화전이금속 타겟에 50 내지 200 W의 전력을 인가하여 RF 스퍼터링 증착된 것일 수 있으며, 보다 좋게는 80 내지 150 W의 전력을 인가하여 RF 스퍼터링 증착된 것일 수 있다. 이와 같은 범위에서 텔루르화전이금속(MTe_x)이 텔루륨층 상에 균일하게 증착될 수 있다. 반면, 전력이 너무 낮을 시 텔루르화전이금속 타겟이 제대로 스퍼터링 되지 않을 수 있다.

- [0048] 또한, 본 발명의 일 예에 있어, 상기 텔루르화전이금속(MTe_x)층 증착 시, RF 스퍼터링은 100 내지 300℃의 온도 및 1×10^{-6} 내지 1×10^{-2} torr의 진공 분위기 하에서 수행될 수 있다. 증착 시간은 상기 전력의 세기에 따라 달라질 수 있으며, 일 예로 90 W의 전력을 인가할 시 증착 시간은 100 내지 500초일 수 있으며, 보다 좋게는 150 내지 200초일 수 있으나, 이는 목표하는 텔루르화전이금속(MTe_x)층의 두께에 따라 달라질 수 있다.
- [0049] 구체적인 일 예로, 상기 텔루르화전이금속(MTe_x)층의 두께는 1 내지 50 nm일 수 있으며, 보다 좋게는 5 내지 40 nm, 더욱 좋게는 20 내지 30 nm일 수 있다. 이와 같은 범위에서 c)단계의 열처리 후 텔루르화전이금속(MTe_x)이 서로 긴밀히 연결되어 우수한 전기전도도를 유지하면서도, 다공성 구조에 의한 우수한 광투과도를 확보할 수 있다.
- [0050] 보다 좋게는, 상기 텔루륨(Te)층과 텔루르화전이금속(MTe_x)층의 두께 비율을 적절하게 조절하여 주는 것이 좋은데, 바람직할 일 예로, 상기 텔루륨(Te)층:텔루르화전이금속(MTe_x)층의 두께비는 1 : 1 내지 5일 수 있으며, 보다 좋게는 1 : 1 내지 3일 수 있다. 텔루르화전이금속(MTe_x)층 대비 텔루륨(Te)층의 두께가 너무 너무 얇으면 차후 열처리 시 텔루륨이 증발하는 것을 충분히 막지 못 하여 텔루르화전이금속(MTe_x)층 내 텔루륨의 함량이 크게 저하될 수 있으며, 이에 따라 전기전도도가 저하될 수 있다. 반대로, 텔루르화전이금속(MTe_x)층 대비 텔루륨(Te)층의 두께가 너무 두꺼우면 열처리 후에도 텔루륨(Te)층이 기판 상에 남아 있어 광투과도 및 전기전도도가 저하될 수 있다. 이에 텔루륨(Te)층을 완전히 날리기 위하여 열처리 시간을 너무 길게 하면 텔루르화전이금속(MTe_x)층의 기공률이 크게 올라가 이 역시 전기전도도의 저하를 초래할 수 있다.
- [0051] 한편, 본 발명의 일 예에 있어, 상기 텔루르화전이금속 타겟은 전이금속(M):Te의 원자비가 45:55 내지 35:65인 합금 분말로 제조된 것일 수 있으며, 보다 좋게는 전이금속(M):Te의 원자비가 43:57 내지 40:60인 합금 분말로 제조된 것일 수 있다. 이와 같은 원자비를 가진 텔루르화전이금속 타겟을 사용함으로써 텔루르화전이금속(MTe_x)층의 결정성을 더욱 높일 수 있으며, 이를 통해 전기전도도를 보다 향상시킬 수 있다.
- [0052] 다음으로, c) 상기 이중층 구조의 박막을 열처리하는 단계를 수행할 수 있다.
- [0053] 본 단계는 상기 a)단계 및 b)단계의 스퍼터링 증착을 통해 각각 증착된 텔루륨(Te)층 및 텔루르화전이금속(MTe_x)층에 열을 가하여 텔루르화전이금속(MTe_x)층을 다공질화 하기 위한 단계로, 전술한 바와 같이, 텔루르화전이금속(MTe_x)층을 형성하기 전 기판 상에 텔루륨(Te)층을 먼저 형성함으로써 열처리 시 텔루르화전이금속(MTe_x)층에서 텔루륨이 증발하는 것을 방지하여 보다 텔루르화전이금속(MTe_x)층이 높은 결정성을 가지도록 할 수 있으며, 적정 조건에서 열처리를 수행함으로써 텔루르화전이금속(MTe_x) 박막이 적당한 다공성 구조를 가지도록 하여 우수한 광투과도를 확보하면서도 전기전도성이 크게 저하되지 않도록 할 수 있다.
- [0054] 바람직한 일 예시로, 상기 c)단계의 열처리는 150 내지 300℃에서 5 내지 30분 동안 수행될 수 있으며, 보다 좋게는 180 내지 280℃에서 10 내지 25분 동안 수행될 수 있고, 가장 좋게는 230 내지 250℃에서 15 내지 20분 동안 수행될 수 있다. 이때, 진공도는 1×10^{-7} 내지 1×10^{-4} torr의 고진공일 수 있다. 이와 같은 범위에서 적당한 다공성 구조를 가진 다공성 텔루르화전이금속 박막을 제조할 수 있으며, 텔루륨층의 텔루륨이 기판 상에 거의 남아있지 않도록 함에 있어 효과적일 수 있다.
- [0055] 구체적인 일 예시로, 상기 다공성 텔루르화전이금속 박막은 조성 크기의 기공을 가진 것일 수 있으며, 상기 조성 크기의 기공은 평균 단축 길이가 3 내지 300 nm이고, 평균 장축 길이가 10 내지 1500 nm인 것일 수 있다. 보다 좋게는 상기 기공은 상대적으로 더 작은 크기를 가진 제1기공 및 상대적으로 더 큰 기공을 가진 제2기공을 포함하는 것일 수 있으며, 상세하게 상기 제1기공은 평균 단축 길이가 5 내지 15 nm이고, 평균 장축 길이가 15 내지 25 nm인 것일 수 있다. 또한 상기 제2기공은 평균 단축 길이가 200 내지 500 nm이고, 평균 장축 길이가 1000 내지 1300 nm인 것일 수 있다. 이와 같은 범위에서 다공성 텔루르화전이금속 박막의 전기전도성을 크게 저하시키지 않으면서도 광투과도를 효과적으로 향상시킬 수 있다.
- [0056] 이때, 상기 다공성 텔루르화전이금속 박막의 기공률은 30 내지 60%일 수 있으며, 보다 좋게는 40 내지 55%일 수 있다. 이와 같은 범위에서 다공성 텔루르화전이금속 박막이 다공성 구조를 가지면서도 텔루르화전이금속이 서로 긴밀하게 연결되어 우수한 전기전도성을 가질 수 있다. 반면, 기공률이 너무 높은 경우 박막이 전기전도 특성을

있을 수 있으며, 기공률이 너무 낮은 경우 광투과도가 크게 떨어질 수 있다.

- [0057] 한편, 본 발명의 일 예에 있어, 상기 다공성 텔루르화전이금속 박막의 텔루르화전이금속은 높은 결정성을 가진 결정질 텔루르화전이금속일 수 있으며, 상세하게, 상기 다공성 텔루르화전이금속 박막은 하기 관계식 1을 만족하는 것일 수 있으며, 보다 좋게는 다공성 텔루르화전이금속 박막은 $1.8 \leq A_{Te}/A_M \leq 2$ 를 만족하는 것일 수 있다.
- [0058] [관계식 1]
- [0059] $1.7 \leq A_{Te}/A_M \leq 2$
- [0060] (상기 관계식 1에서, A_{Te} 는 텔루륨의 원자%이며, A_M 는 전이금속(M)의 원자%이다.)
- [0061] 즉, 다공성 텔루르화전이금속 박막은 텔루르화전이금속(MTe_x)에 있어, x가 2에 근접하는 높은 결정성을 가질 수 있으며, 이에 따라 전이금속 디칼코게나이드(transition metal dichalcogenide) 특유의 우수한 전기전도성을 확보할 수 있다.
- [0062] 한편, 본 발명의 일 예에 따른 다공성 텔루르화전이금속 박막의 제조방법에 있어, d) 다공성 텔루르화전이금속 박막을 박리하는 단계가 추가적으로 수행될 수 있다.
- [0063] 텔루르화전이금속(MTe_x)층은 증착될 때 아일랜드로 성장하기 때문에 임계 두께 이하에서는 전기적으로 분리될 수 있다. 즉, 증착 시간의 감소만으로는 보다 얇은 다공성 텔루르화전이금속 박막을 제조하는 것이 용이하지 않음에 따라, 보다 더 우수한 광투과도를 확보하기 위해서는 다른 방법을 통해 다공성 텔루르화전이금속 박막의 두께를 감소시켜야 한다. 이에 따라 초음파 박리 등의 기계적 박리, 액상 박리(Chemical exfoliation) 등의 화학적 박리를 통해 다공성 텔루르화전이금속 박막의 두께를 줄일 수 있다.
- [0064] 이하, 실시예를 통해 본 발명에 따른 다공성 텔루르화전이금속 박막 및 이의 제조방법에 대하여 더욱 상세히 설명한다. 다만 하기 실시예는 본 발명을 상세히 설명하기 위한 하나의 참조일 뿐 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니며, 여러 형태로 구현될 수 있다.
- [0065] 또한 달리 정의되지 않은 한, 모든 기술적 용어 및 과학적 용어는 본 발명이 속하는 당업자 중 하나에 의해 일반적으로 이해되는 의미와 동일한 의미를 갖는다. 본원에서 설명에 사용되는 용어는 단지 특정 실시예를 효과적으로 기술하기 위함이고 본 발명을 제한하는 것으로 의도되지 않는다. 또한 명세서에서 특별히 기재하지 않은 첨가물의 단위는 중량%일 수 있다.
- [0066] [실시예 1]
- [0067] 순도 99.999%의 텔루륨(Te) 타겟에 100 W의 전력을 인가하여 DC 스퍼터링 방법으로 유기기관 상에 텔루륨을 증착하였다. 이때 증착은 실온(25℃) 및 5×10^{-3} torr의 진공 분위기 하에서 50초 동안 수행되었으며, 20 nm의 텔루륨층을 형성하였다.
- [0068] 다음으로, $Ni_{42}Te_{58}$ 스퍼터링 타겟에 90 W의 전력을 인가하여 RF 스퍼터링 방법으로 상기 텔루륨층 상에 텔루르화니켈층을 증착하였다. 이때 증착은 200℃ 및 5×10^{-3} torr의 진공 분위기 하에서 200초 동안 수행되었으며, 30 nm의 텔루르화니켈층을 형성하여 이중층 구조의 박막을 제조하였다. 이후, 상기 이중층 구조의 박막을 RF 스퍼터에서 바로 꺼내 급속 냉각하였다.
- [0069] 끝으로, 이중층 구조의 박막을 가열로에 넣고, 200℃ 및 1×10^{-6} torr의 진공 분위기 하에서 10분 동안 열처리하여 다공성 텔루르화니켈 박막을 제조하였다.
- [0070] [실시예 2]
- [0071] 텔루륨층/텔루르화니켈층이 형성된 이중층 구조의 박막을 가열로에 넣고 20분 동안 열처리한 것 외 모든 과정을 실시예 1과 동일하게 진행하였다.
- [0072] [실시예 3]
- [0073] 40 W의 전력을 인가하여 10 nm 두께의 텔루륨을 증착한 것 및 텔루륨층/텔루르화니켈층이 형성된 이중층 구조의 박막을 가열로에 넣고 250℃에서 20분 동안 열처리한 것 외 모든 과정을 실시예 1과 동일하게 진행하였다.

[0074] [실시예 4]

[0075] 텔루륨층/텔루르화니켈층이 형성된 이중층 구조의 박막을 가열로에 넣고 200℃에서 10분 동안 열처리한 것 외 모든 과정을 실시예 3과 동일하게 진행하였다.

[0076] [실시예 5]

[0077] 40 W의 전력을 인가하여 80초 동안 텔루륨을 증착한 것 외 모든 과정을 실시예 1과 동일하게 진행하였다.

[0078] [비교예 1]

[0079] $\text{Ni}_{42}\text{Te}_{58}$ 스퍼터링 타겟에 90 W의 전력을 인가하여 RF 스퍼터링 방법으로 유리기판 상에 텔루르화니켈층을 증착하였다. 이때 증착은 200℃ 및 5×10^{-3} torr의 진공 분위기 하에서 200초 동안 수행되었으며, 두께 37 nm의 텔루르화니켈 박막을 제조하였다. 이후, 텔루르화니켈 박막을 RF 스퍼터에서 바로 꺼내 급속 냉각하였다.

[0080] [비교예 2]

[0081] 비교예 1과 동일한 방법으로 통해 두께 37 nm의 텔루르화니켈 박막을 제조하였다. 다음으로, 텔루르화니켈 박막을 가열로에 넣고, 200℃ 및 5×10^{-3} torr의 진공 분위기 하에서 20분 동안 열처리하여 다공성 텔루르화니켈 박막을 제조하였다.

표 1

[0082]

	Te층	NiTe_x 층	열처리
실시예 1	100 W/ 실온/ 50초	90 W/ 200℃/ 200초	200℃/ 10분
실시예 2	100 W/ 실온/ 50초	90 W/ 200℃/ 200초	200℃/ 20분
실시예 3	40 W/ 실온/ 50초	90 W/ 200℃/ 200초	250℃/ 20분
실시예 4	40 W/ 실온/ 50초	90 W/ 200℃/ 200초	200℃/ 10분
실시예 5	40 W/ 실온/ 80초	90 W/ 200℃/ 200초	200℃/ 10분
비교예 1	x	90 W/ 200℃/ 200초	x
비교예 2	x	90 W/ 200℃/ 200초	200℃/ 20분

[0083] [특성 분석]

[0084] 상기 실시예 1 내지 5 및 비교예 1 내지 2에서 제조된 각 박막의 특성을 하기 기재된 방법을 통해 분석하였으며, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[0085] 1) Te/Ni 원자비 : 주사전자현미경-에너지분산형 분광분석기(SEM-EDS)로 텔루륨/니켈(Te/Ni)의 원자비를 측정하였다.

[0086] 2) 두께 (nm): Focused ion beam(FIB, Helios NanoLAB 600i)을 이용하여 증착된 텔루륨층(Te층), 텔루르화니켈층(NiTe_x 층) 및 열처리된 다공성 박막의 두께를 각각 측정하였다.

[0087] 3) 면저항 ($\Omega/\square$): 4-탐침 프로브(4 point probe)로 면저항을 측정하였다.

[0088] 4) 광투과율 (%): UV visible spectrometry(Cary 100)를 이용하여 400 내지 700 nm 범위에서의 평균 광투과율을 분석하였다. 이때, 베이스라인은 박막이 증착되지 않은 유리기판을 기준으로 하였다.

[0089] 5) 기공 크기(nm) 및 기공률 (%): 주사전자현미경(SEM) 이미지를 통해 박막의 표면 구조를 촬영한 후 작은 기공의 평균 길이(단축/장축)와 큰 기공의 평균 길이(단축/장축)를 각각 측정하였으며, 이를 통해 기공률(%)을 산출하였다.

표 2

[0090]

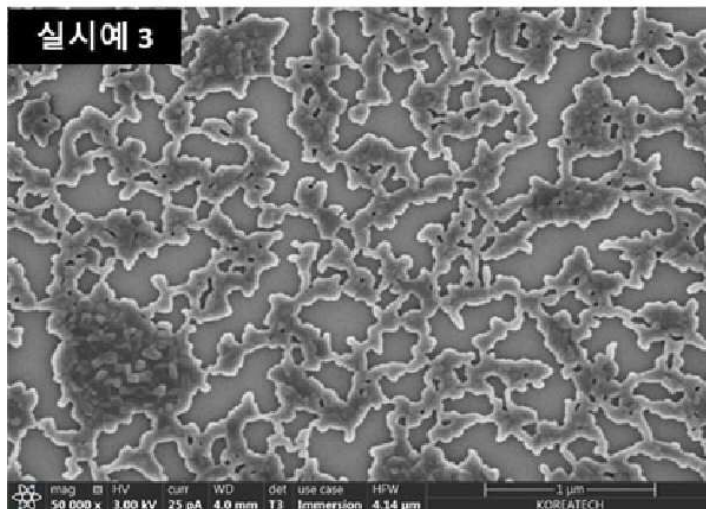
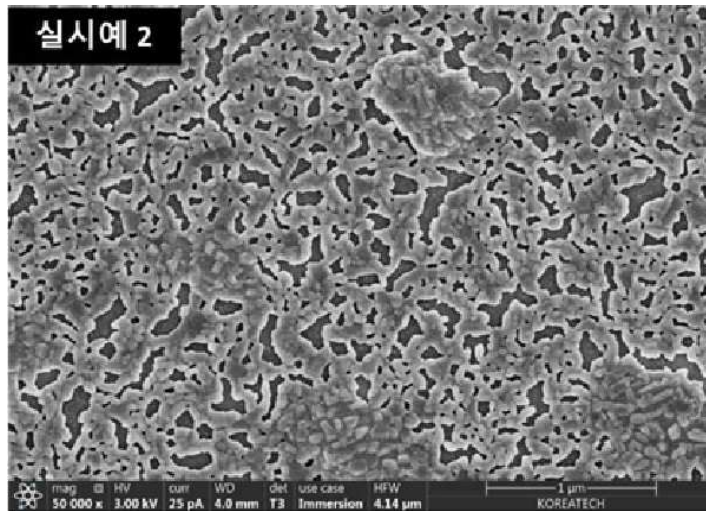
	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	비교예 1	비교예 2
Te/Ni 원자비	1.83	1.84	1.80	1.82	1.97	1.68	1.51

두께 (nm)	Te층	20	20	10	10	20	x	x
	NiTe _x 층	37	37	37	37	37	30	30
	박막	40	55	40	45	48	30	30
면저항 (Ω/□)		25.7	27.3	36.8	49	25.8	26.1	26.9
광투과율 (%)		17.8	19.8	35.1	32	19.4	23.2	19.7
기공률 (%)		20.1	19.9	47.9	17.2	20.2	0	0
기공 크기 (nm)	작은기공	10/10	8/15	10/19	10/10	20/20	0	0
	큰기공	15/20	135/451	286/1122	20/30	40/300	0	0

- [0091] 상기 표 1을 통해 알 수 있는 바와 같이, 본 발명의 일 예에 따라 제조된 텔루르화니켈 박막은 작은기공과 큰기공으로 이루어진 다공성 구조를 가지며, 이에 따라 보다 두꺼운 상태에서도 우수한 광투과율 및 면저항을 가질 수 있다.
- [0092] 구체적으로, 실시예 3에 따라 제조된 텔루르화니켈 박막은 250℃에서 20분 동안 열처리됨에 따라 면저항이 40 Ω/□보다 낮으면서도 광투과율이 35.1%로 높아, 두 특성이 모두 우수하였다.
- [0093] 반면, 열처리 온도 및 시간만을 달리한 실시예 4(200℃ 10분)의 경우, 큰 기공이 거의 형성되지 않았고 기공률도 17.2%로 매우 낮아 광투과율이 실시예 3보다 크게 낮았으며, 면저항 역시 49 Ω/□로 매우 높았다.
- [0094] 한편, 실시예 1, 2 및 5의 경우에도 열처리에 의해 큰 기공이 거의 형성되지 않았으며, 열처리 후에도 텔루륨층이 완전히 제거되지 않아 광투과율이 매우 낮았다. 이를 통해 열처리 온도 및 시간이 면저항과 광투과율 특성이 우수한 다공성 텔루르화니켈 박막을 제조함에 있어 매우 중요함을 확인할 수 있었다.
- [0095] 이상과 같이 특정된 사항들과 한정된 실시예를 통해 본 발명이 설명되었으나, 이는 본 발명의 보다 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것일 뿐, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다.
- [0096] 따라서, 본 발명의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

도면

도면1



도면2

