



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0019536
(43) 공개일자 2022년02월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 41/314 (2013.01) C23C 16/02 (2006.01)
C23C 16/30 (2006.01) C23C 16/56 (2006.01)
C23C 26/00 (2006.01) H01L 41/18 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01L 41/314 (2013.01)
C23C 16/0281 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-0100079
(22) 출원일자 2020년08월10일
심사청구일자 2020년08월10일

(71) 출원인
연세대학교 산학협력단
서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)
(72) 발명자
최현진
서울특별시 성북구 성북로4길 52, 206동 2105호(돈암동, 한신한진아파트)
박상원
서울특별시 구로구 디지털로23길 11, 403호(가리봉동)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김홍균

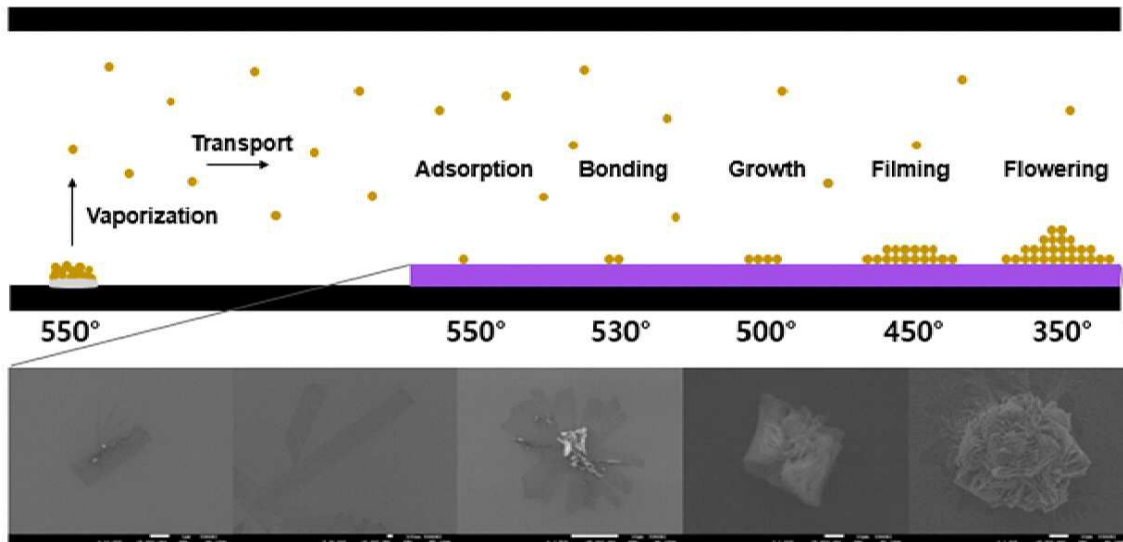
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 압광전 단일 소자 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 압광전 단일 소자 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 투명 기관에 비대칭성(Non-centrosymmetry) 무기소재인 2차원 모노 칼코겐화물(GeS, GeSe, SnS, and SnSe)과 원자제어를 통한 합금(alloys) ($\text{GeS}_x\text{Se}_{1-x}$, $\text{SnS}_x\text{Se}_{1-x}$, etc.)층을 전사 후 다층 구조(multilayer)를 형성하고, 표면에 나노 크기의 금 나노 입자를 증착(deposition)하여 나노 입자 주변에서 플라즈모닉 특성을 극대화하고, 발광 세기가 향상되거나 저감되는 특성을 제어함으로써 압광전 효과를 높이기 위한 압광전 단일 소자 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C23C 16/305 (2013.01)

C23C 16/56 (2013.01)

C23C 26/00 (2013.01)

H01L 41/18 (2013.01)

(72) 발명자

첸장푸

서울특별시 서대문구 성산로18길 48(연희동)

손알로이시우스

서울특별시 서대문구 모래내로 151, 101동 1010호
(남가좌동, 디엠씨엘가)

장우선

서울특별시 강남구 일원로 127, 107동 201호(일원
동, 가람아파트)

유수현

울산광역시 울주군 삼남면 작괘들길 41, 107동 60
9호(경동우신알프스타운)

황우현

서울특별시 서초구 바우피로43길 23, 101호 (양재
동, 양재테크노2차아파트)

김동하

서울특별시 마포구 서강로9길 45, 101동 703호(창
전동, 태영아파트)

김민주

경기도 부천시 장말로 369, 303호(심곡동)

김기홍

서울특별시 서대문구 연희로14길 6, 504호(연희동,
제니더플레인)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711105456
과제번호	2018M3D1A1058926
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	미래소재디스커버리지원(R&D)
연구과제명	인공 공감각 일렉트로닉스 플랫폼 개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	연세대학교
연구기간	2018.07.16 ~ 2024.07.15

명세서

청구범위

청구항 1

저압 화학기상증착법(LP-CVD)을 이용하여 기재 상에 2차원 모노 칼코겐화물을 성장시키는 단계;

상기 성장시킨 2차원 모노 칼코겐화물을 투명 기관 상에 전사시키는 단계; 및

상기 2차원 모노 칼코겐화물의 표면에 스핀 코팅법을 이용하여 금 나노 입자를 증착하는 단계를 포함하는 압광 전 단일 소자의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 2차원 모노 칼코겐화물을 성장시키는 단계는,

상기 기재를 전자 빔 증발기 시스템(e-beam evaporator)에 위치시킨 후, 1.0×10^{-7} torr 이하의 고진공에서 금속 촉매를 증착시키는 단계;

상기 금속 촉매가 증착된 기재와 모노 칼코겐화물 분말을 10cm 이내의 거리로 석영관 내에 배치하는 단계; 및

불활성 가스 분위기 및 400~500℃의 온도에서 2차원 모노 칼코겐화물을 합성하는 단계를 포함하는 압광전 단일 소자의 제조방법.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 2차원 모노 칼코겐화물을 합성하는 단계 이후, 상기 2차원 모노 칼코겐화물의 칼코겐 원자를 다른 칼코겐 원자로 치환하여 야누스(Janus) 타입 물질($AB_xB'_{1-x}$, A는 Ge 또는 Sn, B 및 B'는 각각 독립적으로 S 또는 Se, $0 < x < 1$, 단, B와 B'는 서로 다른 원소임)을 설계하는 단계를 포함하는 압광전 단일 소자의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 성장시킨 2차원 모노 칼코겐화물을 투명 기관 상에 전사시키는 단계는,

상기 기재 상에 성장된 2차원 모노 칼코겐화물을 에탄올에 담그고, 초음파 분산기를 이용하여 분산 용액을 제조하는 제1 단계;

상기 분산 용액을 상기 투명 기관 상에 떨어뜨리는 제2 단계; 및

상기 제1 단계 및 제2 단계를 n번(n은 1 이상 10 이하의 정수) 수행하여 상기 투명 기관 상에 2차원 모노 칼코겐화물을 n층 형성시키는 단계를 포함하는 압광전 단일 소자의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 성장시킨 2차원 모노 칼코겐화물을 투명 기관 상에 전사시키는 단계는,

상기 기재 상에 성장된 2차원 모노 칼코겐화물에 폴리디메틸실록산(PDMS) 스탬프를 접촉시키는 제1 단계;

상기 스탬프를 떼어낸 후, 상기 투명 기관 상에 접촉시키는 제2 단계; 및

상기 제1 단계 및 제2 단계를 n번(n은 1 이상의 정수) 수행하여 상기 투명 기관 상에 2차원 모노 칼코겐화물을 n층 형성시키는 단계를 포함하는 압광전 단일 소자의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 금 나노 입자를 증착하는 단계에서, 상기 금 나노 입자는 도데케인치올 캡핑된(1-dodecanethiol capped) 구형의 금(Au) 나노 입자와 양친성 블록공중합체(polystyrene-block-poly(2-vinylpyridine))로 캡핑된 금 나노 막대이며, 금 나노 입자가 표면에 도입된 압광전 단일 소자의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 투명 기판은 FTO 또는 ITO 기판인 압광전 단일 소자의 제조방법.

청구항 8

투명 기판;

상기 투명 기판 상에 배치되는 2차원 모노 칼코겐화물층; 및

상기 2차원 모노 칼코겐화물층 상에 배치되는 금속 나노 입자 층을 포함하는 압광전 단일 소자.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 투명 기판은 FTO 또는 ITO 기판인 압광전 단일 소자.

청구항 10

제8항에 있어서,

상기 금속 나노 입자 층은 도데케인치올 캡핑된(1-dodecanethiol capped) 금(Au) 나노 입자 또는 양친성 블록공중합체(polystyrene-block-poly(2-vinylpyridine))로 캡핑된 금 나노 막대를 포함하는 압광전 단일 소자.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 압광전 단일 소자 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 투명 기판에 비대칭성(Non-centrosymmetry) 무기소재인 2차원 모노 칼코겐화물(GeS, GeSe, SnS, and SnSe)과 원자제어를 통한 합금(alloys) ($\text{GeS}_x\text{Se}_{1-x}$, $\text{SnS}_x\text{Se}_{1-x}$, etc.)층을 전사 후 다층 구조 (multilayer)를 형성하고, 표면에 나노 크기의 금 나노 입자를 증착(deposition)하여 금 나노 입자 주변에서 플라즈모닉 특성을 극대화하고, 발광 세기가 향상되거나 저감되는 특성을 제어함으로써 플라즈모닉 효과를 높이기 위한 압광전 단일 소자 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 가시광 영역대의 다기능 디스플레이/센서를 위한 많은 연구 중 플렉시블/웨어블 일렉트로닉스 플랫폼에서 2차원 구조의 III-V족 반도체, III족-질화물, 2차원 칼코겐화합물 등 직접 천이형의 큰 에너지 밴드 갭(band gap)을 가지고 있어 질화물의 조성에 따라 거의 전파장 영역의 빛을 얻을 수 있고, 2차원 얇은 막으로 이루어진 물질들을 반데르 발스 상호작용(van der Waals interaction)을 이용하여 수직으로 쌓은 구조인 이종구조(heterostructure) 제작이 가능하기 때문에 많은 특성 개발이 이뤄지고 있다.

[0003] 특히, 유연하고 안정적이며, 에너지 밴드 갭(band gap) 제어가 가능하고 각각의 층이 결함이 적고 결정성이 좋으며, 각 층간의 경계면에서의 격자 결함이 적어야 한다. 이를 위해 필수적으로 요구되는 것이 2차원 모노 칼코겐화합물(GeS, GeSe, SnS 및 SnSe)의 증착과 다층 구조 (multilayer)를 형성하는 것이다.

[0004] 종래의 칼코겐화합물 광전자 소자 제작 방법의 일례로, 대한민국 공개 특허 제 10-2014-0037702 (2014.03.27)에

기재된 "다층 전이금속 칼코겐화합물을 이용한 투명전자소자, 이를 이용한 광전자 소자 및 트랜지스터 소자"는 투명 전도성 물질로 이루어진 복수의 전극제작 단계, 다층 전이금속 칼코겐 화합물(Transition Metal Dichalcogenides)에 의해 상기 복수의 전극 사이에 채널이 형성단계로 이루어져 있다.

[0005] 종래의 2차원 전이금속 디칼코겐 화합물 광전자 소자 제작 방법의 일례로, 대한민국 공개 특허 제 10-2017-0001160 (2017.01.04)에 기재된 "이차원 전이금속 디칼코겐 화합물을 발광층으로 하는 발광소자와 그 제조방법"은 성장기관상에서 기상화학증착법(CVD)을 이용하여 전이금속 디칼코겐 화합물을 성장시켜 박막으로 제조하는 단계, 소자기판상에 정공주입층과 정공수송층을 형성하는 단계, 상기 정공수송층 위에 고분자 절연체를 코팅하여 제1 절연층을 형성하는 단계, 상기 제1 절연층에 발광층으로 상기 제조된 박막을 전사하는 단계, 전사된 박막 위에 다시 고분자 절연층을 코팅하여 제2 절연층을 형성하는 단계, 상기 제2 절연층 위에 전자수송층을 형성하는 단계 및 상기 전자수송층 위에 전극을 형성하는 단계로 이루어져 있다.

[0006] 상술한 칼코겐화합물 광전자 소자 제작 방법은 다소 복잡한 공정과 2차원 모노 칼코겐화합물 성장이 어려우며, 대량생산이 다소 어렵다는 단점을 가지고 있다. 또한, 단일 칼코겐화합물로 소자를 제작할 경우 샘플의 손상과 불안정하기 때문에 공정의 개선과 기타 촉매의 첨가 필요하다.

[0007] 따라서, 2차원 모노 칼코겐화합물(GeS, GeSe, SnS 및 SnSe)을 저진공 화학기상증착법(LP-CVD)를 이용하여 대면적으로 성장을 하여 대량생산이 가능하고, 1.6 eV의 indirect band gap을 가지면서, 두께 제어를 통해 두께 변화에 따라 발광특성 변화를 유도할 수 있고, 금속 나노 구조체를 이용하여 소자 안정성과 광전특성을 향상시킬 수 있는 소자 개발이 필요하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여, 저진공 화학기상증착법(LP-CVD)를 이용하여 2차원 모노(mono) 칼코겐화합물 성장과 도핑 및 합금 ($\text{GeS}_x\text{Se}_{1-x}$, $\text{SnS}_x\text{Se}_{1-x}$, etc.)을 이용하여 조성, 두께에 따른 에너지 밴드 갭(band gap)의 제어를 통한 광전자(optoelectronic) 특성을 높이고, 다층 구조(multilayer)를 형성하는 방법과 금 나노 입자를 이용한 압광전 단일 소자의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다. 또한, 상기 제조 방법에 의해 제조된 압광전 단일 소자를 제공하는 것도 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0009] 상기한 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 저압 화학기상증착법(LP-CVD)을 이용하여 기재 상에 2차원 모노 칼코겐화합물을 성장시키는 단계; 상기 성장시킨 2차원 모노 칼코겐화합물을 투명 기관 상에 전사시키는 단계; 및 상기 2차원 모노 칼코겐화합물의 표면에 스핀 코팅법을 이용하여 금 나노 입자를 증착하는 단계를 포함하는 압광전 단일 소자의 제조방법을 제공한다.

[0010] 이때, 상기 2차원 모노 칼코겐화합물을 성장시키는 단계는, 상기 기재를 전자 빔 증발기 시스템(e-beam evaporator)에 위치시킨 후, 1.0×10^{-7} torr 이하의 고진공에서 금속 촉매를 증착시키는 단계; 상기 금속 촉매가 증착된 기재와 모노 칼코겐화합물 분말을 10cm 이내의 거리로 석영관 내에 배치하는 단계; 및 불활성 가스 분위기 및 400~500℃의 온도에서 2차원 모노 칼코겐화합물을 합성하는 단계를 포함할 수 있다.

[0011] 여기서, 상기 압광전 단일 소자의 제조방법은 상기 2차원 모노 칼코겐화합물을 합성하는 단계 이후, 상기 2차원 모노 칼코겐화합물의 칼코겐 원자를 다른 칼코겐 원자로 치환하여 야누스(Janus) 타입 물질($\text{AB}_x\text{B}'_{1-x}$, A는 Ge 또는 Sn, B 및 B'는 각각 독립적으로 S 또는 Se, $0 < x < 1$, 단, B와 B'는 서로 다른 원소임)을 설계하는 단계를 포함할 수 있다.

[0012] 또, 상기 성장시킨 2차원 모노 칼코겐화합물을 투명 기관 상에 전사시키는 단계는, 상기 기재 상에 성장된 2차원 모노 칼코겐화합물을 에탄올에 담그고, 초음파 분산기를 이용하여 분산 용액을 제조하는 제1 단계; 상기 분산 용액을 상기 투명 기관 상에 떨어뜨리는 제2 단계; 및 상기 제1 단계 및 제2 단계를 n번(n은 1이상의 정수) 수행하여 상기 투명 기관 상에 2차원 모노 칼코겐화합물을 n층 형성시키는 단계를 포함할 수 있다.

[0013] 또한, 상기 성장시킨 2차원 모노 칼코겐화합물을 투명 기관 상에 전사시키는 단계는, 상기 기재 상에 성장된 2차원 모노 칼코겐화합물에 폴리디메틸실록산(PDMS) 스탬프를 접촉시키는 제1 단계; 상기 스탬프를 떼어낸 후, 상기 투명 기관 상에 접촉시키는 제2 단계; 및 상기 제1 단계 및 제2 단계를 n번(n은 1이상의 정수) 수행하여 상기

투명 기관 상에 2차원 모노 칼코겐화물을 n층 형성시키는 단계를 포함할 수도 있다.

[0014] 상기 금속 나노 입자를 증착하는 단계에서, 상기 금속 나노 입자는 도데케인치올 캡핑된(1-dodecanethiol capped) 구형의 금(Au) 나노 입자와 양친성 블록 공중합체(polystyrene-block-poly(2-vinylpyridine))로 캡핑된 금 나노 막대일 수 있다.

[0015] 상기 투명 기관은 FTO 또는 ITO 기관일 수 있다.

[0016] 아울러, 본 발명은 투명 기관; 상기 투명 기관 상에 배치되는 2차원 모노 칼코겐화물층; 및 상기 2차원 모노 칼코겐화물층 상에 배치되는 금속 나노 입자층을 포함하는 압광전 단일 소자도 제공한다.

[0017] 여기서, 상기 투명 기관은 FTO 또는 ITO 기관일 수 있고, 상기 금속 나노 입자는 도데케인치올 캡핑된(1-dodecanethiol capped) 구형의 금(Au) 나노 입자와 양친성 블록 공중합체(polystyrene-block-poly(2-vinylpyridine))로 캡핑된 금 나노 막대일 수 있다.

발명의 효과

[0018] 본 발명에 따른 압광전 단일 소자의 제조방법은 2차원 모노 칼코겐화물을 도핑 및 합금 형성 유도 및 다층 구조(multilayer) 소자를 형성하여, 상기 소자 위에 금 나노 입자를 이용하여 플라즈모닉 결합효과 극대화 발현을 유도시킨다. 특히, 원자 제어 기술을 통한 원자 치환과 두께 조절로 단결정의 모노 칼코겐화물 단일 소자 구현이 가능하다. 단일층 모노 칼코겐화물 합성은 최적화를 통해 대면적으로 성장시킬 수 있다.

[0019] 또한, 다층 구조의 칼코겐화물 소자에 대한 플라즈모닉 성질 도입은 금 나노 입자를 표면에 도입하여 압전 소재의 플라즈모닉 특성을 극대화하고 플라즈모닉 효과에 의해 향상된 압광전 효과를 얻을 수 있다. 추가적으로, 원자를 치환하여 야누스(Janus)-타입 물질을 설계하고, 구조적 뒤틀림 정도를 증대하여 조성에 따른 전자구조를 변화/유도 함으로써 광학 특성을 제어할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0020] 도 1은 제조예 1에 따른 2차원 모노 칼코겐화물의 합성 과정과 SEM 이미지를 도시한 것이다.

도 2는 제조예 1에 따른 음이온이 혼합된 2차원 모노 칼코겐화물 구조들의 조성에 따른 전자구조 분석 결과를 도시한 것이다.

도 3은 도 2에서 고려된 구조들의 광학적 흡수 스펙트럼을 밀도범함수법 전산모사 기법을 활용하여 시뮬레이션한 결과를 도시한 것이다.

도 4는 제조예 3의 금 나노 입자와 나노 막대를 도입한 소자 구성을 도시한 것이다.

도 5는 제조예 3에 따른 소자의 PL 측정 데이터 결과를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0021] 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 본문에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 본 발명을 특정한 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[0022] 각 도면을 설명하면서 유사한 참조부호를 유사한 구성요소에 대해 사용하였다. 첨부된 도면에 있어서, 구조물들의 치수는 본 발명의 명확성을 위하여 실제보다 확대하여 도시한 것이다. 제1, 제2 등의 용어는 다양한 구성요소들을 설명하는데 사용될 수 있지만, 상기 구성요소들은 상기 용어들에 의해 한정되어서는 안 된다. 상기 용어들은 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다. 예를 들어, 본 발명의 권리 범위를 벗어나지 않으면서 제1 구성요소는 제2 구성요소로 명명될 수 있고, 유사하게 제2 구성요소도 제1 구성요소로 명명될 수 있다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다.

[0023] 본 출원에서, "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, 부분품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다. 또한, 층, 막, 영역, 판 등의 부분이 다른 부분 "상에" 있다고 할 경우, 이는 다른 부분 "바로 위에" 있는 경우뿐만 아니라 그 중간에 또 다른 부분이 있는 경우도 포함한다. 반대로 층, 막, 영역, 판 등의 부분이 다른 부분 "하에" 있다고 할 경우, 이는 다른 부분 "바로 아래에" 있는 경우뿐만 아니라 그 중간에 또 다

른 부분이 있는 경우도 포함한다. 또한, 본 출원에서 "상에" 배치된다고 하는 것은 상부뿐 아니라 하부에 배치되는 경우도 포함하는 것일 수 있다.

- [0024] 이하, 본 발명의 실시예를 보다 상세히 설명하고자 한다.
- [0025] 본 발명은 플라즈몬 공명에 의한 압광전 (photoluminescence) 특성 향상을 위한 2차원 칼코겐화물층과 나노 크기의 금속 입자를 이용한 압광전 단일 소자의 제조방법에 관한 것이다.
- [0026] 구체적으로, 일 실시예에 따른 압광전 단일 소자의 제조방법은 저압 화학기상증착법(LP-CVD)을 이용하여 기재 상에 2차원 모노 칼코겐화물을 성장시키는 단계를 포함할 수 있다.
- [0027] 이때, 2차원 모노 칼코겐화물을 성장시키는 단계 이전에, 기재를 세정하는 단계를 추가로 포함할 수 있다. 예를 들어, 세정하는 단계는 대기 조건 하에서 물, 아세톤, 알코올류, 산성 물질 등의 용매에 의해 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0028] 2차원 모노 칼코겐화물을 성장시키는 단계는, 기재를 전자 빔 증발기 시스템(e-beam evaporator)에 위치시킨 후, 1.0×10^{-7} torr 이하의 고진공에서 금속 촉매를 증착시키는 단계; 금속 촉매가 증착된 기재와 모노 칼코겐화물 분말을 10cm 이내의 거리로 석영관 내에 배치하는 단계; 및 불활성 가스 분위기 및 400~500℃의 온도에서 2차원 모노 칼코겐화물을 합성하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0029] 또한, 기재의 형상, 구조, 크기 등에 대해서는 특별히 제한이 없으며, 목적에 따라 적절히 선택할 수 있다. 구체적으로, 기재의 구조는 단층 또는 적층일 수 있고, 기재의 재료는 Si 등의 무기 재료 등일 수 있다.
- [0030] 2차원 모노 칼코겐화물을 합성하는 단계는, 보다 구체적으로 아르곤(Ar) 가스를 200 sccm으로 약 1시간 동안 흘려줘 합성 분위기 유지시키고, 20 °C/min 승온 속도로 450 °C에서 10분간 합성이 이루어지며, 합성 시에는 60 torr, 아르곤(Ar) 가스는 50 sccm 분위기를 유지하는 것일 수 있다.
- [0031] 또한, 2차원 모노 칼코겐화물을 합성하는 단계 이후, 2차원 모노 칼코겐화물의 칼코겐 원자를 다른 칼코겐 원자로 치환하여 야누스(Janus) 타입 물질($AB_xB'_{1-x}$, A는 Ge 또는 Sn, B 및 B'는 각각 독립적으로 S 또는 Se, $0 < x < 1$, 단, B와 B'는 서로 다른 원소임)을 설계하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0032] 이에, 본 발명은 원자 제어라는 새로운 기술을 이용하여 2차원 모노 칼코겐화물 성장과 이를 이용한 도핑 및 합금(GeS_xSe_{1-x} , SnS_xSe_{1-x} , etc.) 형성을 유도하고, 상용화에 적합한 LP-CVD법을 이용하여 2차원 칼코겐화물 박막의 결정성을 향상시키고 내부 결함을 감소시키며, 고품질의 박막 및 성장방법을 제공할 수 있는 것이다.
- [0033] 이후, 기재 상에 성장시킨 2차원 모노 칼코겐화물을 투명 기판 상에 전사시키는 단계를 수행할 수 있다.
- [0034] 이때, 투명 기판은 FTO 또는 ITO 기판일 수 있다. 또한, 2차원 모노 칼코겐화물을 투명 기판 상에 전사시키는 단계는 하기 두 가지 방법으로 수행될 수 있다.
- [0035] 먼저, 기재 상에 성장시킨 2차원 모노 칼코겐화물을 투명 기판 상에 전사시키는 단계는, 기재 상에 성장된 2차원 모노 칼코겐화물을 에탄올에 담그고, 초음파 분산기를 이용하여 분산 용액을 제조하는 제1 단계; 및 분산 용액을 상기 투명 기판 상에 떨어뜨리는 제2단계를 포함하여 수행될 수 있다.
- [0036] 또한, 상기 제1 단계 및 제2 단계를 n번(n은 1 이상 10 이하의 정수) 수행하여 투명 기판 상에 2차원 모노 칼코겐화물을 n층 형성시킴으로써, 다층 구조의 형성을 유도할 수도 있다.
- [0037] 한편, 기재 상에 성장시킨 2차원 모노 칼코겐화물을 투명 기판 상에 전사시키는 단계는, 기재 상에 성장된 2차원 모노 칼코겐화물에 폴리디메틸실록산(PDMS) 스탬프를 접촉시키는 제1 단계; 및 스탬프를 떼어낸 후, 상기 투명 기판 상에 접촉시키는 제2 단계를 포함하여 수행될 수도 있다. 여기서, Polydimethylsiloxane(PDMS)의 농도/점성이 중요하며, 스탬프의 전체 5% 미만으로 유지하는 것이 바람직하다.
- [0038] 또한, 상기 제1 단계 및 제2 단계를 n번(n은 1 이상 10 이하의 정수) 수행하여 투명 기판 상에 2차원 모노 칼코겐화물을 n층 형성시킴으로써, 다층 구조의 형성을 유도할 수도 있다.
- [0039] 이후, 투명 기판 상에 전사된 2차원 모노 칼코겐화물의 표면에 스핀 코팅법을 이용하여 금속 나노 입자를 증착하는 단계를 수행할 수 있다.
- [0040] 금속 입자는 평균 사이즈 3.5 nm의 도데케인치올 캡핑된(1-dodecanethiol capped) 구형의 금(Au) 나노 입자 또는 양친성 블록공중합체로 캡핑된 금 나노 막대가 바람직하고, 증착은 2000 rpm, 60초 이상 동안 진행하는 것이

바람직하다.

- [0041] 이에, 본 발명은 금 나노 입자를 도입하여 다층 구조 (multilayer)의 2차원 칼코겐화물의 플라즈모닉 결합효과를 극대화 발현을 유도하고, 압광전 효과의 상관성에 따른 특성 향상을 유도하는 소자를 제공할 수 있는 것이다.
- [0042] 진술한 바와 같은 제조방법에 의해, 본 발명에 따른 압광전 단일 소자는 투명 기관; 상기 투명 기관 상에 배치되는 2차원 모노 칼코겐화물층; 및 상기 2차원 모노 칼코겐화물층 상에 배치되는 금속 나노 입자 층을 포함한다.
- [0043] 투명 기관은 FTO 또는 ITO 기관일 수 있고, 금속 나노 입자 층은 도데케인치올 캡핑된(1-dodecanethiol capped) 금(Au) 나노 입자와 양친성 블록공중합체(polystyrene-block-poly(2-vinylpyridine))로 캡핑된 금 나노 막대를 포함할 수 있다.
- [0044] 본 발명에 따른 압광전 단일 소자의 제조방법은 2차원 모노 칼코겐화물을 도핑 및 합금 형성 유도 및 다층 구조 (multilayer) 소자를 형성하여, 상기 소자 위에 금 나노 입자를 이용하여 플라즈모닉 결합효과 극대화 발현을 유도시킨다. 특히, 원자 제어 기술을 통한 원자 치환과 두께 조절로 단결정의 모노 칼코겐화물 단일 소자 구현이 가능하다. 단일층 모노 칼코겐화물 합성은 최적화를 통해 대면적으로 성장시킬 수 있다.
- [0045] 또한, 다층 구조의 칼코겐화물 소자에 대한 플라즈모닉 성질 도입은 표면에 금 나노 입자를 도입하여 압전 소재의 플라즈모닉 특성을 극대화하고 플라즈모닉 효과에 의해 향상된 압광전 효과를 얻을 수 있다. 추가적으로, 원자를 치환하여 야누스(Janus)-타입 물질을 설계하고, 구조적 뒤틀림 정도를 증대하여 조성에 따른 전자구조를 변화/유도 함으로써 광학 특성을 제어할 수 있다.
- [0047] 이하, 본 발명을 실시예를 통해 구체적으로 설명하나, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명의 한 형태를 예시하는 것에 불과할 뿐이며, 본 발명의 범위가 하기 실시예 및 실험예에 의해 제한되는 것은 아니다.
- [0049] [실시예 1] 압광전 단일 소자의 제조
- [0051] <제조예 1> 2차원 모노 칼코겐화물 GeS 합성 및 도핑/합금(alloys)형성 단계
- [0052] 먼저, 실리콘 옥사이드/실리콘(SiO_2/Si) 기관을 아세톤 30s, 에탄올 5s 동안 세척하여 기관 표면의 이물질 및 유기물을 제거하였다. 세척된 실리콘 옥사이드/실리콘(SiO_2/Si) 기관을 전자 빔 증발기 시스템(e beam evaporator)에 위치시킨 후, 1.0×10^{-7} torr의 조건에서 4nm Au 촉매를 표면에 증착시킨다. 상기 증착된 실리콘 옥사이드/실리콘(SiO_2/Si) 기관을 석영 튜브관 중앙에 넣고, 이로부터 10cm 앞에 GeS 분말을 위치시킨다. 아르곤(Ar) 가스는 200 sccm을 약 1시간 동안 흘려줘 합성 분위기를 만들었다. 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 승온 속도로 450 $^{\circ}\text{C}$ 에서 10분간 합성이 이루어지며, 60 torr, 아르곤(Ar)가스는 50 sccm 분위기에서 이루어진다. 도 1은 GeS의 합성 과정과 합성된 SEM 이미지를 보여준다.
- [0053] 상기 합성된 2차원 모노 칼코겐화물 GeS를 포함한 모노 칼코겐화물 소재군(GeS, GeSe, SnS, SnSe)을 대상으로 재료의 두께에 따른 양자구속효과(quantum confinement effect)에 의하여 전자 구조적 및 광학적 특성이 변조됨을 관측하였다. 또한, 원자와 Se 원자를 치환하여 Janus-타입 물질을 설계하고($\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$ 및 $\text{Sn}_x\text{Se}_{1-x}$ 시스템), GeS, SnS 모노 칼코겐화물을 기반으로 Se 원자로 치환하여 구조적 뒤틀림 정도를 증대시키고자 특정 조성(25%, 50%, 75%)의 총 서로 다른 34개의 구조체 설계를 진행하였다. S 및 Se 원자(각각 100 및 120 ppm)의 원자 크기 효과로 인해 결합 길이 및 각도가 변형을 일으키는 것을 확인하였으며, 이는 제1원리 밴드 구조 계산을 통해 전자 띠 간격의 변조를 확인하였다. 도 2는 제조예 1에 따른 음이온이 혼합된 2차원 모노 칼코겐화물 구조들의 조성에 따른 전자구조 분석 결과를 도시한 것이다. 또한, 도 3은 도 2에서 고려된 구조들의 광학적 흡수 스펙트럼을 밀도범함수법 전산모사 기법을 활용하여 시뮬레이션한 결과를 도시한 것이다.
- [0055] <제조예 2> FTO/ITO 투명 기관에 위에 2차원 모노 칼코겐화물 GeS를 전사

[0056] 먼저, 실리콘 옥사이드/실리콘(SiO_2/Si) 기판 위에서 성장된 모노 칼코겐화물 GeS를 고순도 에탄올(99.99%)에 담그고, 초음파 분산기(sonicator)를 통해 50 내지 60 Hz으로 5분 내외로 진행한다. 상기 분산된 용액을 FTO/ITO 투명 기판에 드롭하여 50 °C의 열을 가하면 완전히 전사가 이루어진다. 상기 내용을 반복적으로 진행을 하여 다층 구조 (multilayer)를 형성을 유도할 수 있다.

[0058] <제조예 2-1> FTO/ITO 투명 기판에 위에 2차원 모노 칼코겐화물 GeS를 전사

[0059] 또 다른 전사 방법으로는, Polydimethylsiloxane(PDMS)를 이용하여 스탬프를 제작한다. 상기 stamp를 이용하여 옥사이드/실리콘(SiO_2/Si) 기판 위에서 성장된 모노 칼코겐화물 GeS와 접촉시킨다. 떼어낸 스탬프를 FTO/ITO 투명 기판에 접촉시켜 75 °C의 열을 가하면 약 30분 정도 후에 완전히 전사가 이루어진다. 상기 내용을 반복적으로 진행을 하여 다층 구조 (multilayer)를 형성을 유도할 수 있다.

[0061] <제조예 3> 나노 크기의 금 나노 입자 증착

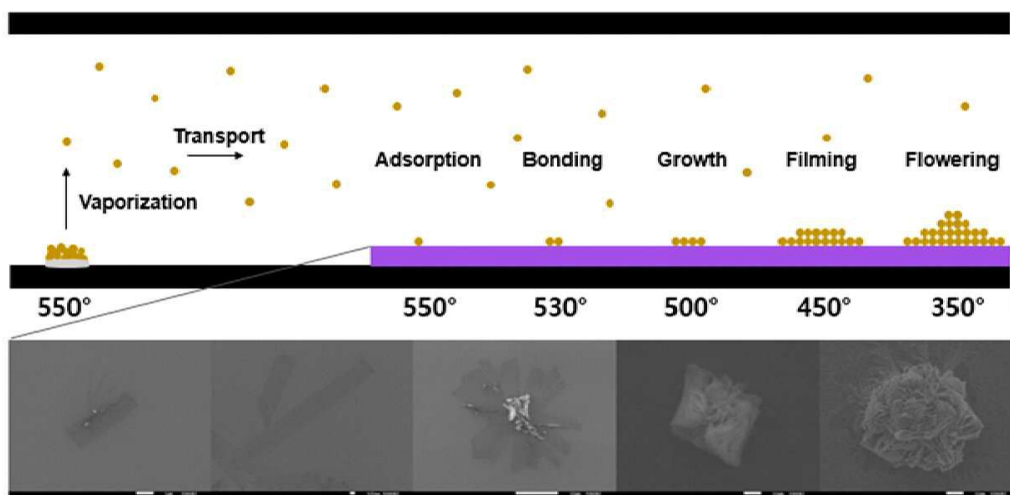
[0062] 상기 전사된 FTO/ITO 투명 기판 위의 모노 칼코겐화물 GeS를 스핀 코터에 고정을 시킨 후, 표면에 평균 사이즈 3.5 nm의 1-dodecanethiol capped 금 나노 입자 또는 양친성 블록공중합체(polystyrene-block-poly(2-vinylpyridine))로 캡핑된 금 나노 막대를 2000 rpm, 60초 동안 진행 후 증착이 이루어진다. 도 3, 4는 금 나노 입자와 나노 막대의 도입에 따른 소자 구성과 PL 측정 데이터를 보여주며, 향상된 발광 특성을 나타내는 것을 확인할 수 있다.

[0064] 이상에서는 본 발명의 바람직한 실시예를 참조하여 설명하였지만, 해당 기술 분야의 숙련된 당업자 또는 해당 기술 분야에 통상의 지식을 갖는 자라면, 후술될 특허청구범위에 기재된 본 발명의 사상 및 기술 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.

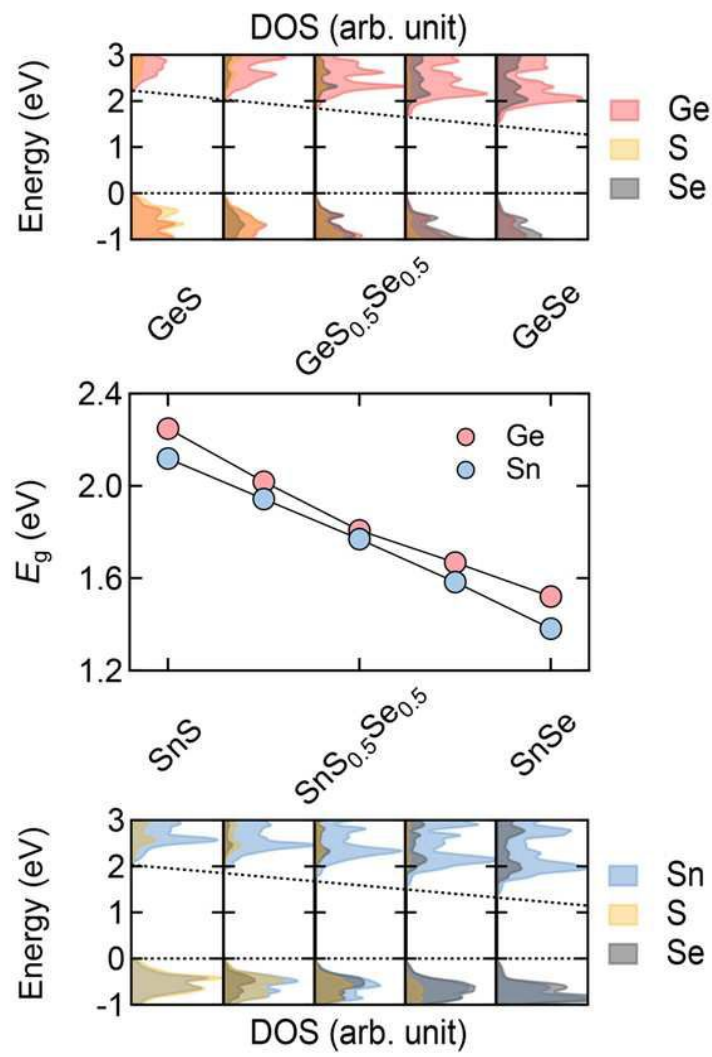
[0065] 따라서, 본 발명의 기술적 범위는 명세서의 상세한 설명에 기재된 내용으로 한정되는 것이 아니라 특허청구범위에 의해 정하여져야만 할 것이다.

도면

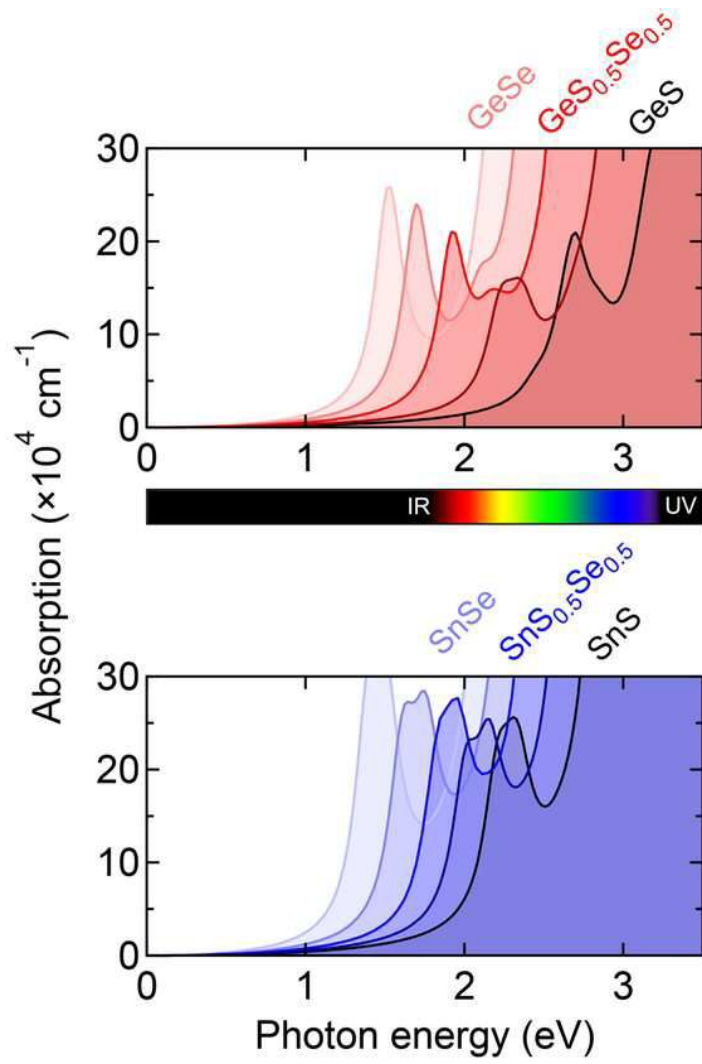
도면1



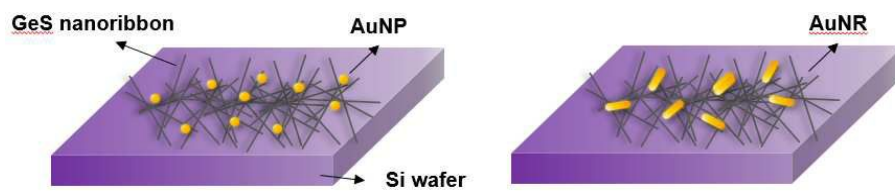
도면2



도면3



도면4



도면5

