



등록특허 10-2453021



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년10월07일
(11) 등록번호 10-2453021
(24) 등록일자 2022년10월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C01B 21/06 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C01B 21/0632 (2013.01)

C01B 21/0612 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2020-0115372

(22) 출원일자 2020년09월09일

심사청구일자 2020년09월09일

(65) 공개번호 10-2022-0033227

(43) 공개일자 2022년03월16일

(56) 선행기술조사문헌

KR1020190132148 A

(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 40 항

(73) 특허권자

연세대학교 산학협력단

서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)

(72) 발명자

심우영

서울특별시 서초구 명달로 4길 30, 501동 104호

원중범

서울특별시 노원구 노원로 569 5동 1003호

(74) 대리인

특허법인아이엠

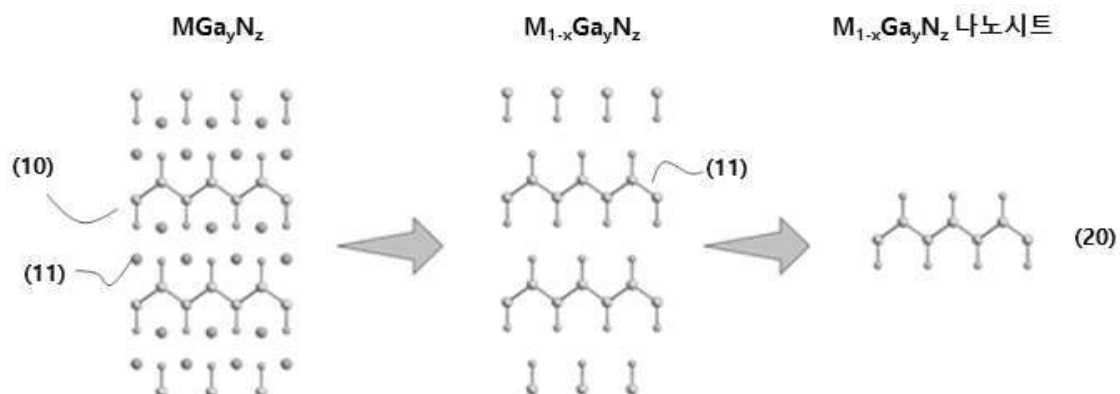
심사관 : 김광철

(54) 발명의 명칭 **층상구조 GaN, GaN 나노시트 및 이를 이용한 전기 소자**

(57) 요약

본 발명은 층상구조의 GaN 화합물과 이를 통해 만들어질 수 있는 GaN 나노시트 및 상기 물질들을 포함하는 전기 소자를 제공하는 것을 목적으로 한다. 상기와 같은 목적을 달성하기 위해서, 본 발명에서는 $M_{1-x}Ga_yN_z$ (M은 2족 원소 중 1종 이상이고, $0 < x \leq 1.0$, $0.6 \leq y \leq 1.25$, $0.75 \leq z \leq 1.5$)로 표시되는 층상구조 화합물을 제공할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01L 45/122 (2013.01)

H01L 45/14 (2013.01)

H01L 45/148 (2013.01)

C01P 2002/22 (2013.01)

C01P 2002/70 (2013.01)

C01P 2004/24 (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020140049190 A

Boadan Liu et al., Nano letters 2017, 17, pages 3195-3201*

G. Wang et al., Scripta Materialia 2008, 58 pages 319-322*

KR1019970052918 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711103612

과제번호 2018M3D1A1058793

부처명 과학기술정보통신부

과제관리(전문)기관명 한국연구재단

연구사업명 미래소재디스커버리지원(R&D)

연구과제명 Cation Eutaxy 설계를 통한 다차원 소재 개발 및 분석

기 여 율 1/1

과제수행기관명 연세대학교

연구기간 2020.01.16 ~ 2021.01.15

명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되고, H를 더 포함하는, 층상구조 화합물.

[화학식 1] $M_{1-x}Ga_yN_z$

(M은 2족 원소 중 1종 이상이고, $0 < x \leq 1.0$, $0.6 \leq y \leq 1.25$, $0.75 \leq z \leq 1.5$)

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 x는 $0.99 \leq x$ 인, 층상구조 화합물.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 x는 $0.1 \leq x \leq 1.0$ 인, 층상구조 화합물.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 x는 $0.25 \leq x \leq 0.8$ 인, 층상구조 화합물.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 M은 Ca인, 층상구조 화합물.

청구항 6

삭제

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 층상구조 화합물은 하기 화학식 2로 표시되는, 층상구조 화합물.

[화학식 2] $M_{1-x}H_aGa_yN_z$

(M은 2족 원소 중 1종 이상이고, $0 < x \leq 1.0$, $0 < a \leq x$, $0.6 \leq y \leq 1.25$, $0.75 \leq z \leq 1.5$)

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 x는 $0.1 \leq x \leq 1.0$ 인, 층상구조 화합물.

청구항 9

제 7 항에 있어서,

상기 x는 $0.25 \leq x \leq 0.8$ 인, 층상구조 화합물.

청구항 10

제 7 항에 있어서,

상기 M은 Ca인, 층상구조 화합물.

청구항 11

제 1 항에 있어서,

상기 층상구조 화합물은, CuK α 선을 사용한 XRD 측정에서 $2\theta = 11.7^\circ \pm 0.50^\circ$, $34.5^\circ \pm 0.50^\circ$, $35.5^\circ \pm 0.50^\circ$, $43.9^\circ \pm 0.50^\circ$, $51.1^\circ \pm 0.50^\circ$ 의 위치에 피크를 가지고, 상기 피크는 가장 큰 강도를 가지는 피크 대비 3% 이상의 강도를 가지는 피크인, 층상구조 화합물.

청구항 12

제 1 항에 있어서,

상기 층상구조 화합물은, CuK α 선을 사용한 XRD 측정에서 (001)면에 대한 피크강도 대비 (110)면의 피크강도인 $I_{(110)}/I_{(001)}$ 의 값이 2.0 이하인, 층상구조 화합물.

청구항 13

제 1 항에 있어서,

상기 층상구조 화합물은 FT-IR분석을 통해 $1,400\sim 1,500\text{cm}^{-1}$ 범위에서 N-H 결합에 따르는 피크를 나타내는, 층상구조 화합물.

청구항 14

제 1 항에 있어서,

상기 층상구조 화합물은 XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy) 분석에서, Ga(2p_{1/2})의 결합 에너지를 나타내는 $1,140\sim 1,155$ eV 범위와 Ga(2p_{3/2})의 결합 에너지를 나타내는 $1,115\sim 1,125$ eV 범위에서 각각 두 개의 결합 피크(XPS Peak shoulder)를 가지는, 층상구조 화합물.

청구항 15

제 1 항에 있어서,

상기 층상구조 화합물은 강유전 유사 특성을 나타내는, 층상구조 화합물.

청구항 16

제 1 항에 있어서,

상기 층상구조 화합물은 저항 스위칭 특성을 나타내는, 층상구조 화합물.

청구항 17

제 1 항에 있어서,

상기 층상구조 화합물은 광발광(Photoluminescence) 분석에서 발광 특성을 나타내는, 층상구조 화합물.

청구항 18

제 1 항에 있어서,

상기 층상구조 화합물의 에너지 밴드갭은 $0.1\sim 2.5$ eV인, 층상구조 화합물.

청구항 19

제 1 항에 있어서,

상기 층상구조 화합물의 에너지 밴드갭은 $1.3\sim 2.2$ eV인, 층상구조 화합물.

청구항 20

하기 화학식 1로 표시되고 H를 더 포함하는 조성물을 포함하고, 물리적 또는 화학적 박리 방법으로 만들어지는, 나노시트.

[화학식 1] $M_{1-x}Ga_yN_z$

(M은 2족 원소 중 1종 이상이고, $0 < x \leq 1.0$, $0.6 \leq y \leq 1.25$, $0.75 \leq z \leq 1.5$)

청구항 21

제 20 항에 있어서,

상기 x는 $0.99 \leq x$ 인, 나노시트.

청구항 22

제 20 항에 있어서,

상기 x는 $0.1 \leq x \leq 1.0$ 인, 나노시트.

청구항 23

제 20 항에 있어서,

상기 x는 $0.25 \leq x \leq 0.8$ 인, 나노시트.

청구항 24

제 20 항에 있어서,

상기 M은 Ca인, 나노시트.

청구항 25

삭제

청구항 26

제 20 항에 있어서,

상기 조성물은 하기 화학식 2로 표시되는, 나노시트.

[화학식 2] $M_{1-x}H_aGa_yN_z$

(M은 2족 원소 중 1종 이상이고, $0 < x \leq 1.0$, $0 < a \leq x$, $0.6 \leq y \leq 1.25$, $0.75 \leq z \leq 1.5$)

청구항 27

제 26 항에 있어서,

상기 x는 $0.1 \leq x < 1.0$ 인, 나노시트.

청구항 28

제 26 항에 있어서,

상기 x는 $0.25 \leq x \leq 0.8$ 인, 나노시트.

청구항 29

제 26 항에 있어서,

상기 M은 Ca인, 나노시트.

청구항 30

제 20 항에 있어서,

상기 조성물은, CuK α 선을 사용한 XRD 측정에서 $2\theta = 11.7^\circ \pm 0.50^\circ$, $34.5^\circ \pm 0.50^\circ$, $35.5^\circ \pm 0.50^\circ$, $43.9^\circ \pm 0.50^\circ$, $51.1^\circ \pm 0.50^\circ$ 의 위치에 피크를 가지고, 상기 피크는 가장 큰 강도를 가지는 피크 대비 3% 이상의 강도를 가지는 피크인, 나노시트.

청구항 31

제 20 항에 있어서,

상기 조성물은, CuK α 선을 사용한 XRD 측정에서 (001)면에 대한 피크강도 대비 (110)면의 피크강도인 $I_{(110)}/I_{(001)}$ 의 값이 2.0 이하인, 나노시트.

청구항 32

제 20 항에 있어서,

상기 조성물은 FT-IR분석을 통해 $1,400\sim 1,500\text{cm}^{-1}$ 범위에서 N-H 결합에 따르는 피크를 나타내는, 나노시트.

청구항 33

제 20 항에 있어서,

상기 조성물은 XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy) 분석에서, Ga(2P)의 결합 에너지에 따른 $1,140\sim 1,155\text{ eV}$ 범위와 $1,115\sim 1,125\text{ eV}$ 범위에서 각각 두 개의 결합 피크(XPS Peak shoulder)를 가지는, 나노시트.

청구항 34

제 20 항에 있어서,

상기 조성물은 강유전 유사 특성을 나타내는, 나노시트.

청구항 35

제 20 항에 있어서,

상기 조성물은 저항 스위칭 특성을 나타내는, 나노시트.

청구항 36

제 20 항에 있어서,

상기 조성물은 광발광(Photoluminescence) 분석에서 발광 특성을 나타내는, 나노시트.

청구항 37

제 20 항에 있어서,

상기 조성물의 에너지 밴드갭은 $0.1\sim 2.5\text{ eV}$ 인, 나노시트.

청구항 38

제 20 항에 있어서,

상기 조성물의 에너지 밴드갭은 $1.3\sim 2.2\text{ eV}$ 인, 나노시트.

청구항 39

제 20 항에 있어서,

상기 나노시트의 두께는 500nm 이하인, 나노시트.

청구항 40

제 1 항에 기재된 층상형 화합물을 포함하는, 전기 소자.

청구항 41

제 20 항에 기재된 나노시트를 포함하는, 전기 소자.

청구항 42

제 40 항 또는 제 41 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 전기 소자는 멤리스터인, 전기 소자.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 층상구조 GaN, GaN 나노시트 및 이를 이용한 전기 소자에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 알칼리토 금속을 일부 포함하고 다양한 전기적 특성을 가지는 층상구조 GaN 및 GaN 나노시트와 이를 이용한 전기 소자에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 층간(interlayer)에 반데르발스 결합을 통해 연결되는 층상구조 화합물은 다양한 특성을 나타낼 수 있고, 이를 물리적 또는 화학적 방법으로 분리함으로써 두께 수 나노미터에서 수백 나노미터 수준의 이차원(2D) 나노시트를 제조할 수 있어 이에 대한 연구가 활발하다.

[0004] 특히, 나노시트와 같은 저차원의 소재는 기존의 벌크 소재가 가지지 못하는 획기적인 신기능이 기대되고 기존 소재를 대체할 차세대 미래 소재로서 가능성이 매우 크다.

[0005] 하지만 2차원적 결정구조를 가지는 층상구조 화합물은 지금까지 흑연이나 전이금속 칼코겐화합물 등의 물질로 제한되어 다양한 조성의 재료로의 전개가 되지 않는 문제가 있었다.

[0006] 한편, 질화갈륨(Gallium nitride)은 에너지 밴드갭이 3.4 eV인 와이드 밴드갭 소재로서 LED와 같은 광전자소자나 고주파 고전력 장치에 광범위하게 사용되고 있으나, 현재까지 층상구조를 가지는 GaN에 대해서는 알려진 바가 없다.

[0007] 층상구조로 이루어진 GaN 화합물은 다른 결정구조를 가지는 기존의 GaN 화합물에서 보다 적용을 다양화시킬 수 있을 뿐 아니라, 기존에 적용되지 않았던 새로운 영역으로의 적용도 기대할 수 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명은 층상구조의 GaN 화합물과 이를 통해 만들어질 수 있는 GaN 나노시트 및 상기 물질들을 포함하는 전기 소자를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0011] 상기와 같은 목적을 달성하기 위해서, 본 발명에서는 $M_{1-x}Ga_yN_z$ (M은 2족 원소 중 1종 이상이고, $0 < x \leq 1.0$, $0.6 \leq y \leq 1.25$, $0.75 \leq z \leq 1.5$)로 표시되는 층상구조 화합물을 제공할 수 있다.

[0012] 또한, 본 발명에서는 $M_{1-x}H_aGa_yN_z$ (M은 2족 원소 중 1종 이상이고, $0 < x \leq 1.0$, $0 < a \leq x$, $0.6 \leq y \leq 1.25$, $0.75 \leq z \leq 1.5$)로 표시되는 층상구조 화합물을 제공할 수 있다.

[0013] 또한, 본 발명에서는 $M_{1-x}Ga_yN_z$ (M은 2족 원소 중 1종 이상이고, $0 < x \leq 1.0$, $0.6 \leq y \leq 1.25$, $0.75 \leq z \leq 1.5$)로 표시되는 조성물을 포함하고, 물리적 또는 화학적 박리방법으로 만들어지는 나노시트를 제공할 수 있다.

[0014] 또한, 본 발명에서는 $M_{1-x}H_aGa_yN_z$ (M은 2족 원소 중 1종 이상이고, $0 < x \leq 1.0$, $0 < a \leq x$, $0.6 \leq y \leq 1.25$, $0.75 \leq z \leq 1.5$)로 표시되는 조성물을 포함하고, 물리적 또는 화학적 박리방법으로 만들어지는 나노시트를 제공할 수 있다.

1.5)로 표시되는 조성물을 포함하고, 물리적 또는 화학적 박리방법으로 만들어지는 나노시트를 제공할 수 있다.

[0015] 또한, 본 발명에서는 상기와 같은 층상구조 화합물 또는 나노시트를 포함하는 전기소자를 제공할 수 있다.

[0016] 또한, 상기 전기소자는 멤리스터일 수 있다.

발명의 효과

[0018] 본 발명을 통해 제공할 수 있는 층상구조 GaN 화합물과 GaN 나노시트는 다양한 전기적 특성을 가질 수 있고, 이를 통해 새로운 전기 소자의 개발이 가능하게 된다.

도면의 간단한 설명

[0020] 도 1은 본 발명에 따른 층상구조 화합물과 이를 통해 만들어지는 나노시트를 나타내는 개념도이다.

도 2는 본 발명의 실시예에 따른 샘플의 XRD 회절 패턴을 나타내는 그래프이다.

도 3은 본 발명의 실시예에 따른 샘플의 FT-IR(Fourier-transform infrared spectroscopy) 분석 결과를 나타내는 그래프이다.

도 4는 본 발명의 실시예에 따른 샘플의 XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy) 분석 결과를 나타내는 그래프이다.

도 5는 본 발명의 실시예에 따른 샘플의 SEM(Scanning Electron Microscope) 이미지를 나타낸다.

도 6은 본 발명의 실시예에 따른 STEM(Scanning Transmission Electron Microscopy) 분석 결과와 EDS(Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) 분석 결과를 나타내는 이미지이다.

도 7은 본 발명의 실시예에 따른 STEM(Scanning Transmission Electron Microscopy) 분석 결과와 FIB(Focused Ion Beam) 분석결과를 나타내는 이미지이다.

도 8은 본 발명의 실시예에 따른 샘플의 TEM(Transmission Electron microscope) 분석 결과를 나타내는 이미지이다.

도 9는 본 발명의 실시예에 따른 샘플의 STS(Scanning Tunneling Spectroscopy) 분석 결과를 나타내는 그래프이다.

도 10은 본 발명의 실시예에 따른 샘플의 PL(Photoluminescence) 분석에서 광발광 특성을 나타내는 그래프이다.

도 11은 본 발명의 실시예에 따른 샘플의 PL(Photoluminescence) 맵핑 분석 결과를 나타내는 이미지이다.

도 12는 본 발명의 실시예에 따른 샘플의 PFM(Piezoelectric Force Microscopy)을 통한 맵핑 결과를 나타내는 이미지이다.

도 13은 본 발명의 실시예에 따른 샘플의 자기이력곡선 측정 결과를 나타내는 그래프이다.

도 14는 본 발명의 실시예에 따른 샘플의 두께에 따른 자기이력곡선 및 항전기장 측정 결과를 나타내는 그래프이다.

도 15는 본 발명의 실시예에 따른 샘플의 전압-전류 특성 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0021] 이하 본 발명의 실시예에 대하여 첨부된 도면을 참고로 그 구성 및 작용을 설명하기로 한다. 하기에 본 발명을 설명함에 있어, 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명을 생략할 것이다. 또한, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 '포함'한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[0022] 본 발명에 따르는 층상구조 화합물 또는 나노시트는, 하기 화학식 1로 표시될 수 있다.

[0023] [화학식 1] $M_{1-x}Ga_yN_z$ (M은 2족 원소 중 1종 이상이고, $0 < x \leq 1.0$, $0.6 \leq y \leq 1.25$, $0.75 \leq z \leq 1.5$)

[0024] 일반적으로 GaN는 정방정계 구조로서 층상구조가 나타날 수 없고, 따라서 이를 박리해서 나노시트를 만들기도

불가능하였다.

- [0025] 이를 극복하기 위해 발명자들은 Ga_yN_z 에 2족 원소(이하 "첨가원소"라 함)를 첨가함으로써 Ga_yN_z 층간에 첨가원소를 위치시켜 결과적으로 Ga_yN_z 층이 이어지는 층상구조 화합물을 만들 수 있게 되었다. 이러한 Ga_yN_z 층 사이에 위치하는 첨가원소는 Ga_yN_z 층을 약하게 결합시키고 있어서, 이들 첨가원소가 위치하는 면은 이 면을 따라 쉽게 갈라지게 되는 벽개면을 이루게 된다.
- [0026] 이에 따라 본 발명에 따른 층상구조 화합물은 이러한 벽개면을 따라 쉽게 Ga_yN_z 층으로 물리적 또는 화학적 방법 중 어느 하나 또는 둘 모두에 의해 박리될 수 있게 되는데, 이러한 박리는 첨가원소가 제거될 수록 더 쉽게 이루어진다. 따라서, 이러한 층상구조 화합물로부터 쉽게 Ga_yN_z 나노시트를 만들 수 있고, 여기서 Ga_yN_z 나노시트에는 첨가원소가 일부 잔류할 수도 있다.
- [0027] 첨가원소를 지속적으로 제거하면 화합물에서 Ga_yN_z 층간 거리가 점차 벌어져 층 사이의 결합이 약해지고 결국 층 사이의 결합이 없어지면서 층 사이에 크랙(crack)을 나타낼 수 있다. 따라서, 본 발명에서 설명하는 층상구조 화합물의 층상구조는 반복되는 이차원의 Ga_yN_z 층이 첨가원소에 의해 반데르발스 결합으로 층간의 결합이 이루어진 경우뿐만 아니라 Ga_yN_z 층 간의 결합력이 제거되어 층간의 거리가 벌어지면서 크랙을 나타내는 경우도 포함한다. 이처럼 첨가원소가 제거되어 층 사이의 결합이 약해짐에 따라 나노시트의 박리도 더 쉽게 이루어질 수 있게 된다.
- [0028] 이러한 층상구조 화합물과 나노시트의 예에 대한 개념도는 도 1에서 나타내었는데, MGa_yN_z 에서는 Ga_yN_z 층(10) 사이에 첨가원소인 M(11)이 위치하여 Ga_yN_z (10)층 간에 결합을 유지하다가 여기서 첨가원소 M(11)이 제거되면서 $M_{1-x}Ga_yN_z$ 에서는 Ga_yN_z 층간의 결합력이 약해지거나 또는 벌어져 크랙을 나타내고 최종적으로 이로부터 박리되어 $M_{1-x}Ga_yN_z$ 나노시트(20)로 만들어지는 것을 보여준다. 여기서 Ga_yN_z 나노시트에는 첨가원소가 일부 잔류할 수 있다.
- [0029] 이러한 층상구조 화합물에서 박리되어 만들어지는 나노시트(20)는 Ga_yN_z 단일층일 수도 있지만, 복수의 층이 겹쳐서 만들어질 수도 있기 때문에 수백 nm 두께일 수도 있다. 일반적으로 나노시트는 횡방향 너비 대비해서 두께가 일정 수준 이하이어야 2차원적인 형상에 따른 이방성을 나타낼 수 있는데, 이를 위해 나노시트의 너비(L) 대비 두께(d)의 비(d/L)는 0.1 이하인 것이 바람직하다. 본 발명을 통해 만들어지는 나노시트 너비는 5 μm 이상도 가능하기 때문에, 나노시트의 두께는 500nm 이하인 것이 바람직하다. 여기서 Ga_yN_z 나노시트에는 첨가원소(11)가 일부 잔류할 수도 있다.
- [0030] 이처럼 본 발명에 따르는 나노시트는 층상구조 화합물에서 물리적 또는 화학적 방법에 의해 박리되는 시트를 의미하며, Ga_yN_z 층이 단일층인 경우뿐만 아니라 복수의 층으로 이루어지는 경우도 포함하게 된다.
- [0031] 첨가원소는 2족 원소인 Ca일 수 있는데, Ca이 첨가됨으로써 만들어질 수 있는 층상구조 화합물은 $Ca_3(GaN_2)_2$ 또는 CaGaN이 될 수 있다. $Ca_3(GaN_2)_2$ 는 C2/c의 공간군을 그리고 CaGaN은 P4/nmm의 공간군을 가질 수 있다.
- [0032] 하지만, Ca 외에도 이론적으로 2족 원소인 Be, Mg, Sr, Ba 도 첨가원소가 될 수 있다. 이러한 가능한 층상구조의 MGa_yN_z 화합물로부터 만들어질 수 있는 $M_{1-x}Ga_yN_z$ 층상구조 화합물 또는 나노시트에 대해서도 본 발명의 범위에 포함된다고 할 수 있다.
- [0033] 이러한 층상구조 화합물로부터 첨가원소를 완전히 제거하지 않고 일부 잔류하는 상태로도 층상구조 화합물과 이를 통한 나노시트를 만들 수도 있는데, 이러한 잔류하는 첨가원소로 인해 층상구조 화합물과 나노시트는 다양한 전기적 특성을 나타낼 수 있게 된다.
- [0034] 잔류하는 첨가원소는 상술한 [화학식 1]을 기준으로, x가 $0.1 \leq x \leq 1.0$ 범위일 수 있고, 바람직하게는 $0.25 \leq x \leq 1.0$ 범위일 수 있다.
- [0035] MGa_yN_z 화합물에서 첨가원소인 M이 일부 제거됨에 따라 Ga_yN_z 층 간의 결합력이 약화되어 쉽게 Ga_yN_z 층이 박리될 수 있다. 따라서, 일정량 이상의 첨가원소 제거가 바람직하여 본 발명에 따르는 $M_{1-x}Ga_yN_z$ 화학식의 층상구조 화합물 또는 나노시트에서 x의 범위는 $0.1 \leq x \leq 1.0$ 범위일 수 있고, 더 바람직하게는 $0.25 \leq x \leq 1.0$ 범위일 수 있

다. 또한, $0.99 \leq x \leq 1.0$ 범위로 매우 작은 양만 남아 박리가 쉬우면서도 종래의 GaN과 유사한 특성을 가질 수 있다.

- [0036] 또한, M이 일부 제거된 층상구조 화합물 또는 나노시트는 층 사이에서 잔류하는 첨가원소인 M을 통해 다양한 전기적 특성을 나타낼 수 있게 된다. 따라서, 층상구조 화합물 또는 나노시트에서 첨가원소는 일부 제거되고 일부는 남는 것이 바람직할 수 있다. 이를 위해 x의 범위는 $0.25 \leq x \leq 0.8$ 범위일 수 있다.
- [0037] 또한, 첨가원소의 제거는 질산 또는 염산과 같은 강산을 이용할 수 있는데, 이러한 강산을 통해 첨가원소가 제거되면서 강산에 포함되는 수소 이온이 첨가원소가 제거된 자리로 치환되어 결합되면서 수소가 포함되는 층상구조 화합물과 이를 통한 나노시트를 제공할 수 있게 된다.
- [0038] 이렇게 수소이온이 포함되는 층상구조 화합물 또는 나노시트는 하기 [화학식 2]로 표현될 수 있다.
- [0039] [화학식 2] $M_{1-x}H_aGa_yN_z$
- [0040] (M은 2족 원소 중 1종 이상이고, $0 < x \leq 1.0$, $0 < a \leq x$, $0.6 \leq y \leq 1.25$, $0.75 \leq z \leq 1.5$)
- [0041] 여기서 수소이온은 첨가원소를 대체함으로써 제거되는 첨가원소의 양 이하로 추가된다.
- [0042] 첨가원소가 제거되는 양인 x는 $0.1 \leq x \leq 1.0$ 범위일 수 있고, 바람직하게는 $0.25 \leq x \leq 0.8$ 범위일 수 있다. 상술한 바와 같이 층간의 결합력 약화를 위해 일정 비율 이상으로 첨가원소의 제거가 필요하고, 층 사이에서 잔류하는 첨가원소인 M을 통해 다양한 전기적 특성을 나타낼 수 있게 된다.
- [0043] 또한, $0.99 \leq x \leq 1.0$ 범위로 매우 작은 양만 남아서 쉽게 나노시트로 박리되고, GaN과 유사한 특성을 가질 수 있게 된다.
- [0044] 또한, 상기 a는 x와 같은 값일 수 있는데, 제거되는 첨가원소만큼 수소 이온이 대체해서 층상구조 화합물에 포함될 수 있다.
- [0045] 상술한 층상구조 화합물 또는 나노시트는 분석 결과 다양한 특성을 나타내는데, 이러한 분석 결과를 아래에서 설명한다. 여기서 설명하는 층상구조 화합물과 나노시트는 첨가원소가 있는 경우와 없는 경우를 모두 포함한다.
- [0046] 우선 본 발명에 따르는 층상구조 화합물과 나노시트는 CuK α 선을 사용한 XRD 측정에서 $2\theta = 11.7^\circ \pm 0.50^\circ$, $34.5^\circ \pm 0.50^\circ$, $35.5^\circ \pm 0.50^\circ$, $43.9^\circ \pm 0.50^\circ$, $51.1^\circ \pm 0.50^\circ$ 의 위치에서 피크(peak)를 가질 수 있다. 본 명세서에서 XRD 측정에서 피크는 XRD 측정을 통해 나타나는 그래프에서 가장 큰 강도를 가지는 피크 대비 3% 이상의 강도를 가지는 피크를 의미한다.
- [0047] 또한, 상기 층상구조 화합물과 나노시트는, CuK α 선을 사용한 XRD 측정에서 $2\theta = 11.7^\circ \pm 0.50^\circ$ 인 (001)면에 대한 피크강도 대비 $2\theta = 35.5^\circ \pm 0.50^\circ$ 에서의 (110)면의 피크강도인 $I_{(110)}/I_{(001)}$ 의 값이 2.0 이하일 수 있다.
- [0048] 첨가원소가 제거되지 않은 상태에서는 (110)면의 피크가 강하지만, 첨가원소가 제거됨에 따라 (110)면의 피크는 줄어들고 (001)면의 피크가 점차 강해지게 된다.
- [0049] 첨가원소가 제거되면서 동시에 수소이온이 포함되는 경우에는, 질소와 수소 간의 결합이 이루어지게 되고 이에 따라 FT-IR(Fourier-transform infrared spectroscopy)분석에서 이러한 결합에 따른 피크를 나타내게 된다. 따라서, 수소이온을 포함하는 층상구조 화합물과 나노시트는 FT-IR분석을 통해 $1,400 \sim 1,500 \text{ cm}^{-1}$ 범위에서 N-H 결합에 따르는 피크를 나타내게 된다.
- [0050] 또한, 이러한 수소의 존재는 XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy)분석에서도 나타나는데, Ga(2P)의 결합 에너지에 따른 $1,140 \sim 1,155 \text{ eV}$ 범위와 $1,115 \sim 1,125 \text{ eV}$ 범위에서 각각 두 개의 결합 피크(XPS Peak shoulder)를 가지게 된다. 이에 반해 수소가 없는 상태의 층상구조 화합물과 나노시트는 상기 에너지 범위에서 각각 하나의 결합 피크만을 나타낸다.
- [0051] 상술한 바와 같은 층상구조 화합물과 나노시트는 고유의 층상구조와 잔류하는 첨가원소로 인해 다양한 전기적 특성을 나타낼 수 있게 된다.
- [0052] 우선, 본 발명에 따르는 층상구조 화합물과 나노시트는 강유전 유사(ferroelectric-like) 특성을 나타낸다.
- [0053] 강유전 특성은 일반적으로 페로브스카이트 구조의 BaTiO_3 와 같은 비대칭 구조의 산화물에서 나타나는 특성으로 중심에 위치하는 Ba의 위치의 변화에 따라 강유전 특성이 나타나게 된다.

- [0054] 하지만, 본 발명에 따른 층상구조 화합물과 나노시트는 이러한 비대칭구조를 가지지 않는데, 그럼에도 불구하고 강유전 유사 특성을 나타내게 된다. 비대칭구조가 아님에도 강유전 유사 특성을 나타내는 이유는 잔류하는 첨가 원소의 위치가 외부 전계에 따라 이동함에 따른 것으로 생각된다.
- [0055] 또한, 본 발명에 따르는 층상구조 화합물과 나노시트는 저항 스위칭 특성을 나타낸다.
- [0056] 어떠한 물질이 저항 스위칭 특성을 가지면 그 물질에 인가하는 전압에 따라 선형적으로 전류가 증가하는 것이 아니라 초기 전압을 인가할 때는 물질이 고저항 상태를 유지하여 전류의 증가가 미미하다가 일정한 임계점에 도달하면 저저항 상태로 변하면서 급격하게 전류가 증가하게 된다.
- [0057] 이러한 저항 스위칭 특성은 일반적으로 산화물에서 나타나는 특징으로 최근에는 이러한 특성을 이용하여 플래시 메모리와 같이 정보의 저장이 가능한 멤리스터(memristor)와 같은 메모리소자의 개발이 활발하고, 본 발명의 층상구조 화합물과 나노시트는 저항 스위칭 특성을 활용하여 이러한 멤리스터와 같은 메모리소자의 개발에 적극 활용될 수 있다.
- [0058] 그리고, 본 발명에 따르는 층상구조 화합물과 나노시트는 다양한 에너지 밴드갭을 가질 수 있다.
- [0059] 일반적인 GaN의 에너지 밴드갭은 3.4eV인 것으로 알려져 있지만, 본 발명에 따라 첨가원소가 일부 제거된 층상구조 화합물과 나노시트는 그 보다 낮은 범위인 0.1~2.5 eV, 또는 1.3~2.2eV 범위의 에너지 밴드갭을 가지는 반도체 특성을 나타낸다.
- [0060] 특히 이러한 에너지 밴드갭은 제거되는 첨가원소의 양에 따라 조절될 수 있는데, 잔류하는 첨가원소의 양이 많을수록 에너지 밴드갭의 크기는 작고 잔류하는 첨가원소의 양이 적을수록 에너지 밴드갭의 크기는 커진다. 이러한 첨가원소 양의 조절을 통해 반도체 물질의 에너지 밴드갭을 조절할 수 있게 된다.
- [0061] 이러한 가변적인 에너지 밴드갭을 통해 층상구조 화합물과 나노시트는 일반적인 GaN과 달리 PL(Photoluminescence) 측정에서 다양한 발광특성을 나타내게 된다.
- [0062] 상술한 바와 같이 본 발명에서 제공할 수 있는 층상구조 화합물과 나노시트는 다양한 전기적 특성을 나타낼 수 있고, 이를 통해 다양한 전기 소자에 적용이 가능하게 된다. 특히 최근 뉴메모리 소자로서 활발한 개발이 진행되는 멤리스터(memristor) 소자로서의 적용도 가능하게 된다.
- [0064] [실시예]
- [0065] 1) 층상 CaGaN 합성
- [0066] Ga 와 Ca_3N_2 를 몰비로 $\text{Ga}:\text{Ca}_3\text{N}_2=1:4$ 로 칭량하여 텅스텐 튜브에 담아서 밀봉한 후 이를 퀴즈 튜브에 넣어서 0.1333Pa 수준으로 진공 분위기를 만들었다. 이후 질소 가스를 5L/분의 양으로 주입해주며 시간당 50℃도씩 승온하여 900℃까지 가열하고 이 온도에서 24시간 유지하였다.
- [0067] 유지 후 상온까지 0.1℃/시간의 속도로 냉각을 진행하였고 회수한 샘플은 HCl 용액과 탈이온수로 세척을 진행하여 여분의 Ca_3N_2 를 제거하고 흑색의 결정을 분리해내어 최종 CaGaN 화합물을 합성하였다. 상술한 모든 공정은 글로브 박스에서 진행하였다.
- [0068] 2) Ca이온의 제거
- [0069] - 질산을 이용한 제거 : 질산 15 ml (3.5M)을 0.1g CaGaN과 혼합하여 상온 상압에서 반응시켰다. 반응 시간은 10분, 15분, 20분, 30분, 60분으로 달리하여 샘플을 제작하였다. 질산에서 반응 후, 형성된 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 를 제거하기 위하여 탈이온수로 추가적으로 세척을 진행하였다.
- [0070] - 아이오딘을 이용한 제거 : 아이오딘과 아세트나이트릴 용매를 섞어 12ml (0.025M) 용액을 만들어 0.1g CaGaN 파우더와 24시간동안 상온 상압에서 반응시켰다. 반응이 끝난 후, 형성된 CaI_2 염을 제거하기 위하여 아세트나이트릴 용매로 세척을 진행하였다.
- [0071] 이와 같이 질산과 아이오딘을 통해 첨가원소가 제거된 샘플을 아래 표와 같이 얻을 수 있었다. 샘플 G는 Ca제거 공정을 진행하지 않은 층상형 CaGaN이었다.

표 1

샘플명	첨가원소제거	반응시간	잔류 Ca(at%)
샘플 A	질산	10분	-
샘플 B	질산	15분	-
샘플 C	질산	20분	-
샘플 D	질산	30분	11.4
샘플 E	질산	60분	-
샘플 F	아이오딘	24시간	-
샘플 G	-	-	(Ca 제거전)

3) 나노시트화 공정

상기 표 2와 같이 제조된 샘플들에 대해서 테이프 박리 방법을 통해 나노시트를 제조하였다.

상술한 실시예를 통해 얻어지는 층상구조 화합물과 나노시트에 대한 분석 결과를 아래에서 상세하게 설명한다.

우선 XRD측정 결과는 도 2에서 나타내었다. 도 2(a)는 CaGaN의 기준 데이터값에 따른 피크를 나타내고 도 2(b)는 층상구조 CaGaN인 샘플 G에 대한 측정 피크, 도 2(c)는 층상구조 GaN에 대해 계산에 따른 피크를 나타내고 도 2(d)는 층상구조 화합물인 샘플 D에 대한 측정 피크를 나타낸다.

Ca이 제거되기 전의 CaGaN인 샘플 G는 기준 데이터값과 잘 일치하는 피크를 나타내었다(도 2(a) 및 2(b)). Ca 제거 공정을 실시한 층상구조의 화합물인 샘플 D에 대해서도 XRD 측정하였을 때에도 동일한 위치에서 피크를 나타내는 것을 볼 수 있었는데, 이를 통해 Ca이 제거되어도 주요 피크의 위치는 변하지 않아 구조가 유지됨을 알 수 있었다.

또한, Ca이 제거됨에 따라 제거되기 전에는 가장 강한 피크였던 (110)면의 피크는 줄어들고 (001)면의 피크가 강하게 되는 것을 알 수 있다. 이는 계산을 통한 경향(도 2(c))과도 일치하였다. 샘플 D에서 (001)면에 대한 피크 강도 대비 (110)면의 피크 강도인 $I_{(110)}/I_{(001)}$ 의 값은 0.68이었다.

이러한 도 2의 결과는 층상구조 화합물로부터 만들어지는 나노시트에도 동일하게 나타나게 된다.

도 3에서는 본 발명에 따른 층상구조 화합물에 대한 FT-IR 분석 결과를 나타내었는데, 샘플 D의 FT-IR분석결과 그래프인 도 3(c)는 $1,444\text{cm}^{-1}$ 위치에서 N-H 결합에 따르는 피크를 보여주고 있지만, 첨가원소가 제거되기 전의 층상구조 화합물인 샘플 G의 그래프인 도 3(a)와 첨가원소를 아이오딘을 통해 제거하여 수소를 포함하지 않는 샘플 F의 그래프인 도 3(b)는 상기 파장 범위에서 아무런 피크를 나타내지 않았다.

또한, 도 4에서는 XPS 분석 결과를 나타내었는데, 첨가원소가 제거되지 않고 수소를 포함하지 않는 샘플 G의 XPS 결과 그래프인 도 4(a)는 1,140~1,155eV 범위와 1,115~1,125eV 범위의 결합 에너지 구간에서 각각 하나의 피크를 나타내고 있는데, 이는 아이오딘을 통해 첨가원소를 제거하여 수소를 포함하지 않는 샘플 F에서도 피크가 나타나는 결합 에너지 구간은 다소 변했지만 피크는 상기 범위에서 각각 하나만 나타나게 된다. 하지만, 질산에서 30분간 Ca을 제거하여 수소이온을 포함하는 샘플 D의 XPS 결과 그래프인 도 4(c)는 1,146.1eV에서 나타나는 피크 옆에서 1,149.5eV에서 다시 작은 피크를 나타내었고, 1119.3eV에서 나타나는 피크 옆인 1122.6eV에서 작은 피크를 나타내었다. 이러한 피크 숄더(Peak shoulder)는 수소의 존재를 나타낸다.

이러한 도 3과 4의 결과는 층상구조 화합물로부터 만들어지는 나노시트에도 동일하게 나타나게 된다.

도 5는 상기 실시예에서 단계별 층상구조 화합물과 나노시트에 대한 SEM(Scanning Electron Microscopy) 이미지를 나타낸다. Ca 제거 전의 층상구조 화합물인 샘플 G는 층 구조가 나타나지만 층은 서로 반데르발스 결합에 의해 밀착되어있다. 하지만, 질산에서 60분간 Ca을 제거한 샘플 E는 층간의 간격이 벌어져 층간에 크랙을 나타내고 있고 최종적으로 여기서 박리된 나노시트를 나타낸다. 크랙 사이의 층은 복수의 GaN 층을 포함할 수 도 있다. 도 5에서의 샘플 E와 나노시트에는 Ca이 미량 잔류할 수도 있다.

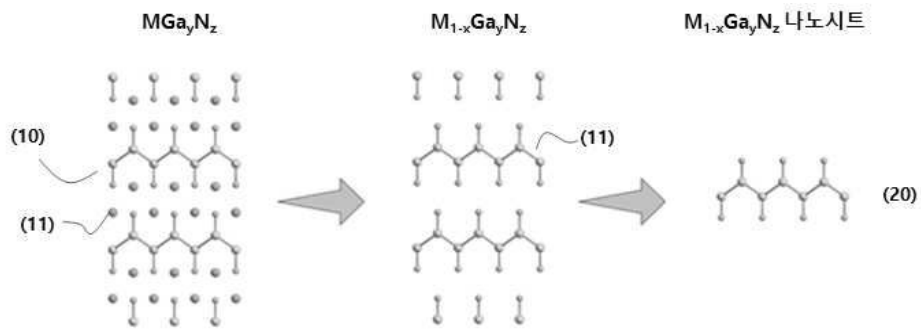
도 6은 질산에서 30분간 반응하여 Ca을 일부 제거한 샘플 D에 대한 STEM(Scanning Transmission Electron Microscopy) 분석 결과이다. [100]과 [110] 존-엑시스(zone-axis)에서의 분석을 진행하였으며, 이차원 층을 이루는 CaGaN 구조가 잘 유지되고 있음을 확인하였다. 정량적인 원소 조성비는 TEM-EDS(Transmission Electron Microscopy-Energy Dispersive Spectroscopy) 맵핑을 통해 확인하였고, 결과는 Ca이 11.8 at%와 10.96 at%로

분석되어 대략 $\text{Ca}_{0.25}\text{GaN}$ 의 조성비인 것으로 확인되었다.

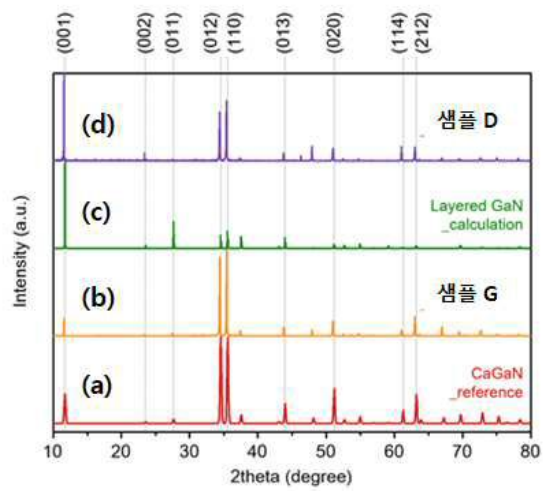
- [0086] 이후 Ca제거를 더 진행하여 질산에서 60분간 Ca을 제거한 샘플 E에 대해서도 STEM 분석을 진행하였는데, 도 7에서와 같이 [110] 존-엑시스 분석을 하고 단면 방향에서 FIB(Focused Ion Beam) 분석을 실시하였다. STEM 분석을 실시한 [110]면은 Ca와 N이 서로 겹쳐보이게 되는데 Ca을 제거하기 전에 비해 Ca을 제거한 후에는 상대적으로 Ca와 N의 위치에서의 이미지 강도가 약해지는 것을 관찰할 수 있다. 이는 Ca이 제거됨에 따른 것으로 생각되는데, 이러한 결과는 FIB 분석에서 보다 명확하게 나타난다. FIB결과에서 Ca와 N이 겹치는 위치에서 Ca 제거 전에 비해 Ca 제거 후에 그 강도가 확연하게 줄어드는 것을 볼 수 있다. 따라서, Ca이 효과적으로 제거되었고 제거 후에도 층상구조는 여전히 유지됨을 알 수 있었다. 이때 Ca은 완전히 제거되었을 수도 있고, 일부 잔류할 수도 있다.
- [0087] 이렇게 질산에서 60분간 Ca을 제거한 샘플 E를 박리하여 만들어지는 나노시트에 대해서 STEM 분석을 통해 실제 원자구조의 결정성을 확인하였다. 도 8에서와 같이 ED(electron Diffraction) 패턴 분석을 통해 박리 전의 층상구조 화합물과 동일한 정방정계(tetragonal) 구조를 가지고 있음을 확인하였고, 원자구조 역시 박리 전의 층상구조 화합물과 동일함을 확인하였다. 이러한 나노시트도 일부 잔류하는 Ca을 포함할 수도 있다.
- [0088] Ca이 일부 제거된 층상구조 화합물에 대해서 에너지 밴드갭을 측정하기 위해 STS(Scanning Tunneling Spectroscopy) 분석을 실시하였다(도 9 참조). 이를 위해 실리콘 기판 위에 금 박막을 형성하고 그 위에 샘플 A-D에서 박리된 나노시트를 배치하였다. STM(Scanning Tunneling Microscopy)분석을 통해 층상구조를 확인하였고 STS측정을 통해 에너지 밴드갭이 Ca 제거 정도에 따라 1.3~2.2 eV를 나타내어 반도체 상태인 것을 확인하였다. Ca제거가 많이 될 수록 에너지 밴드갭은 더 커졌다.
- [0089] 이렇게 잔류하는 Ca 양에 의해 에너지 밴드갭이 변함에 따라 일반적인 GaN이나 Ca이 제거되지 않은 CaGaN (샘플 G)과는 달리 PL(Photoluminescence) 분석에서 광발광 특성을 나타내게 된다. 결과는 도 10에서 나타내었는데, 다양한 Ca 조성비를 가지는 샘플 A-D의 PL 측정을 진행하였다. Ca 제거가 많이 진행됨에 따라 PL의 포톤 에너지(photon energy)가 증가하는 것을 확인하였으며, 이는 도 9에서의 STS 측정의 결과와도 동일한 것을 알 수 있었다. 또한, 도 11에서 PL 맵핑을 통하여, 실제 플레이크 샘플 전역에서 신호가 발현되고 있음을 확인하였다.
- [0090] Ca이 제거되기 전의 CaGaN 와 Ca이 일부 제거된 층상구조의 샘플 D에 대해서 PFM(Piezoelectric Force Microscopy) 분석을 통해 압전 특성 변화 유무를 확인하였다. 도 12에서는 이러한 PFM 맵핑 분석 결과는 나타내는데, 이러한 분석을 통해 Ca 제거 전의 샘플인 샘플 G에서는 압전 반응이 나타나지 않았지만, Ca이 제거된 샘플 D에서는 압전 반응이 확실하게 나타나고 있는 것을 볼 수 있었다.
- [0091] 또한, Ca이 일부 제거된 층상구조의 샘플 D에 대해 PFM을 통한 히스테리시스 루프(hysteresis loop) 측정을 실시하였다. 그 결과는 도 13에서 나타낸 바와 같이 인가되는 전압에 따라 히스테리시스 루프를 보여주었다.
- [0092] 도 14는 층상구조의 샘플 D로 부터 박리된 나노시트의 두께에 따라 항전기장(coercive voltage) 변화를 분석하여, 히스테리시스 루프 신호가 샘플의 두께에 의존성을 가짐을 확인할 수 있었다.
- [0093] 이처럼 도 11 내지 도 14에서의 압전 특성과 히스테리시스 루프 측정 결과에서 층상구조의 $\text{Ca}_{1-x}\text{GaN}$ 화합물은 강유전 유사 특성을 가지는 것을 알 수 있었다.
- [0094] 이러한 강유전 유사 특성을 이용하여 저항 스위칭 특성이 나타날 수 있는지 분석을 진행하였다. 이를 위해서 도 15에서와 같이 실리콘 기판 위에 금 전극과 그 사이에 샘플 D로부터 박리된 나노시트를 배치하고 전극에 전압을 인가하면서 저항을 측정하였다.
- [0095] 도 15에서 볼 수 있듯이 초기 전압에서는 층상구조의 $\text{Ca}_{1-x}\text{GaN}$ 화합물이 고저항 상태를 유지하여 매우 낮은 전류의 흐름을 나타내지만, 일정 전압 이상이 되면 저저항 상태로 되면서 급격하게 전류가 증가하는 것을 나타내었다. 반대 전압에서도 저저항 상태가 전환되는 것을 나타내고 있어서 저항 스위칭 특성을 나타내는 것을 알 수 있었다.
- [0096] 이러한 저항 스위칭 특성을 이용하면 최근 뉴로모픽 메모리 소자로 개발이 활발하게 이루어지고 있는 멤리스터(memristor) 소자로 적용할 수 있음을 알 수 있었다.

도면

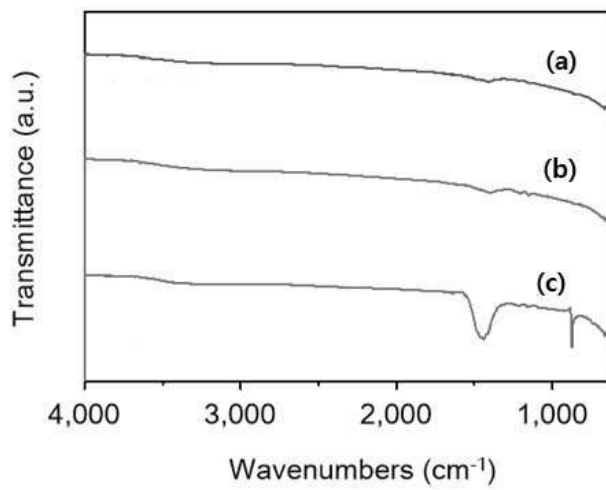
도면1



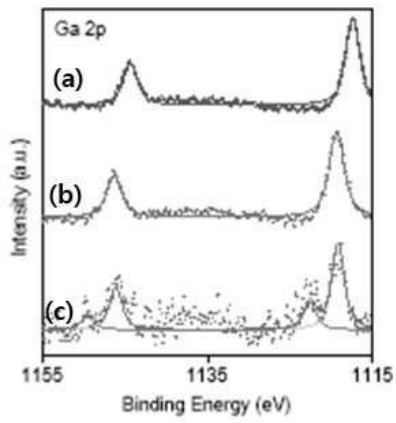
도면2



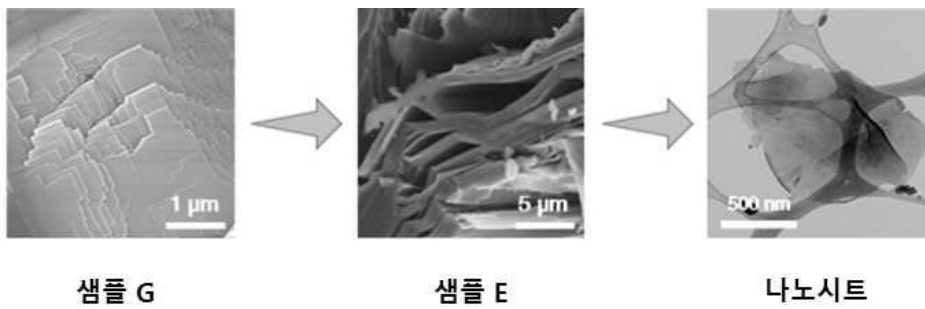
도면3



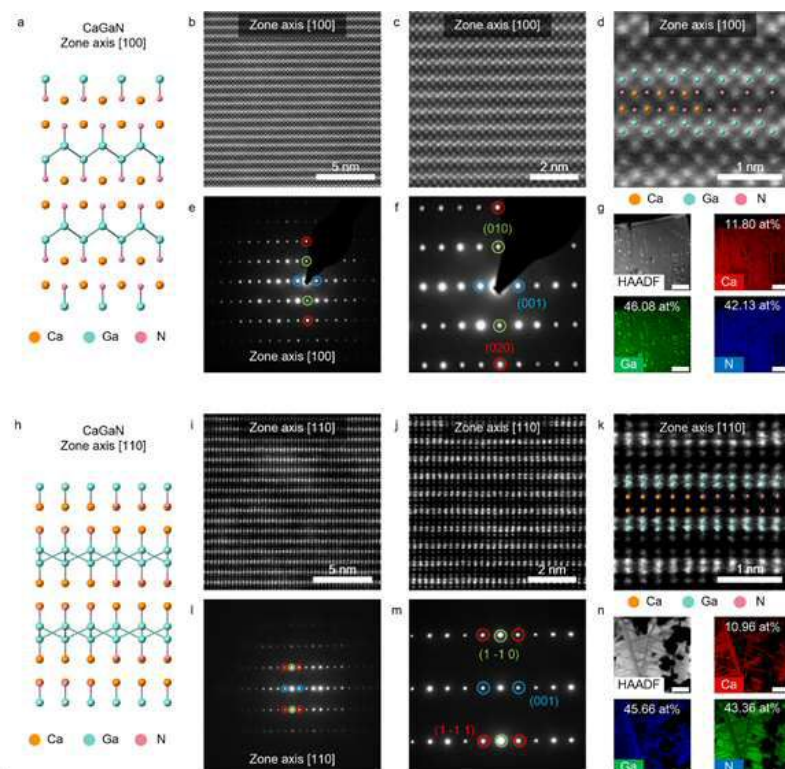
도면4



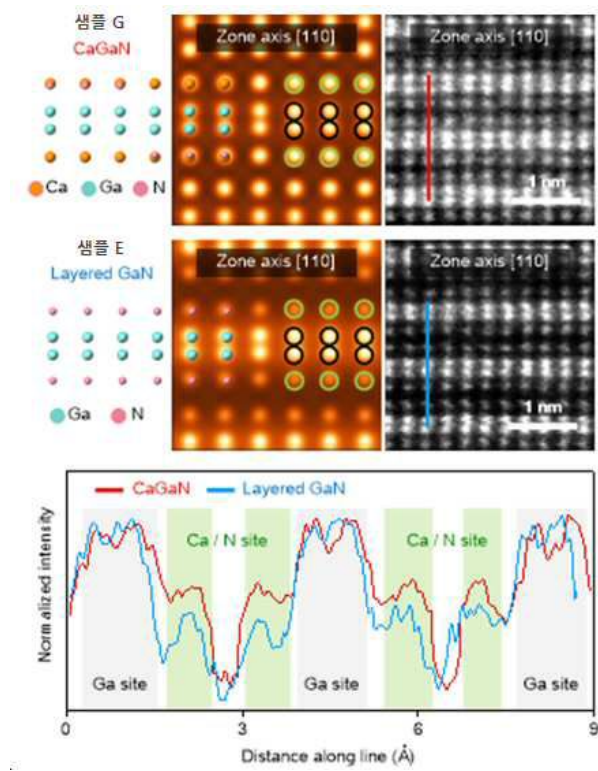
도면5



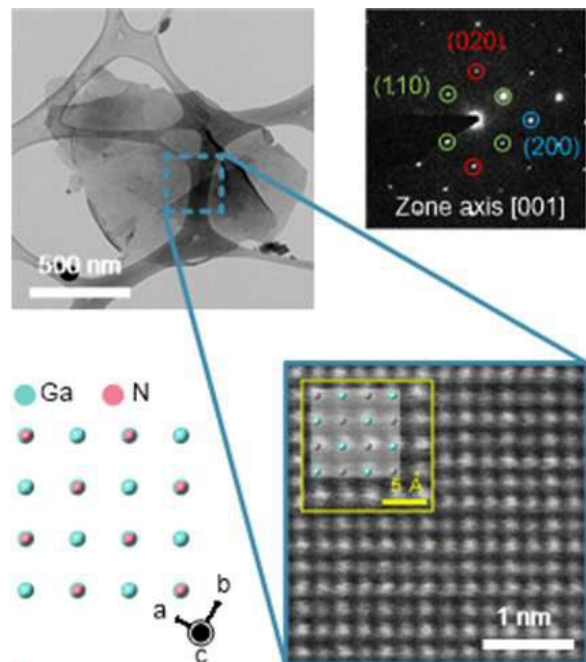
도면6



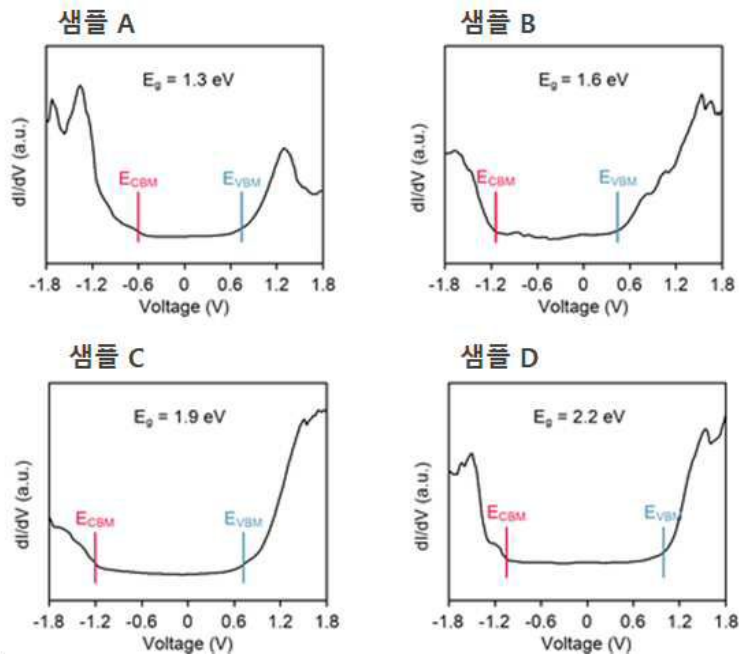
도면7



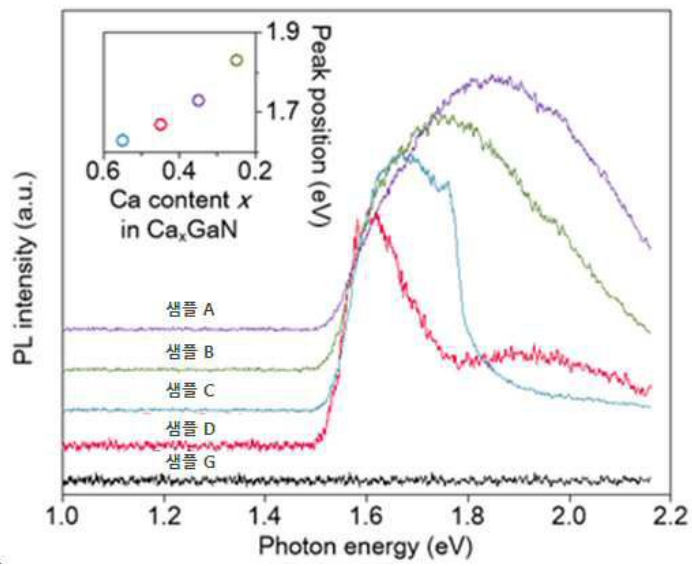
도면8



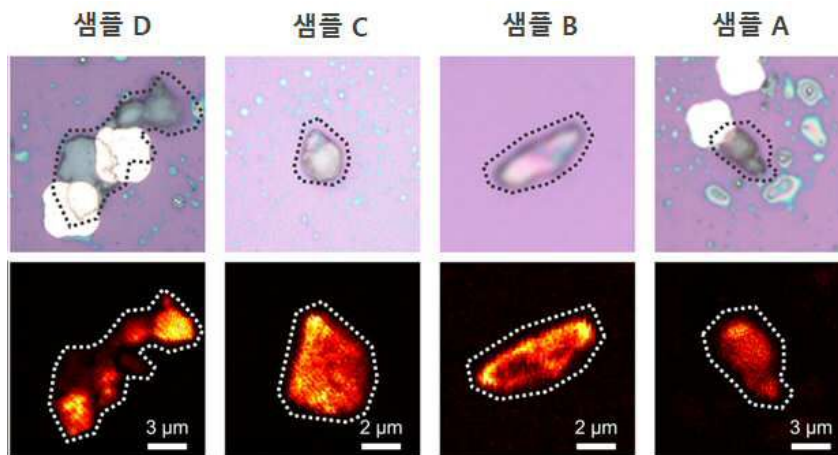
도면9



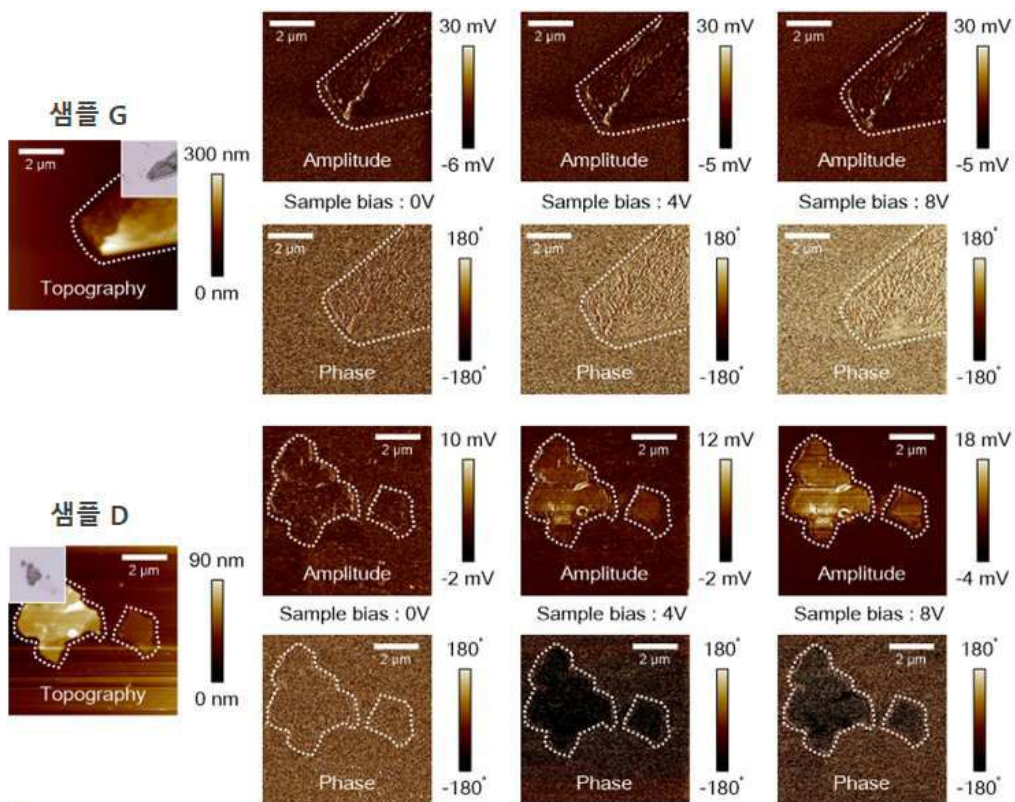
도면10



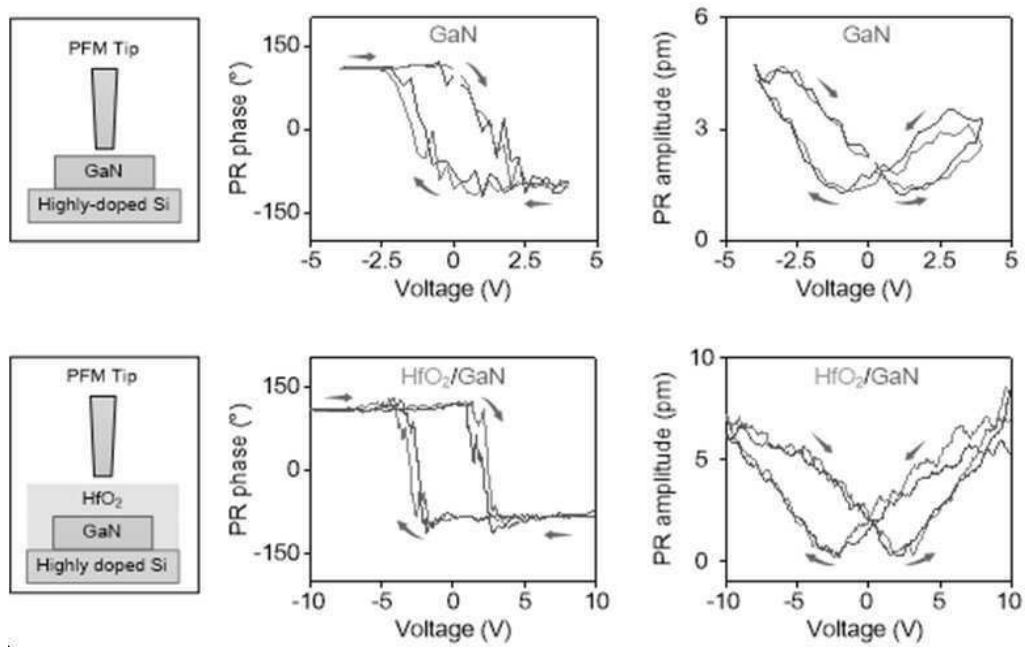
도면11



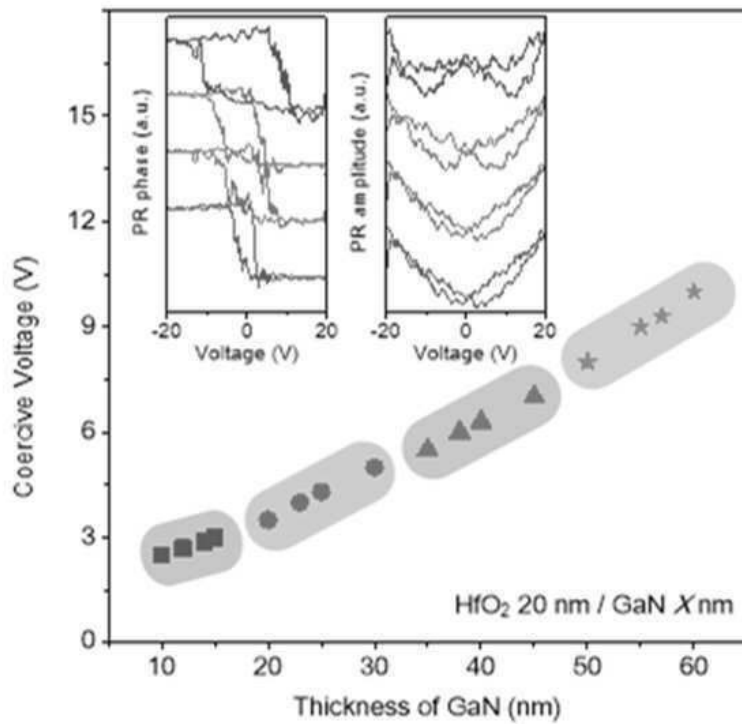
도면12



도면13



도면14



도면15

