



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년12월03일

(11) 등록번호 10-2186132

(24) 등록일자 2020년11월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C22C 1/04 (2006.01) C22C 19/07 (2006.01)

(52) CPC특허분류
C22C 1/0491 (2013.01)
C22C 1/0441 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2019-0113543

(22) 출원일자 2019년09월16일

심사청구일자 2019년09월16일

(56) 선행기술조사문헌

비특허1

KR1020190055900 A

US20110194335 A1

비특허2

(73) 특허권자

연세대학교 산학협력단

서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)

(72) 발명자

심우영

서울특별시 서초구 명달로4길 30, 501동 104호 (서초동, 서초5차대림이편한세상)

원중범

서울특별시 노원구 노원로 569, 5동 1003호(상계동, 임광아파트)

(74) 대리인

특허법인이룸리온

전체 청구항 수 : 총 14 항

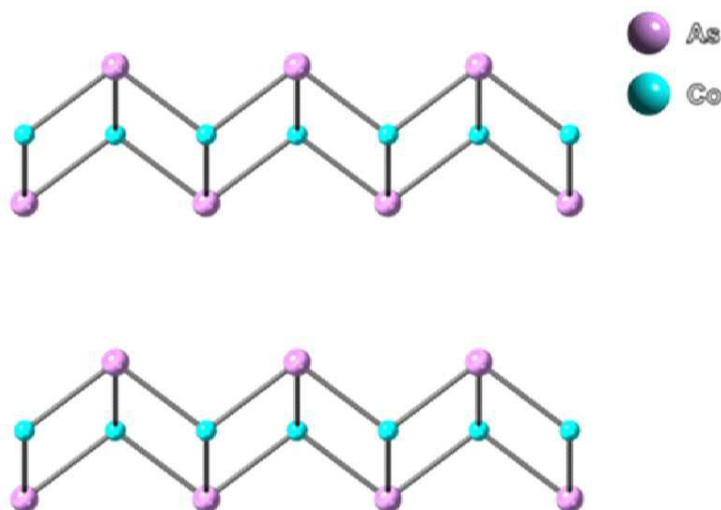
심사관 : 구분승

(54) 발명의 명칭 **층상형 비화코발트의 제조방법, 그로부터 제조된 층상형 비화코발트, 그로부터 박리된 비화코발트 나노시트**

(57) 요약

본 발명은 층상형 비화코발트(CoAs)의 제조방법, 그로부터 제조된 층상형 비화코발트, 그로부터 박리된 비화코발트 나노시트, 상기 층상형 비화코발트 또는 비화코발트 나노시트를 포함하는 열전소자, 광전소자 및 반도체 소자에 관한 것으로서, 좀 더 구체적으로는 종래에 알려져 있던 CoAs 화합물이 3D의 결정구조를 갖는 것과 달리 2D의 층상형의 결정 구조를 갖는 CoAs 화합물의 제조방법, 그로부터 제조된 층상형 CoAs 및 그로부터 박리된 CoAs 나노시트에 관한 것이다.

대표도 - 도1b



(52) CPC특허분류
C22C 19/07 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2018M3D1A1058793
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	미래소재디스커버리사업
연구과제명	Cation Eutaxy 설계를 통한 다차원 소재 개발 및 분석
기 여 율	1/1
과제수행기관명	연세대학교 산학협력단
연구기간	2018.07.16 ~ 2024.07.15

명세서

청구범위

청구항 1

(1) 리튬(Li) 분말; 코발트(Co) 분말 및 비소(As) 분말을 혼합한 후 열처리 및 냉각하여 공간군(space groups)이 $P4/nmm$ 이고 결정계(crystal system)가 정방정계(tetragonal)인 층상형 결정구조를 가지며, 화학식 $LiCoAs$ 로 표시되는 층상형 화합물을 합성하는 단계; 및

(2) 상기 층상형 화합물에 포함된 Li 이온을 선택적으로 제거할 수 있는 용매를 처리하여 상기 층상형 $LiCoAs$ 화합물의 결정구조 변화 없이 층상형 $CoAs$ 화합물을 제조하는 단계;를 포함하는 층상형 $CoAs$ 화합물의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 (1) 단계에서 합성된 층상형 화합물은 $CoAs$ 의 다층 구조를 갖고 상기 각 $CoAs$ 층 사이에 Li 층이 개재되어 있으며, 인접한 $CoAs$ 층과 Li 층은 서로 이온 결합에 의하여 결합되어 있는 것을 특징으로 하는 층상형 $CoAs$ 화합물의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 용매는 물(H_2O); 및 $C_1 \sim C_4$ 의 선형 또는 분지형 알코올 중에서 선택된 적어도 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 층상형 $CoAs$ 화합물의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 (1) 단계의 열처리는 $700^\circ C$ 내지 $1,000^\circ C$ 의 온도에서 2일(days) 내지 7일 동안 수행하는 것을 특징으로 하는 층상형 $CoAs$ 화합물의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 (1) 단계의 냉각은 $0.5^\circ C/h$ 내지 $3.0^\circ C/h$ 의 감온 속도로 수행되는 것을 특징으로 하는 층상형 $CoAs$ 화합물의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 (2) 단계의 용매 처리는 $20^\circ C$ 내지 $60^\circ C$ 의 온도에서 수행되는 것을 특징으로 하는 층상형 $CoAs$ 화합물의 제조방법.

청구항 7

공간군이 $P4/nmm$ 이고 결정계가 정방정계인 층상형 결정구조를 가지는 층상형 $CoAs$ 화합물.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 층상형 $CoAs$ 화합물은 Cu-K α 선을 이용한 분말 X선 회절법에 의하여 얻어지는 X선 회절도에 있어서, 14.5 ± 0.2 , 27.8 ± 0.2 , 33.7 ± 0.2 , 36.9 ± 0.2 , 37.9 ± 0.2 , 45.2 ± 0.2 , 48.4 ± 0.2 , 50.9 ± 0.2 , 56.9 ± 0.2 및 $60.1 \pm$

0.2의 2θ 값에서 피크를 갖는 것을 특징으로 하는 층상형 CoAs 화합물.

청구항 9

제7항에 있어서,

상기 층상형 CoAs 화합물은 Cu-K α 선을 이용한 분말 X선 회절법에 의하여 얻어지는 X선 회절도에 있어서, 42.9 ± 0.2 , 52.8 ± 0.2 , 53.6 ± 0.2 , 54.1 ± 0.2 및 58.9 ± 0.2 의 2θ 값에서 피크를 갖지 않는 것을 특징으로 하는 층상형 CoAs 화합물.

청구항 10

제7항에 따른 층상형 CoAs 화합물로부터 박리되고, 공간군이 P4/nmm이며, 정방정계 결정계의 층상형 결정구조를 갖는 CoAs 나노시트.

청구항 11

제10항에 있어서,

두께가 30nm 이하인 것을 특징으로 하는 CoAs 나노시트.

청구항 12

제7항에 따른 층상형 CoAs 화합물 또는 청구항 10에 따른 CoAs 나노시트를 포함하는 열전소자.

청구항 13

제7항에 따른 층상형 CoAs 화합물 또는 청구항 10에 따른 CoAs 나노시트를 포함하는 광전자소자.

청구항 14

제7항에 따른 층상형 CoAs 화합물 또는 청구항 10에 따른 CoAs 나노시트를 포함하는 반도체소자.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 층상형 비화코발트(CoAs)의 제조방법, 그로부터 제조된 층상형 비화코발트, 그로부터 박리된 비화코발트 나노시트, 상기 층상형 비화코발트 또는 비화코발트 나노시트를 포함하는 열전 소자, 광전자 소자 및 반도체 소자에 관한 것으로서, 좀 더 구체적으로는 종래에 알려져 있던 CoAs 화합물이 3D의 결정구조를 갖는 것과 달리 2D의 층상형의 결정 구조를 갖는 CoAs 화합물의 제조방법, 그로부터 제조된 층상형 CoAs 및 그로부터 박리된 CoAs 나노시트에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 그래핀을 비롯한 다양한 초박막 2차원(2D) 재료들은 새로운 물리적, 화학적, 기계적 및 광학적 특성을 바탕으로 다양한 분야에서 활발히 연구가 되고 있다. 이러한 저차원의 소재는 기존의 벌크 소재가 가지지 못하는 획기적인 신기능이 기대되고 기존 소재를 대체할 차세대 미래 소재로서 가능성이 매우 크다.

[0004] 기존 2D 소재에 대한 연구는 층간(interlayer)의 결합력이 약한 반 데르 발스 결합을 물리적 및 화학적 방법으로 분리하는 Top-down 법, 기상증착법에 기반한 대면적 박막을 성장시키는 Bottom-up 법을 기반으로 진행되고 있다. 특히, Top-down 법은 박리(exfoliation) 대상 물질의 모상(pristine)이 반드시 2차원적인 층상 결정 구조를 가져야 하므로 밴드갭이 없는 그래핀, 전하 이동도가 낮은 층상 금속 산화물/질화물, 전자이동도/전기전도도가 낮은 전이금속 칼코겐 화합물 등 연구 대상이 매우 제한적인 문제점이 있다.

[0006] 이러한 종래 연구 방법의 한계로 인하여 2D 소재는 그래핀이나 전이금속 칼코겐 화합물 등의 물질을 대상으로 매우 제한적으로 연구가 진행되었으며, 이는 본질적으로 저차원 소재의 개발 가능 여부가 사용하고자 하는 원소의 종류에 따라 제한된다는 점에서 한계를 가지며 층상구조가 아닌 무수히 많은 3D 벌크 소재의 저차원 미래 소재 개발에는 적합하지 않은 방법이다.

[0008] 비화코발트(CoAs)는 고체 결정 화합물로, 반도체 또는 LED 등에 사용되는 물질이다. CoAs도 역시 3D 벌크형의

결정 구조를 가지는 화합물로서, 종래의 3D 벌크형 결정구조를 갖는 CoAs는 질량에 비해 표면적이 크지 않으며, 밴드 구조(band structure)의 조정이 어려운 문제점이 있어 열전소자, 광전소자 등에 사용하는 데 한계가 있었다. 그러나, 기술의 발전에 따라서 전자 분야에서 요구되는 소자들의 전기적 성질은 점점 더 까다로워지고 있다. 따라서 CoAs의 새롭고 우수한 성질을 발견하기 위하여 층상형의 결정 구조를 갖는 물질을 제조하기 위한 기술의 개발이 요구되고 있다.

선행기술문헌

비특허문헌

- [0010] (비특허문헌 0001) Sugiyama, Jun, et al., "Successive magnetic transitions and static magnetic order in RCoAsO (R= La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd) confirmed by muon-spin rotation and relaxation" 2011, Physical Review B. 84. 10.1103/PhysRevB.84.184421.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0011] 본 발명은 상술한 과제를 해결하기 위하여 안출된 것으로서, 본 발명은 종래의 3D 벌크형 결정 구조를 갖는 CoAs와 상이하게 2D 층상형 결정 구조를 가져 나노시트로 박리되기 용이하고, 전기 전도성이 우수하고, 밴드 구조의 조정이 가능한 층상형 CoAs 화합물의 제조방법, 이러한 제조방법에 의하여 제조된 층상형 CoAs 화합물 및 이로부터 박리된 CoAs 나노시트를 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [0013] 또한, 본 발명은 상술한 층상형 CoAs 화합물 또는 CoAs 나노시트를 포함하는 열전소자, 광전자 소자 및 반도체 소자를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0015] 상술한 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은 (1) 리튬(Li) 분말; 코발트(Co) 분말 및 비소(As) 분말을 혼합한 후 열처리 및 냉각하여 공간군(space groups)이 P4/nmm이고 결정계(crystal system)가 정방정계(tetragonal)인 층상형 결정구조를 가지며, 화학식 LiCoAs로 표시되는 층상형 화합물을 수득하는 단계; 및
- [0016] (2) 상기 층상형 화합물에 포함된 Li 이온을 선택적으로 제거할 수 있는 용매를 처리하여 상기 층상형 LiCoAs 화합물의 결정구조의 변화 없이 층상형 CoAs 화합물을 제조하는 단계;를 포함하는 층상형 CoAs 화합물의 제조방법을 제공한다.
- [0017] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 화학식 LiCoAs로 표시되는 층상형 화합물은 CoAs의 다층 구조를 갖고 상기 각 CoAs 층 사이에 Li 층이 개재되어 있으며, 인접한 CoAs 층과 Li 층은 서로 이온 결합에 의하여 결합되어 있는 것일 수 있다.
- [0018] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 용매는 물(H₂O); 및 C₁~C₄의 선형 또는 분지형 알코올 중에서 선택된 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.
- [0019] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 (1) 단계의 열처리는 700℃ 내지 1,000℃의 온도에서 1일(days) 내지 7일 동안 수행되는 것일 수 있다.
- [0020] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 (1) 단계의 냉각은 0.5℃/h 내지 3.0℃/h의 감온 속도로 수행되는 것일 수 있다.
- [0021] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 (2) 단계의 용매 처리는 20℃ 내지 60℃의 온도에서 수행되는 것일 수 있다.
- [0023] 또한, 본 발명은 공간군이 P4/nmm이고 결정계가 정방정계인 층상형 결정구조를 가지는 층상형 CoAs 화합물을 제공한다.
- [0024] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 층상형 CoAs 화합물은 Cu-Kα선을 이용한 분말 X선 회절법에 의하여 얻어지는 X선 회절도에 있어서, 14.5 ± 0.2 , 27.8 ± 0.2 , 33.7 ± 0.2 , 36.9 ± 0.2 , 37.9 ± 0.2 , 45.2 ± 0.2 , 48.4 ± 0.2 ,

50.9 ± 0.2 , 56.9 ± 0.2 및 60.1 ± 0.1 의 2θ 값에서 피크를 가질 수 있으며, 42.9 ± 0.2 , 52.8 ± 0.2 , 53.6 ± 0.2 , 54.1 ± 0.2 및 58.9 ± 0.2 의 2θ 값에서 피크를 갖지 않을 수 있다.

[0026] 또한, 본 발명은 상기 층상형 CoAs 화합물로부터 박리되고, 공간군이 P4/nmm이며, 정방정계 결정계의 층상형 결정구조를 갖는 CoAs 나노시트를 제공한다.

[0027] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 CoAs 나노시트는 두께가 30nm 이하일 수 있다.

[0029] 또한, 본 발명은 상술한 층상형 CoAs 화합물 또는 CoAs 나노시트를 포함하는 열전소자, 광전소자 및 반도체 소자를 제공한다.

발명의 효과

[0031] 본 발명에 따른 제조방법에 의하여 종래의 CoAs의 3D 결정 구조와 상이한 층상의 결정 구조를 갖는 층상형 CoAs 화합물을 제조할 수 있고, 이렇게 제조된 층상형 CoAs 화합물은 나노시트로 박리되기 용이하며, 종래의 3D 결정 구조의 CoAs 화합물에 비하여 넓은 표면적을 제공할 수 있으며, 열전소자 또는 반도체 소자 등으로 사용 시 우수한 전기 전도성 및 전자이동도를 구현할 수 있으며, 밴드 구조를 조절할 수 있어 우수한 광전소자로 활용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0033] 도 1a는 본 발명의 바람직한 일실시예에 따른 층상형 CoAs의 제조방법에 의하여 제조된 중간체인 층상형 LiCoAs의 결정 구조를 개략적으로 나타낸 도면이다.

도 1b는 본 발명의 바람직한 일실시예에 따른 층상형 CoAs의 결정 구조를 개략적으로 나타낸 도면이다.

도 2는 본 발명의 바람직한 일실시예에 따른 층상형 CoAs의 제조방법에 의하여 제조된 중간체인 층상형 LiCoAs 파우더의 사진이다.

도 3a는 본 발명의 바람직한 일실시예에 따른 층상형 CoAs의 제조방법에 의하여 제조된 중간체인 LiCoAs의 SEM 이미지이다.

도 3b는 본 발명의 바람직한 일실시예에 따른 층상형 CoAs의 SEM 이미지이다.

도 4는 본 발명의 바람직한 일실시예에 따른 층상형 CoAs의 TEM 이미지이다.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 층상형 LiCoAs, 층상형 CoAs, 종래의 3D 벌크형 결정구조를 가지는 CoAs의 XRD 피크와 LiCoAs의 레퍼런스 XRD 피크를 나타낸 그래프이다.

도 6은 본 발명의 바람직한 일실시예에 따른 층상형 CoAs의 AFM(Atomic Force Microscope) 이미지(좌) 및 그 분석 그래프(우)이다.

도 7은 본 발명의 바람직한 일실시예에 따른 층상형 CoAs의 STEM 이미지로 좌측에서 우측 방향으로 각각 HAADF, DF 및 ABF 모드로 촬영한 것이다.

도 8은 본 발명의 바람직한 일실시예에 따른 층상형 CoAs의 STEM 이미지와 그 결정 구조의 개략도를 중첩 표시한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0034] 이하, 첨부한 도면을 참고로 하여 본 발명의 실시예에 대하여 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 상세히 설명한다. 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며, 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다.

[0036] 상술한 바와 같이, 종래의 CoAs 화합물은 3D 벌크형의 결정 구조를 가져, 나노 시트 등으로 박리되기 어려운 성질을 가졌으며, 이에 따라 질량당 표면적이 작고 전기전도성, 전자이동도 등의 전기적 특성이 낮고 밴드 구조 또한 조정할 수 없었다.

[0037] 이에, 본 발명은 (1) 리튬(Li) 분말; 코발트(Co) 분말 및 비소(As) 분말을 혼합한 후 순차적으로 열처리 및 냉각하여 공간군(space groups)이 P4/nmm이고 결정계(crystal system)가 정방정계(tetragonal)인 층상형 결정구조를 가지며, 화학식 LiCoAs로 표시되는 층상형 화합물을 수득하는 단계; 및 (2) 상기 층상형 화합물에 포함된

Li 이온을 선택적으로 제거할 수 있는 용매를 처리하여 상기 층상형 LiCoAs 화합물의 결정구조에 변화 없이 층상형 CoAs 화합물을 제조하는 단계;를 포함하는 층상형 CoAs 화합물의 제조방법을 제공하여 이와 같은 문제점의 해결을 모색하였다.

- [0038] 본 발명의 방법에 따르면 다원계 물질인 층상형의 LiCoAs를 모상으로 하여 2D 층상형의 결정구조를 갖는 CoAs 화합물을 제조할 수 있다.
- [0039] 본 발명에 따라서 제조한 층상형 CoAs 화합물은 기존의 3D 벌크형 결정 구조를 갖는 CoAs와는 전혀 상이한 2D 층상의 결정 구조를 가지며, 전기전도성이 더 우수하여 열전소자 및 광전소자에 유리한 장점이 있다.
- [0041] 먼저, (1) 단계로서, 리튬(Li) 분말, 코발트(Co) 분말 및 비소(As) 분말을 각각 혼합한 후 순차적으로 열처리 및 냉각하여 LiCoAs 화합물을 제조한다. 이 때, 바람직하게는 리튬, 코발트 및 비소 분말을 한번에 투입하여 세 원소가 동시에 반응하여 LiCoAs를 형성하는 것이 좋다.
- [0042] 또한, 여기서 리튬 분말, 코발트 분말 및 비소 분말은 원소 상태로 반응에 제공되는 것이 바람직하다. 만일 상기 반응물들이 다른 원소와의 화합물 상태로 반응에 투입되는 경우, 반응 부산물로 인하여 반응성 및 결정성이 떨어지고 원하는 층상형 화합물을 얻지 못할 수 있다.
- [0044] 상기 분말 혼합물은 반응 용기에 봉입된 후 열처리될 수 있으며, 상기 반응용기 내부는 불활성 기체 분위기 또는 진공 분위기로 유지될 수 있다. 이 때, 상기 불활성 기체는 바람직하게는 질소(N₂) 또는 아르곤(Ar) 기체일 수 있다. 그러나, 반드시 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0046] 상기 혼합물을 소결하기 위한 열처리는 700℃ 내지 1,000℃의 온도에서 1일(days) 내지 7일간 수행될 수 있다. 만일, 상기 열처리가 700℃ 미만으로 수행될 경우, 상기 혼합물의 소결 반응이 완료되지 않아 미반응된 원재료가 잔류할 수 있고, 이에 따라 제조되는 층상형 화합물의 수율이 저하되는 등의 문제가 있을 수 있다. 또한, 상기 열처리가 1,000℃를 초과하여 수행될 경우, Li 이온의 기화로 소결 반응이 격화되어 반응 조건을 일정하게 조절하기 어렵고, 제조되는 층상형 화합물의 수율이 저하되는 등의 문제가 있을 수 있다.
- [0047] 또한, 상기 열처리가 1일 미만으로 수행되는 경우, 상기 혼합물의 소결 반응이 완료되지 않아 미반응된 원재료가 잔류할 수 있고, 이에 따라 제조되는 층상형 화합물의 수율이 저하되는 등의 문제가 있을 수 있다. 또한, 상기 열처리가 10일을 초과하여 수행될 경우, 제조 공정 시간이 불필요하게 증가하여 생산성이 저하되므로, 10일 이내로 수행하는 것이 바람직하다.
- [0048] 상기 반응용기의 소재는 바람직하게는 알루미늄, 몰리브덴, 텅스텐 또는 석영일 수 있으나, 시료와 반응하지 않고, 상기 열처리 온도 범위의 고온에서 파손되지 않는 소재라면 소재에 제한 없이 사용할 수 있다.
- [0050] 열처리를 수행한 후에 소정의 감온 속도로 냉각시키는 단계를 포함하게 되며, 냉각 단계에서는 열처리 온도로부터 상온까지 0.5℃/h 내지 3.0℃/h의 감온 속도로 수행할 수 있다. 이러한 감온 속도 조건을 만족하는 경우, 제조되는 층상형 화합물의 구조에 변형을 최소화할 수 있다.
- [0052] 상기 (1) 단계를 통하여 생성된 LiCoAs 화합물은 층상형의 결정 구조를 가지고 있으며, 좀 더 구체적으로는 공간군(space group)이 P4/nmm이며 결정계(crystal system)가 정방정계(tetragonal)인 층상의 결정구조를 갖는다.
- [0054] 도 1a는 본 발명에 따른 층상형 CoAs의 제조방법에 따라 제조된 중간체인 층상형 LiCoAs의 결정 구조를 개략적으로 나타낸 도면이다.
- [0056] 도 1a를 참고하면, 상기 층상형 LiCoAs 화합물의 결정 구조는 층상형 결정구조로서, CoAs 화합물이 층상형 구조를 이루고 있고, 각 CoAs 층의 사이에 Li 이온층이 개재된 형태를 하고 있을 수 있다. 이와 같은 구조를 하고 있음으로써 이후 단계에서 Li 이온만을 선택적으로 제거하였을 경우 층상형 CoAs를 수득할 수 있다.
- [0058] 만일 리튬, 코발트 및 비소 분말을 동시에 열처리하여 반응시키지 않고 코발트 및 비소만을 먼저 반응시키는 경우 벌크형 CoAs가 생성되고, 따라서 층상형 LiCoAs를 얻을 수 없으므로 본 발명에 따른 층상형 CoAs를 제조하고자 하는 목적을 제대로 달성할 수 없다.
- [0060] 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따르면, 상기 CoAs 층과 Li 층은 서로 이온 결합에 의하여 결합되어 있는 것일 수 있다. 이온 결합을 이루고 있음으로써 용매 처리 시 용매 분자와 각 층간의 인력 차이로 인하여 Li 이온만을 선택적으로 제거하는 것이 용이하다. 이 경우 CoAs 층에는 결정 구조의 변화가 일어나지 않고 층상형 CoAs 화합물을 수득하는 것이 가능하다. 만일 공유결합을 이루고 있는 경우 용매 처리만으로 Li 이온을 선택적으로 제거

하는 것이 어려울 수 있다.

- [0062] 다음으로, (2) 단계에서는 상기 (1) 단계에 이어 제조된 층상형 LiCoAs 화합물에 포함된 Li 이온을 선택적으로 제거하는 단계를 수행한다. 상기 층상형 화합물에 포함된 Li 이온은 Li 이온과의 반응성이 큰 용매를 처리하여 선택적으로 제거되며, 이러한 용매는 물(H₂O), C₁~C₄의 선형 또는 분지형의 알코올 중에서 선택된 적어도 하나를 포함하는 것일 수 있다. 좀 더 바람직하게는, 상기 용매는 물, 에탄올 및 이소프로판올 중에서 선택된 적어도 하나, 더욱 바람직하게는 물을 포함하는 것일 수 있다.
- [0063] 이 때, 물은 탈이온수(D.I. water)를 사용하는 것이 보다 바람직하다.
- [0065] 상기 (2) 단계의 용매 처리는 상기 알칼리 금속 이온 즉, Li 이온의 제거 반응이 원활하게 일어날 수 있는 온도에서 수행될 수 있으며, 상기 혼합용액의 조성에 따라 온도가 달라질 수 있으나, 바람직하게는 20℃ 이상의 온도, 더욱 바람직하게는 20℃ 내지 60℃의 온도에서 수행될 수 있다. 만일 20℃ 미만에서 수행될 경우, 알칼리 금속 이온이 목적하는 수준으로 제거되지 않거나 제조되는 층상형 화합물의 층상형 구조가 붕괴될 수 있고, 60℃를 초과하는 온도에서 수행될 경우 제조되는 층상형 화합물의 층상형 구조가 붕괴될 수 있다. 또한, 20℃ 내지 60℃의 온도에서 수행될 경우 제조되는 층상형 화합물의 층상형 구조를 유지하면서 알칼리 금속 이온 제거율이 우수할 수 있다.
- [0066] 또한, 상기 용매 처리는 약 2일 내지 4일간 수행하는 것이 바람직하다. 2일 이내로 수행하는 경우, Li 이온이 충분히 제거되지 않을 수 있고, 생산성 향상을 위하여서는 4일을 초과하지 않는 것이 바람직하다.
- [0068] 또한, 상기 (2) 단계는 상기 혼합용액의 조성, Li 이온의 제거율에 따라 복수 회 실시할 수 있으나, 제조되는 층상형 CoAs의 층상형 구조를 유지하기 위해 1회 실시하는 것이 바람직하다.
- [0070] 다음으로, 본 발명의 제조방법에 따라 제조된 층상형 CoAs 화합물에 대하여 설명한다.
- [0071] 본 발명은 상술한 제조방법에 따라 제조된, 공간군(space group)이 P4/nmm이고 결정계(crystal system)가 정방정계(tetragonal)인 층상형 결정구조를 가지는 층상형 CoAs 화합물을 제공한다.
- [0072] 도 1b는 본 발명의 바람직한 일실시예에 따른 층상형 CoAs 화합물의 결정 구조를 개략적으로 나타낸 도면이다. 도 1b를 참고하면, 도 1a에 나타난 LiCoAs의 결정 구조에서와 같이 CoAs로 이루어진 층상의 결정 구조가 나타나며, 이는 종래의 CoAs가 가지는 3D 벌크형의 결정 구조와는 상이함을 알 수 있다.
- [0074] 이와 같이 2D 층상형의 결정 구조를 가짐으로써 본 발명의 CoAs 화합물은 종전의 3D 벌크형 결정 구조를 갖는 CoAs 화합물에 비하여 나노 시트로 용이하게 박리될 수 있으며, 밴드 구조를 조정할 수 있고, 전기 전도도 및 전자 이동도한 효과가 있다.
- [0076] 구체적으로, 본 발명에 따른 층상형 CoAs 화합물은 Cu-Kα선을 이용한 분말 X선 회절법에 의하여 얻어지는 X선 회절도에 있어서, 14.5 ± 0.2 , 27.8 ± 0.2 , 33.7 ± 0.2 , 36.9 ± 0.2 , 37.9 ± 0.2 , 45.2 ± 0.2 , 48.4 ± 0.2 , 50.9 ± 0.2 , 56.9 ± 0.2 및 60.1 ± 0.1 의 2θ 값에서 피크를 가질 수 있다.
- [0077] 또한, 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 층상형 CoAs 화합물의 Cu-Kα 선을 이용한 분말 X선 회절법에 의하여 얻어지는 X선 회절도에 있어서, 42.9 ± 0.2 , 52.8 ± 0.2 , 53.6 ± 0.2 , 54.1 ± 0.2 및 58.9 ± 0.2 의 2θ 값에서 피크를 갖지 않을 수 있다.
- [0079] 도 5는 본 발명에 따른 층상형 CoAs 화합물, 상기 (1) 단계에서 제조된 층상형 LiCoAs 화합물 및 LiCoAs의 레퍼런스 XRD 피크 및 종래 3D 벌크 결정 구조를 갖는 CoAs 화합물의 XRD 피크를 비교한 도면이다.
- [0081] 본 발명에 따른 층상형 CoAs의 XRD 데이터에 따르면, 14.5 ± 0.2 , 27.8 ± 0.2 , 33.7 ± 0.2 , 36.9 ± 0.2 , 37.9 ± 0.2 , 45.2 ± 0.2 , 48.4 ± 0.2 , 50.9 ± 0.2 , 56.9 ± 0.2 및 60.1 ± 0.1 의 2θ 값에서 피크를 가짐을 확인할 수 있고, 반대로 3D 벌크 결정 구조를 갖는 CoAs의 XRD 데이터는 42.9 ± 0.2 , 52.8 ± 0.2 , 53.6 ± 0.2 , 54.1 ± 0.2 및 58.9 ± 0.2 의 2θ 값에서 피크를 가짐에 반하여 본 발명에 따른 층상형 CoAs는 상기 2θ 값에서 피크를 가지지 않는 것을 확인할 수 있어, 종래 3D 벌크 결정 구조를 갖는 CoAs 화합물과 상이한 결정 구조를 갖는다는 것을 알 수 있다.
- [0083] 다음으로, 본 발명에 따른 CoAs 나노시트에 대하여 설명한다.
- [0084] 본 발명에 따른 CoAs 나노시트는 본 발명에 따른 층상형 CoAs 화합물로부터 박리되어 수득할 수 있으며, 공간군(space group)이 P4/nmm이며, 결정계(crystal system)가 정방정계(tetragonal)인 층상형 결정구조를 가짐으로

써 갖는 효과에 대한 내용은 상술한 층상형 CoAs에 대한 내용과 동일하므로 생략한다.

- [0086] 상기 CoAs 나노시트는 상술한 층상형 CoAs 화합물로부터 박리되어 제조될 수 있으며, 박리하는 방법은 당업계에 공지된 층상형 물질의 박리 방법 중에서 선택될 수 있으며, 예를 들어, 초음파에 의한 에너지로 박리하는 방법, 용매의 침입에 의한 박리 방법, 테이프를 이용한 박리 방법 및 접착성 표면을 가진 물질을 이용한 박리 방법 중 어느 하나의 방법을 사용할 수 있다.
- [0088] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 CoAs 나노시트는 두께가 30nm 이하일 수 있다. 상기와 같은 얇은 두께를 가짐으로써 넓은 표면적을 갖고, 추가적인 과정에 의하여 밴드 구조의 조절이 가능하고, 종래의 3D 벌크 CoAs 화합물에 비하여 더욱 전하이동도 및 전기전도도가 우수하다.
- [0090] 또한, 본 발명은 상기 층상형 CoAs 또는 CoAs 나노시트를 포함하는 열전소자, 광전소자 및 반도체 소자를 제공한다.
- [0091] 상기 열전소자는 상기 층상형 CoAs 또는 CoAs 나노시트의 우수한 전기전도도로 인하여 높은 Seebeck 상수를 갖는다.
- [0093] 이상에서 본 발명의 일 실시예에 대하여 설명하였으나, 본 발명의 사상은 본 명세서에 제시되는 실시예에 제한되지 아니하며, 본 발명의 사상을 이해하는 당업자는 동일한 사상의 범위 내에서, 구성요소의 부가, 변경, 삭제, 추가 등에 의해서 다른 실시예를 용이하게 제안할 수 있을 것이나, 이 또한 본 발명의 사상범위 내에 든다고 할 것이다.
- [0095] **[실시예]**
- [0096] 준비예 1 - 층상형 LiCoAs의 제조
- [0097] 정량의 Li 분말, Co 분말 및 As 분말을 동시에 혼합한 후, 불활성 기체 분위기의 쿼츠 튜브에 봉입하였다. 시료가 담긴 쿼츠 튜브를 850℃에서 2일간 열처리하였다. 이후, LiCoAs의 재결정화를 위하여 1.5℃의 감온 속도로 냉각하여 공간군(space group)이 P4/nmm인 정방정계(tetragonal)인 결정구조를 포함하는 LiCoAs를 수득하였다.
- [0099] 실시예 1 - 층상형 CoAs 화합물의 제조
- [0100] 준비예 1에서 제조된 LiCoAs를 탈이온수와 혼합하여 3일간 반응시켜 상기 LiCoAs에서 Li 이온을 제거하였으며, 이를 통해 공간군이 P4/nmm이고 결정계가 정방정계인 층상형 CoAs 화합물을 제조하였다.
- [0102] 실시예 2 - CoAs 나노시트의 제조
- [0103] 실시예 1에서 제조된 층상형 CoAs를 스카치 테이프(3M)로 박리하여 CoAs 나노시트를 제조하였다.
- [0105] 비교예 1 - 3D 벌크 결정구조를 갖는 CoAs 화합물의 제조
- [0106] Co 분말과 As 분말을 950℃에서 120시간 동안 열처리한 후 냉각하여 3D 벌크형 CoAs 화합물을 제조하였다.
- [0108] **[실험예]**
- [0109] 실험예 1 - XRD 분석
- [0110] 준비예 1 및 실시예 1에 따라 제조된 시료들에 대하여 XRD 분석을 실시하였으며, 그 결과를 도 5에 도시하였다. 도 5에는 종래 기술에 따라 제조된 LiCoAs의 XRD 분석 결과를 참고로서 함께 도시(LiCoAs reference)하였으며, 비교예 1에 따라 제조된 3D 벌크형 CoAs의 XRD 피크 또한 함께 도시하였다.
- [0112] 도 5를 참조하면 본 발명에 따라 제조된 실시예 1의 층상형 CoAs(1Q-CoAs)의 XRD 회절 패턴은 종래의 3D 벌크 결정구조를 갖는 CoAs 화합물과는 상이하다는 것을 확인할 수 있다. 이로부터, 그 결정 구조가 상이하다는 것을 알 수 있다.
- [0114] 실험예 2 - SEM 분석
- [0115] 준비예 1 및 실시예 1에 따라 제조한 시료들의 SEM 이미지를 촬영하였으며, 그 결과를 도 3a 및 도 3b에 도시하였다.
- [0117] 실험예 3 - STEM 분석
- [0118] 실시예 2에 따라 제조된 시료에 대한 STEM 분석을 실시하여 그 결과를 도 7에 도시하였다.

[0120] 도 7을 참조하면, LiCoAs 화합물의 Li 이온이 제거된 후 CoAs 화합물에는 정방정계의 CoAs 층만이 남아 층상의 결정 구조를 갖는 것을 확인할 수 있었다.

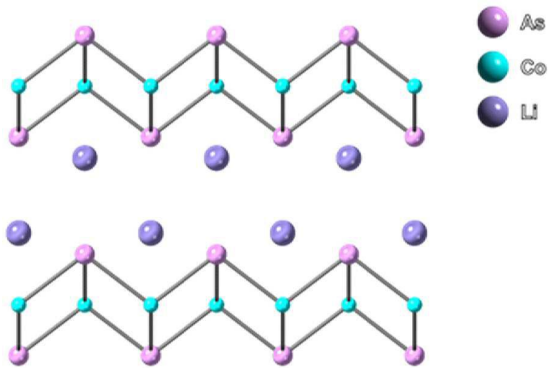
[0122] 실험예 4 - AFM 분석

[0123] 실시예 2에 따른 CoAs 나노시트에 대하여 AFM 분석을 실시하였으며, 그 결과를 도 6에 도시하였다.

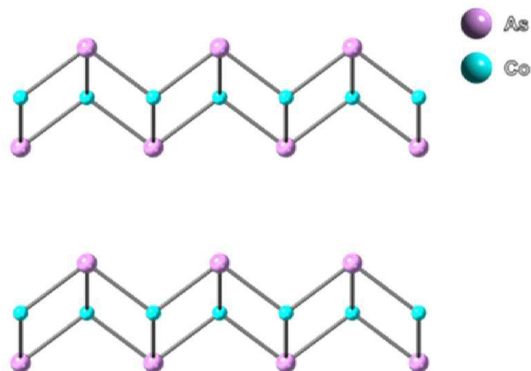
[0125] 도 6을 참조하면, 실시예 2에 따른 CoAs 나노시트는 30nm 이하의 두께로 박리되었다는 것을 확인할 수 있다.

도면

도면1a



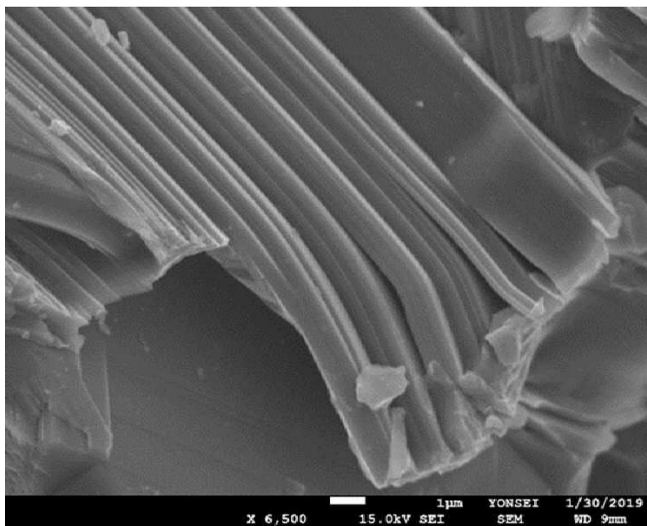
도면1b



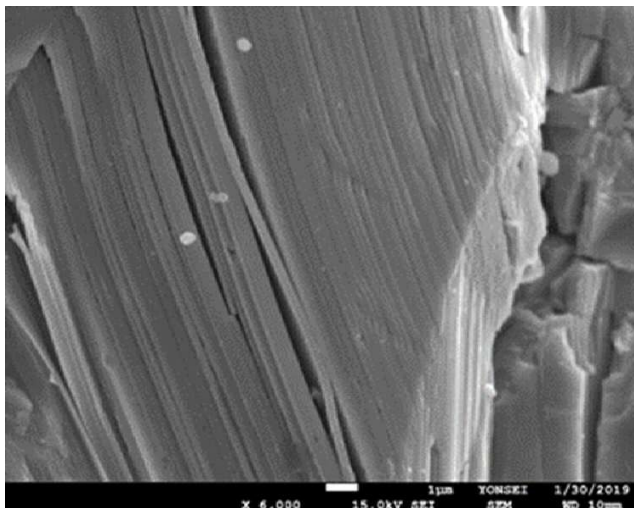
도면2



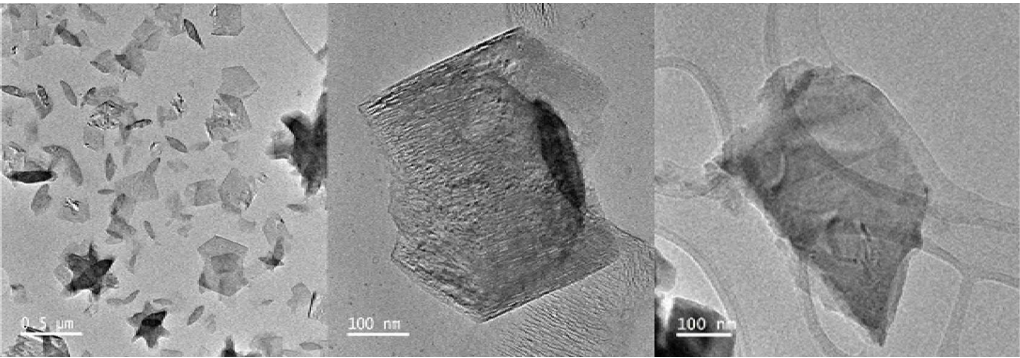
도면3a



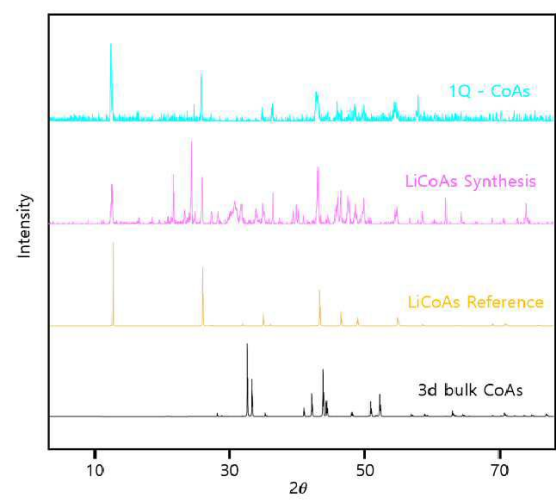
도면3b



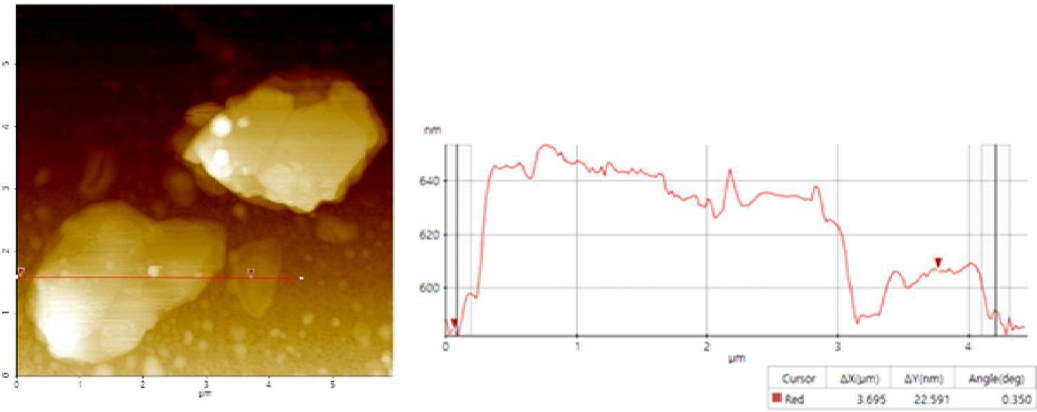
도면4



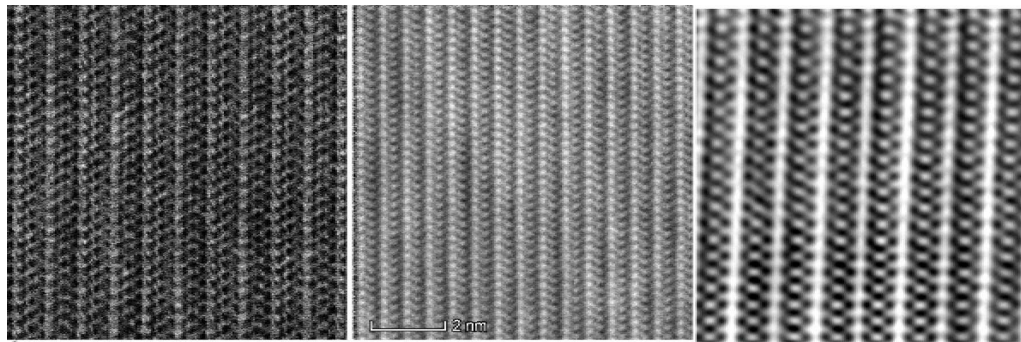
도면5



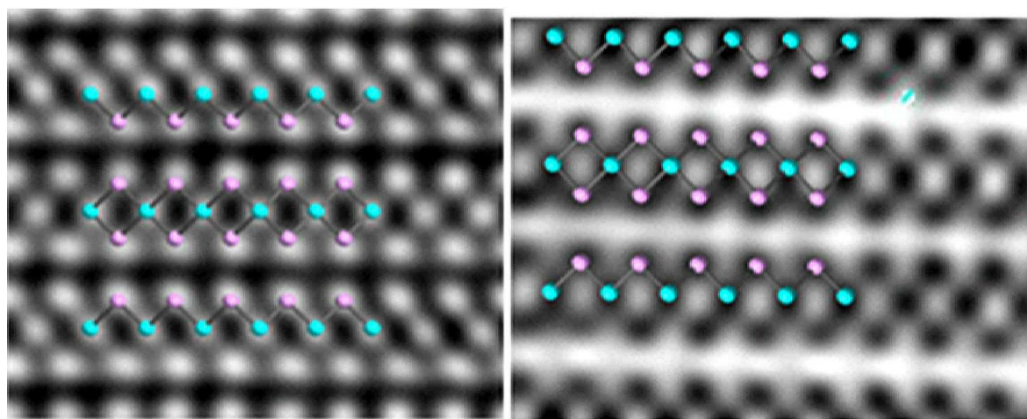
도면6



도면7



도면8



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 10

【변경전】

제7항에 따른 층상형 CoAs 화합물로부터 박리되고, 공간군이 P4/nmm이며, 정방정계 결정계의 층상형 결정 구조를 갖는 CoAs 나노시트.

【변경후】

제7항에 따른 층상형 CoAs 화합물로부터 박리되고, 공간군이 P4/nmm이며, 정방정계 결정계의 층상형 결정 구조를 갖는 CoAs 나노시트.