



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0051893
(43) 공개일자 2018년05월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B32B 18/00 (2006.01) *C01B 19/04* (2006.01)
C01B 21/064 (2006.01) *C23C 16/30* (2006.01)
C23C 16/34 (2006.01) *C23C 16/448* (2006.01)
H01L 23/29 (2006.01)

(52) CPC특허분류

B32B 18/00 (2013.01)
C01B 19/04 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2016-0148815

(22) 출원일자 2016년11월09일

심사청구일자 2016년11월09일

(71) 출원인

울산과학기술원

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

(72) 발명자

신현석

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

안성준

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

(74) 대리인

특허법인태백

전체 청구항 수 : 총 7 항

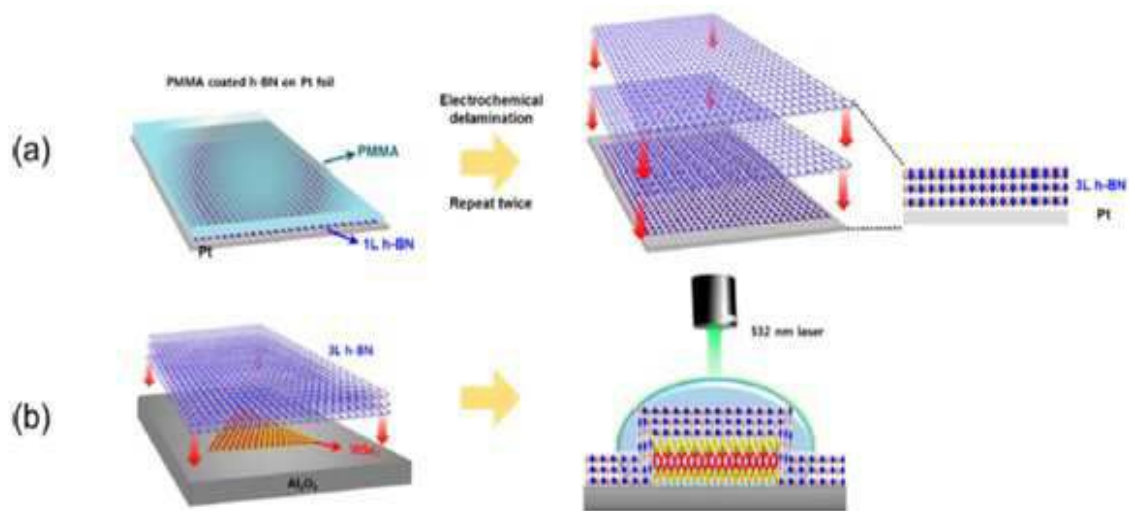
(54) 발명의 명칭 h-BN을 보호층으로 사용하는 봉지 재료 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 h-BN이 적층된 봉지 재료 및 이의 제조방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 물 또는 공기에 민감한 물질; 및 상기 물질 상에 육방정 질화붕소(hexagonal boron nitride; 이하 'h-BN')로 이루어진 층을 3층 이상 전사한 보호층을 포함하는, h-BN이 적층된 봉지 재료를 제공한다.

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



본 발명에 따른 h-BN이 전사된 물 또는 공기에 민감한 물질 중에서, 특히 3층 이상의 h-BN이 전사된 단일층의 전이금속 디칼코게나이드(Transition metal dichalcogenides; 이하 'TMDs') 상에 레이저를 조사하더라도 효율적으로 TMDs를 보호할 수 있다.

또한 3층 이상의 h-BN이 전사된 TMDs 상에 물방울을 떨어뜨린 후 레이저를 조사하더라도 TMDs 결정립계 영역에서 광분해가 일어나지 않는 바, 거친 조건 하에서도 안정성을 유지할 수 있어 다양한 반도체 및 광전자 소자에 응용될 수 있는 장점이 있다.

(52) CPC특허분류

C01B 21/064 (2013.01)

C23C 16/305 (2013.01)

C23C 16/342 (2013.01)

C23C 16/4488 (2013.01)

H01L 23/29 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

물 또는 공기에 민감한 물질; 및

상기 물질 상에 육방정 질화붕소(hexagonal boron nitride; 이하 'h-BN')로 이루어진 층을 3층 이상 전사한 보호층

을 포함하는, h-BN이 적층된 봉지 재료.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 물 또는 공기에 민감한 물질은,

전이금속 디칼코게나이드(Transition metal dichalcogenides; 이하 'TMDs'), 유기 전계 효과 트랜지스터(OFET), 유기 박막 트랜지스터(OTFT), 유기 발광 트랜지스터(OLET), 및 유기 전계발광 소자(OLED)로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는, h-BN이 적층된 봉지 재료.

청구항 3

청구항 2에 있어서,

상기 TMDs는,

텅스텐 디셀레나이드(WSe₂) 또는 몰리브덴 디셀레나이드(MoSe₂) 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는, h-BN이 적층된 봉지 재료.

청구항 4

화학기상증착법을 이용하여 제1기판 상에 물 또는 공기에 민감한 물질인 단일층의 텅스텐 디셀레나이드(WSe₂) 또는 몰리브덴 디셀레나이드(MoSe₂)를 성장시키는 단계;

저압 화학기상증착방법(LPCVD법)을 이용하여 제2기판 상에 3층 이상의 육방정 질화붕소(hexagonal boron nitride; 이하 'h-BN')를 준비하는 단계; 및

상기 준비된 3층 이상의 h-BN을 제2기판으로부터 분리한 후 단일층의 WSe₂ 또는 MoSe₂ 상에 전사하는 단계를 포함하는, h-BN이 적층된 봉지 재료 제조방법.

청구항 5

청구항 4에 있어서,

상기 제1기판 또는 제2기판은,

백금 포일 또는 사파이어 기판 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는, h-BN이 적층된 봉지 재료 제조방법.

청구항 6

청구항 4에 있어서,

상기 단일층의 TMDs를 성장시키는 단계는,

셀레늄(Se)을 로의 상류 유입구에 배치하고, 삼산화텅스텐(WO₃) 또는 삼산화몰리브덴(MoO₃)을 로 내부에 배치하는 단계,

상기 로의 상류 유입구를 가열하여 Se을 로 내로 증발시키는 단계, 및

상기 증발된 Se와 WO_3 또는 MoO_3 을 반응시킨 후 700 내지 900℃로 30분 내지 90분 동안 유지시켜 제1기판 상에 물 또는 공기에 민감한 물질인 단일층의 WSe_2 또는 $MoSe_2$ 을 성장시키는 단계를 포함하는, h-BN이 적층된 봉지 재료 제조방법.

청구항 7

청구항 6에 있어서,

상기 단일층의 WSe_2 또는 $MoSe_2$ 을 성장시키는 단계는,

상기 증발된 Se와 WO_3 또는 MoO_3 을 1 : (0.2 ~ 0.6)의 중량비로 반응시키는 것을 특징으로 하는, h-BN이 적층된 봉지 재료 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 h-BN을 보호층으로 사용하는 봉지 재료 및 이의 제조방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 육방정 질화붕소(hexagonal boron nitride; 이하 'h-BN') 층을 공기 및 수분에 민감한 물질 위에 전사시킴으로써 재료의 안정성을 개선하기 위한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근에 전이금속 디칼코게나이드(Transition metal dichalcogenides; 이하 'TMDs'), 포스포린(phosphorene), 및 페로브스카이트(perovskites)와 같은 2차원 재료에 대해 관심이 증가하고 있다. 특히, TMDs는 화학기상증착법(chemical vapor deposition; 이하 'CVD법') 및 열수합성법(hydrothermal methods)에 의해 쉽게 합성할 수 있기 때문에 TMDs에 대해 활발히 연구되고 있다.

[0003] 가시거리에서 높은 광 흡수를 나타내는 TMDs는 반도체 및 광전자 소자의 잠재적인 응용 때문에 최근 많은 관심을 받고 있다. TMDs는 일반적으로 단일 전이금속(예를 들어, Mo 또는 W) 또는 두가지의 칼코겐화물(예를 들어, S, Se, 또는 Te)로 구성된다.

[0004] 이러한 TMDs 구조에서, 칼코겐 종의 고립전자쌍에 의해 전사된 표면을 말단화하기 때문에 단글링 본드(dangling bonds)가 관찰되지 않았다.

[0005] 흥미롭게도, TMDs는 직접적인 밴드갭에 기인한 강한 광발광을 제공하는 단일층 및 간접적인 밴드갭에 기인한 매우 약하거나 또는 광발광이 없는 이중층을 갖는 다수의 층에 의존하는 광학적 특성을 나타내었다.

[0006] 따라서, TMDs는 발광다이오드(light-emitting diodes), 광검출기(photodetectors), 및 레이저와 같은 광전자 장비에 적용하기 위한 유망한 재료로 고려될 수 있다.

[0007] 그러나, 최근 연구에 따르면, 물 속의 산소의 존재, UV 조사, 오존, 대기조건 및 가열로 인하여 TMDs의 결정립계(grain boundarie) 영역부터 쉽게 분해될 수 있다는 연구자료가 보고되었다.

[0008] 또한, 6개월 이상 대기 하에서 방치될 경우 TMDs는 불안정하다고 보고되었고, 불안정한 TMDs 결정립계 영역에서 분해가 시작되었음을 관찰하였다. 특히, 이러한 분해는 흑린(black phosphorus)과 같은 다른 2차원으로 적층된 봉지 재료에서 심각하게 일어나고 있다.

[0009] 따라서, 2차원으로 적층된 봉지 재료를 보호하기 위해, 2차원으로 적층된 봉지 재료의 표면 상에 산화금속 및 고분자를 전사하는 방안이 제안되었다. 그러나, 보호재료가 2차원으로 적층된 봉지 재료보다 상당히 두껍고, 화학적 상호작용 또는 도핑을 유도하기 때문에, TMDs의 장점을 극대화하는 것이 상당히 어려운 문제점이 있다.

[0010] 상기 문제점을 해결하기 위한 보호 물질로서 육방정 질화붕소(hexagonal boron nitride; 이하 'h-BN')는 화학적으로 비활성이며, 열적으로 안정하고, 도핑이 없고, 투명하기 때문에 보호재료로서 촉망받고 있다.

[0011] 최근에, h-BN은 TMDs계 전계효과 트랜지스터(field effect transistor; 이하 'FET') 장치에서 캡슐화 층(encapsulation layer)으로 이용되었고, 특히 TMDs 표면과 산소의 접촉을 막음으로써 TMD 전기적 특성의 손상을

효과적으로 막을 수 있다.

[0012] 그러나, 2차원 재료의 보호를 위한 h-BN 층의 다양한 적용에 대해 체계적으로 연구되지 못하고 있다.

[0013] 따라서, 상기 문제점을 해결하기 위해, 화학적으로 비활성이며, 열적으로 안정하고, 도핑이 없고, 투명한 보호 재료인 h-BN을 이용하여 TMDs의 광분해를 막을 수 있는 방법에 대한 연구 개발이 시급한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0014] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 제2016-0099385호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0015] 본 발명의 목적은 봉지 재료로 이용되는 2차원 재료, 특히 물 또는 공기에 민감한 물질인 TMDs 상에 3층 이상의 h-BN층을 전사시킴으로써 TMDs의 결정립계 영역에서 광유도 산화(photoinduced oxidation)에 의해 발생하는 TMDs의 광분해를 막고 안정성을 개선하기 위한 h-BN이 적층된 봉지 재료 및 이의 제조방법을 제공하는 데에 있다.

과제의 해결 수단

[0016] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 물 또는 공기에 민감한 물질; 및 상기 물질 상에 육방정 질화붕소(hexagonal boron nitride; 이하 'h-BN')로 이루어진 층을 3층 이상 전사한 보호층을 포함하는, h-BN이 적층된 봉지 재료를 제공한다. 육방정 질화붕소 1층은 보호층의 역할을 충분히 하지 못한다.

[0017] 또한 본 발명은 화학기상증착법을 이용하여 제1기판 상에 물 또는 공기에 민감한 물질인 단일층의 텅스텐 디셀레나이드(WSe_2) 또는 몰리브덴 디셀레나이드(MoSe_2)를 성장시키는 단계; 저압 화학기상증착방법(LPCVD법)을 이용하여 제2기판 상에 3층 이상의 육방정 질화붕소(hexagonal boron nitride; 이하 'h-BN')를 준비하는 단계; 및 상기 준비된 3층 이상의 h-BN을 제2기판으로부터 분리한 후 단일층의 WSe_2 또는 MoSe_2 상에 전사하는 단계를 포함하는, h-BN이 적층된 봉지 재료 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0018] 본 발명에 따른 h-BN이 전사된 물 또는 공기에 민감한 물질 중에서, 특히 3층 이상의 h-BN이 전사된 단일층의 전이금속 디칼코게나이드(Transition metal dichalcogenides; 이하 'TMDs') 상에 레이저를 조사하더라도 효율적으로 TMDs를 보호할 수 있다.

[0019] 또한 3층 이상의 h-BN이 전사된 TMDs 상에 물방울을 떨어뜨린 후 레이저를 조사하더라도 TMDs 결정립계 영역에서 광분해가 일어나지 않는 바, 거친 조건 하에서도 안정성을 유지할 수 있어 다양한 반도체 및 광전자 소자에 응용될 수 있는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

[0020] 도 1은 3L h-BN/백금 포일의 준비(a), 3L h-BN/ WSe_2 의 준비, 및 물방울 존재 하에 레이저 노출(b)을 나타낸 도면이고,

도 2는 준비된 WSe_2 의 라만 스펙트럼(a) 및 PL 스펙트럼(b), 준비된 MoSe_2 의 라만 스펙트럼(c) 및 PL 스펙트럼(d)를 나타낸 도면이며,

도 3은 노출 시간의 함수로 다양한 세기의 레이저에서 WSe_2 의 라만스펙트럼의 A_{1g} 피크 위치의 변화(a) 및 FWHM의 변화(b)를 나타낸 도면이고,

도 4는 노출 시간의 함수로 2 mW의 레이저에서 WSe_2 및 1L h-BN/ WSe_2 의 라만스펙트럼의 A_{1g} 피크 위치의 변화(a)

및 FWHM의 변화(b)를 나타낸 도면이며,

도 5는 노출 시간의 함수로 다양한 세기의 레이저를 조사하였을 때 WSe₂의 라만 피크 면적(a) 및 PL 피크 면적(b)의 변화, 노출 시간의 함수로 물방울의 존재 하에, 0.1 mW의 레이저를 조사하였을 때 WSe₂의 라만 피크 면적(c) 및 PL 피크 면적(d)의 변화(삽도는 다양한 노출시간 동안 라만 스펙트럼 및 PL 스펙트럼을 나타냄), 물방울이 존재하기 전(e), 및 존재한 후(e)의 780초 동안 0.1 mW의 레이저를 조사하였을 때 WSe₂의 광학 현미경 이미지를 나타낸 도면이고,

도 6은 1초 동안 0.5 mW에서 WSe₂의 통합 라만 맵핑(a), (a) 부분의 SPEM 이미지(b-f)를 나타낸 것으로서, W 4f 피크(W⁴⁺ 및 W⁶⁺의 합)(b), W⁴⁺ 피크(c), W⁶⁺ 피크(d), Se 3d 피크(e), 및 O 1s 피크(f)를 나타낸 도면이며,

도 7은 순수한 WSe₂ 및 레이저에 노출된 WSe₂의 XPS 스펙트럼을 나타낸 것으로서, 순수한 WSe₂에 대한 (a) W 4f 피크, (b) Se 3d 피크, 및 (c) O 1s 피크와 레이저에 노출된 WSe₂의 (d) W 4f 피크, (e) Se 3d 피크, 및 (f) O 1s 피크를 나타낸 도면이고,

도 8은 1L h-BN(a), 3L h-BN(b), 및 3L h-BN/WSe₂(c)의 AFM 이미지를 나타낸 도면이며,

도 9는 노출 시간의 함수로 공기 중에서 2 mW의 레이저를 조사하였을 때 WSe₂ 및 1L h-BN/WSe₂에 대한 라만 피크 면적(a) 및 PL 피크 면적(b)에서의 변화, 노출 시간의 함수로 공기 중에서 2 mW의 레이저를 조사하였을 때 MoSe₂ 및 1L h-BN/MoSe₂에 대한 라만 피크 영역(c) 및 PL 피크 영역(d)에서의 변화, 물방울 존재 하에 WSe₂, 1L h-BN/WSe₂, 및 3L h-BN/WSe₂에 대한 PL 피크 면적의 변화(e), 물방울의 존재하에 780초 동안 0.1 mW의 레이저를 조사하였을 때 3L h-BN/WSe₂의 광학 현미경 이미지(f)를 나타낸 도면이고,

도 10은 2 mW의 레이저, 및 다양한 노출 시간에서 기록된 1L h-BN/WSe₂의 라만 스펙트럼(a) 및 PL 스펙트럼(b)과 2 mW의 레이저, 및 다양한 노출 시간에서 기록된 h-BN/MoSe₂의 라만 스펙트럼(c) 및 PL 스펙트럼(d)을 나타낸 도면이며,

도 11은 노출 시간의 함수로 다양한 레이저에서 1L h-BN/WSe₂ 및 3L h-BN/WSe₂의 PL 피크 면적의 변화를 나타낸 도면이고,

도 12는 물방울 존재 하에 0.1 mW의 레이저 및 다양한 노출 시간에서 3L h-BN/WSe₂의 PL 스펙트럼을 나타낸 도면이며,

도 13은 공기 중에서 레이저에 노출된 순수한 WSe₂, 레이저에 노출된 WSe₂ 및 공기 중에서 레이저에 노출된 3L h-BN/WSe₂의 XPS 스펙트럼을 나타낸 도면이고,

도 14는 Se 3d(a) 및 O 1s(b) 결합 에너지에 대해, 공기 중에서 순수한 WSe₂, 레이저에 노출된 WSe₂, 및 3L h-BN/WSe₂의 XPS 스펙트럼을 나타낸 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0021] 이하, 본 발명인 h-BN이 적층된 봉지 재료 및 이의 제조방법을 보다 상세하게 설명한다.
- [0022] 본 발명의 발명자들은 봉지 재료 중에서 특히 물 또는 공기에 민감한 물질인 전이금속 디칼코게나이드(Transition metal dichalcogenides; 이하 'TMDs') 상에 화학적으로 비활성이며, 열적으로 안정하고, 도핑이 없고, 투명한 보호재료인 육방정 질화붕소(hexagonal boron nitride; 이하 'h-BN')를 3층 이상 전사함으로써 TMDs의 결정립계 영역에서 일어나는 광분해를 막고 안정성을 개선할 수 있음을 밝혀내어 본 발명을 완성하였다.
- [0023] 본 발명은 물 또는 공기에 민감한 물질; 및 상기 물질 상에 육방정 질화붕소(hexagonal boron nitride; 이하 'h-BN')로 이루어진 층을 3층 이상 전사한 보호층을 포함하는, h-BN이 적층된 봉지 재료를 제공한다.
- [0024] 상기 h-BN을 3층 이상 전사하였을 때 보호층 역할을 수행할 수 있으며, h-BN 1층은 보호층의 역할을 충분히 하지 못한다.

- [0025] 상기 물 또는 공기에 민감한 물질은 전이금속 디칼코게나이드(Transition metal dichalcogenides; 이하 'TMDs'), 유기 전계 효과 트랜지스터(OFET), 유기 박막 트랜지스터(OTFT), 유기 발광 트랜지스터(OLET), 및 유기 전계발광 소자(OLED)로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나일 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0026] 상기 TMDs는 텅스텐 디셀레나이드(WSe₂) 또는 몰리브덴 디셀레나이드(MoSe₂) 중 어느 하나일 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0027] 또한 본 발명은 화학기상증착법을 이용하여 제1기판 상에 물 또는 공기에 민감한 물질인 단일층의 텅스텐 디셀레나이드(WSe₂) 또는 몰리브덴 디셀레나이드(MoSe₂)를 성장시키는 단계; 저압 화학기상증착방법(LPCVD법)을 이용하여 제2기판 상에 3층 이상의 육방정 질화붕소(hexagonal boron nitride; 이하 'h-BN')를 준비하는 단계; 및 상기 준비된 3층 이상의 h-BN을 제2기판으로부터 분리한 후 단일층의 WSe₂ 또는 MoSe₂ 상에 전사하는 단계를 포함하는, h-BN이 적층된 봉지 재료 제조방법을 제공한다.
- [0028] 상기 제1기판 또는 제2기판은 백금 포일 또는 사파이어 기판 중 어느 하나일 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0029] 상기 단일층의 TMDs를 성장시키는 단계는 셀레늄(Se)을 로의 상류 유입구에 배치하고, 삼산화텅스텐(WO₃) 또는 삼산화몰리브덴(MoO₃)을 로 내부에 배치하는 단계, 상기 로의 상류 유입구를 가열하여 Se을 로 내로 증발시키는 단계, 및 상기 증발된 Se와 WO₃ 또는 MoO₃을 반응시킨 후 700 내지 900℃로 30분 내지 90분 동안 유지시켜 제1기판 상에 물 또는 공기에 민감한 물질인 단일층의 WSe₂ 또는 MoSe₂을 성장시키는 단계를 포함할 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0030] 상기 단일층의 WSe₂ 또는 MoSe₂을 성장시키는 단계는 상기 증발된 Se와 WO₃ 또는 MoO₃을 1 : (0.2 ~ 0.6)의 중량비로 반응시킬 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0031] 이하, 하기 실시예에 의해 본 발명을 보다 상세하게 설명한다. 다만, 이러한 실시예에 의해 본 발명이 한정되는 것은 아니다.
- [0032] <실시예 1> 3L h-BN/WSe₂ 제조
- [0033] 1. WSe₂ 단일층의 성장
- [0034] c-플레인 사파이어 상에 화학기상증착법(chemical vapor deposition method; 이하 'CVD법')에 의해 WSe₂를 성장시켰다. WSe₂ 성장을 위해, 두가지 전구체인 WO₃(99.998%, Alfa Aesar) 및 Se (99.999%, Alfa Aesar)를 이용하였다. 300 mg의 Se를 노(furnace)의 상류 유입구에 놓아두었고, 120 mg의 WO₃ 분말을 노의 중앙에 놓아두었다. WO₃를 포함한 도가니 옆에 c-플레인 사파이어 기판을 놓아두었다. 튜브 노를 가열하기 전에, 튜브를 30분 동안 진공상태로 만들었고, Ar 가스 (140 sccm) 및 H₂ 가스 (20 sccm)의 정상류(steady flow) 하에서 24분 동안 튜브 노의 온도를 800℃까지 올렸다. 노의 온도가 800℃에 도달하였을 때, 가열 벨트를 이용하여 260℃까지 튜브의 상류 유입구를 가열함으로써 Se를 증발시켰다. WSe₂ 성장을 위해 튜브 노의 온도를 800℃에서 870℃까지 올린 후 1시간 동안 유지하였다. 그 후, Ar 흐름 하에서 튜브 노를 상온까지 냉각시켜 단일층의 WSe₂를 성장시켰다.
- [0035] 2. CVD법을 이용한 3L h-BN 제조
- [0036] 저압 화학기상증착법(Low pressure chemical vapor deposition method; 이하 'LPCVD법')에 따라 h-BN을 제조하였다. 즉, 백금 포일을 2인치 석영관 CVD 시스템의 중간부에 위치시켰고 암모니아 보란(97 % purity, Sigma-Aldrich)을 하부 챔버에 위치시켰다. 로는 수소 가스(10 sccm) 흐름 하에서 1100℃의 온도까지 가열하였고, 하부 챔버는 암모니아 보란의 분해를 위하여 130℃의 온도까지 가열하였다. 백금 포일은 수소 가스 흐름 하에서 1100℃의 온도로 30분 동안 예비 어닐링하여 불순물을 제거하였다. 상기 하부 챔버의 밸브를 열어 반응을 개시하여 백금 포일 상에 h-BN을 성장시켰다. 백금 포일 상에 h-BN가 성장하는 동안 압력을 0.1 Torr로 유지시켰다. 이러한 성장이 완료된 후, 로를 수소 가스 조건 하에서 실온까지 신속하게 냉각시켜 백금 포일 상에 1층의 h-BN을 형성하였다.
- [0037] 상기 백금 포일 상에 형성된 1층의 h-BN 상부면을 폴리메틸메타크릴레이트(polymethyl methacrylate; 이하

'PMMA')로 코팅시킨 후 상기 h-BN을 형성하는 단계를 반복하여 1층의 h-BN 상부면에 코팅된 PMMA 상에 h-BN을 형성한 후, 아세톤에 침지시켜 PMMA를 제거함으로써 백금 포일 상에 2층의 h-BN을 형성하였다.

[0038] 상기 백금 포일 상에 형성된 2층의 h-BN 상부면을 폴리메틸메타크릴레이트로 코팅시킨 후 상기 h-BN을 형성하는 단계를 반복하여 2층의 h-BN 상부면에 코팅된 PMMA 상에 h-BN을 형성한 후, 아세톤에 침지시켜 PMMA를 제거함으로써 백금 포일 상에 3층의 h-BN(이하 '3L h-BN/백금 포일')을 형성하였다.

[0039] 3. 단일층 WSe₂ 상에 3L h-BN의 전사

[0040] 백금 포일 상에 형성된 3L h-BN 필름의 앞면을 PMMA로 덮었다(이하 'PMMA/3L h-BN/백금 포일'). 전기화학적 사출박리를 위하여 백금 포일을 1 M NaOH 수용액 내에 침지시켰다. PMMA/3L h-BN/백금 포일과 비피복 백금 포일을 각각 캐소드 및 애노드로 사용하였다. 1 A의 정전류(5-12V의 전해 전압) 하에서 1 내지 5분 동안 버블링 전송(bubbling transfer)을 수행하였다. 백금 포일로부터 PMMA/3L h-BN을 벗긴 후, 탈이온수로 세정하여 남아있는 NaOH 용액을 제거하였다. 그 후, 단일층 WSe₂ 상에 옮겨 마지막으로 아세톤에 담지시켜 PMMA를 제거하여 단일층 WSe₂ 상에 3L h-BN을 전사하였으며, 이에 합성된 것을 이하 '3L h-BN/WSe₂'라 명명하였다.

[0041] **<비교예 1> 순수한 WSe₂의 합성**

[0042] WSe₂ 단일층을 성장시켜 순수한 WSe₂를 합성한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 조건이었다.

[0043] **<비교예 2> 1L h-BN/WSe₂ 제조**

[0044] 실시예 1의 CVD법을 이용한 h-BN 제조 과정에서, 백금 포일 상에 증착된 1층의 h-BN(이하 '1L h-BN')을 제조한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 조건이었으며, 이에 합성된 것을 이하 '1L h-BN/WSe₂'으로 명명하였다.

[0045] **<실시예 2> 3L h-BN/MoSe₂ 제조**

[0046] 1. MoSe₂ 단일 층의 성장

[0047] c-플레인 사파이어 상에 CVD법에 의해 MoSe₂를 성장시켰다. MoSe₂ 성장을 위해, 두가지 전구체인 MoO₃ (99.97%, Sigma-Aldrich) 및 Se (99.999%, Alfa Aesar)를 이용하였다. 150 mg의 Se를 튜브 로의 상류 유입구에 놓아두었고, 60 mg의 MoO₃ 분말을 튜브 로의 중앙에 놓아두었다. Se 및 MoO₃ 분말의 격렬한 증발을 감소시키기 위해, SiO₂/Si 웨이퍼로 MoO₃를 포함하는 도가니를 부분적으로 덮었다. MoO₃를 포함한 도가니 옆에 c-플레인 사파이어 기판을 놓아두었다. 튜브 로를 가열하기 전에, 튜브를 30분 동안 진공상태로 만든 후 대기압 하에서 Ar 가스로 채웠고, Ar 가스 (60 sccm) 및 H₂ 가스 (12 sccm)의 정상류 하에서 24분 동안 노의 온도를 600℃까지 올렸다. 로의 온도가 600℃에 도달하였을 때, 가열 벨트를 이용하여 270℃까지 튜브의 상류 유입구를 가열함으로써 Se를 증발시켰다. MoSe₂ 성장을 위해 튜브 로의 온도를 600℃에서 700℃까지 올린 후 1시간 동안 유지하였다. 그 후, H₂ 가스 없는 Ar 흐름 하에서 튜브 로를 상온까지 냉각시켰다.

[0048] 2. CVD법을 이용한 3L h-BN 제조

[0049] 저압 화학기상증착법(Low pressure chemical vapor deposition method; 이하 'LPCVD법')에 따라 h-BN을 제조하였다. 즉, 백금 포일을 2인치 석영관 CVD 시스템의 중간부에 위치시켰고 암모니아 보란(97 % purity, Sigma-Aldrich)을 하부 챔버에 위치시켰다. 로는 수소 가스(10 sccm) 흐름 하에서 1100℃의 온도까지 가열하였고, 하부 챔버는 암모니아 보란의 분해를 위하여 130℃의 온도까지 가열하였다. 백금 포일은 수소 가스 흐름 하에서 1100℃의 온도로 30분 동안 예비 어닐링하여 불순물을 제거하였다. 상기 하부 챔버의 밸브를 열어 반응을 개시하여 백금 포일 상에 h-BN을 성장시켰다. 백금 포일 상에 h-BN이 성장하는 동안 압력을 0.1 Torr로 유지시켰다. 이러한 성장이 완료된 후, 로를 수소 가스 조건 하에서 실온까지 신속하게 냉각시켜 백금 포일 상에 1층의 h-BN을 형성하였다.

[0050] 상기 백금 포일 상에 형성된 1층의 h-BN 상부면을 폴리메틸메타크릴레이트로 코팅시킨 후 상기 h-BN을 형성하는 단계를 반복하여 1층의 h-BN 상부면에 코팅된 PMMA 상에 h-BN을 형성한 후, 아세톤에 침지시켜 PMMA를 제거함으로써 백금 포일 상에 2층의 h-BN을 형성하였다.

- [0051] 상기 백금 포일 상에 형성된 2층의 h-BN 상부면을 폴리메틸메타크릴레이트로 코팅시킨 후 상기 h-BN을 형성하는 단계를 반복하여 2층의 h-BN 상부면에 코팅된 PMMA 상에 h-BN을 형성한 후, 아세톤에 침지시켜 PMMA를 제거함으로써 백금 포일 상에 3층의 h-BN(이하 '3L h-BN')을 형성하였다.
- [0052] 3. 단일층 MoSe₂ 상에 3L h-BN의 전사
- [0053] 백금 포일 상에 형성된 3L h-BN 필름의 앞면을 PMMA로 덮었다(이하 'PMMA/3L h-BN/백금 포일'). 전기화학적 사출박리를 위하여 백금 포일을 1 M NaOH 수용액 내에 침지시켰다. PMMA/3L h-BN/백금 포일과 비피복 백금 포일을 각각 캐소드 및 애노드로 사용하였다. 1 A의 정전류(5-12V의 전해 전압) 하에서 1 내지 5분 동안 버블링 전송(bubbling transfer)을 수행하였다. 백금 포일로부터 PMMA/3L h-BN을 벗긴 후, 탈이온수로 세정하여 남아있는 NaOH 용액을 제거하였다. 그 후, 단일층 MoSe₂ 상에 옮겨 마지막으로 아세톤에 담지시켜 PMMA를 제거하여 단일층 MoSe₂ 상에 3L h-BN을 전사하였으며, 이에 합성된 것을 이하 '3L h-BN/MoSe₂'라 명명하였다.
- [0054] <비교예 3> 순수한 MoSe₂의 합성
- [0055] MoSe₂ 단일층을 성장시켜 순수한 MoSe₂를 합성한 것을 제외하고는 상기 실시예 2와 동일한 조건이었다.
- [0056] <비교예 4> 1L h-BN/MoSe₂ 제조
- [0057] 실시예 2의 CVD법을 이용한 h-BN 제조 과정에서, 백금 포일 상에 증착된 1층의 h-BN(이하 '1L h-BN')을 제조한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 조건이었으며, 이에 합성된 것을 이하 '1L h-BN/MoSe₂'으로 명명하였다.
- [0058] <실험예 1>
- [0059] 도 2를 참조하면, 라만 분광학 및 광발광 분광학을 통해 8 내지 20 μm 의 측면 크기를 갖는 삼각 모양을 나타낸 WSe₂ 및 MoSe₂ 단일층을 살펴보았다.
- [0060] 라만 분광학은 TMDs(A_{1g} 및 E_{2g} 모드)의 격자진동을 관찰하기 위해 이용되었다.
- [0061] TMDs의 분해를 조사하기 위해, 피크 강도의 관찰을 통해서 레이저 자극의 라만 분광학을 이용하여 분석하였다.
- [0062] 그러나, 분석하기 전에, TMD 결합의 연화(softening)는 레이저로부터 생성된 열에 의해 야기 될 수 있기 때문에, 부조화 격자 위치 에너지로서 레이저 조사를 통해 TMDs 열적 효과의 존재 가능성을 조사하였다.
- [0063] 또한, MoS₂의 열적 효과는 결합 연화 및 증폭 포논 커플링에 기인하여 A_{1g} 피크 위치의 하향 이동(downshift) 및 A_{1g} 피크의 반치폭(full width at half-maximum; 이하 'FWHM')의 증가를 각각 유도하는 것으로 보고되었다.
- [0064] 그러나, 도 3을 참조하면, WSe₂의 A_{1g} 피크에서 피크의 이동과 FWHM의 증가가 나타나지 않았다.
- [0065] 그러나, 도 4를 참조하면, h-BN을 WSe₂ 표면 상에 전사하였을 때, WSe₂의 A_{1g} 피크에서 약 0.6 cm⁻¹의 하향 이동이 관찰되었고, 또한 순수한 WSe₂와 비교하여, 약 2 cm⁻¹의 FWHM의 감소가 관찰되었다.
- [0066] 상기 관찰된 결과는 WSe₂의 열적 효과와 관련이 없으나, 공기 또는 다른 오염물질과 접촉하는 WSe₂의 표면을 물리적으로 보호하는 것과 관련이 있음을 알 수 있다.
- [0067] 따라서, 적용된 실험 조건 하에서 TMDs 또는 h-BN을 전사한 TMDs는 열적 효과가 없음을 확인하였다.
- [0068] WSe₂의 광분해를 관찰하기 위해, 라만 및 PL 분광학에 자극원으로 532 nm 레이저를 이용하였다.
- [0069] 도 5(a)는 10분 이상의 시간에 따른 라만 피크의 강도 변화를 다양한 레이저 세기(0.1 mW, 0.5 mW, 1 mW, 및 2 mW)마다 나타낸 것이고, 도 5(b)는 PL 피크의 강도 변화를 나타낸 것이다.
- [0070] 도 5(a) 및 도 1(b)를 참조하면, 레이저 노출 시간의 함수로 라만(252 cm⁻¹에서 A_{1g} 피크) 및 PL (1.62 eV에서 피크) 스펙트럼의 피크 영역에서 변화를 각각 확인하였다. 레이저 노출을 시작한 후 라만 및 PL 신호의 강도를 초기 강도로 표준화하였다.

- [0071] TMDs의 광분해를 모니터링 하기 위해 레이저를 2 mW 이하(0.1 mW, 0.5 mW, 1 mW, 및 2 mW)로 하여 라만 및 PL 분광학을 이용하였고, 라만 및 PL 스펙트럼에서 비슷한 경향이 관찰되었다.
- [0072] 구체적으로, 0.1 mW의 레이저를 조사하였을 때 피크 강도의 변화가 관찰되지 않은 반면, 0.1 mW보다 강한 레이저를 조사하였을 때 피크 강도의 변화가 발생하였는 바, 이는 0.1 mW보다 강한 레이저를 조사하였을 때 WSe₂의 광분해에 큰 영향을 미침을 확인하였다.
- [0073] 도 5(c) 및 도 5(d)는 광분해 공정을 가속하기 위해, 물방울을 WSe₂ 표면 상에 떨어 뜨린 후 라만 및 PL 스펙트럼을 측정한 결과를 나타낸 것이다.
- [0074] 도 5(c) 및 도 5(d)를 참조하면, 0.1 mW의 레이저를 조사하였을 때 WSe₂의 광분해가 발생하였고, 물방울이 광분해 공정에 상당한 영향을 미침을 알 수 있다.
- [0075] 또한, 라만 및 PL 스펙트럼의 피크 강도가 급격히 줄어들었으며, 라만 및 PL 스펙트럼의 피크 위치가 이동되지 않음을 확인하였다.
- [0076] 또한, 물방울을 떨어뜨리고 레이저를 조사하기 전(도 5(e) 참조) 및 후(도 5(f) 참조) WSe₂의 광학 이미지를 비교하기 위해 나타낸 것이다.
- [0077] 구체적으로, 도 5(e) 및 도 5(f)를 참조하면, 물방울을 떨어뜨리고 레이저를 조사하였을 때 WSe₂는 레이저가 노출된 영역에서 광분해가 일어났음을 확인하였다.
- [0078] 또한, X선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy analysis; 이하 'XPS') 및 주사 광전자 방출 현미경 분석(scanning photoemission microscopy analysis; 이하 'SPEM')에 기반하여, 분해 메커니즘을 확인하였다.
- [0079] 구체적으로, 도 6 및 도 7을 참조하면, 광분해된 WSe₂의 화학적 상태를 확인하기 위해, SPEM 및 XPS를 수행하였고, SPEM은 특히 고 공간 분해능(high spatial resolution)으로 제공하였다.
- [0080] 도 6(a)를 참조하면, 하얀 점선 영역은 광분해를 신속하게 하기 위해 30초 동안 4 mW의 레이저를 조사하여 노출된 영역을 나타낸 것이고, 하얀 점선 영역 내의 어두운 부분은 낮은 라만 강도를 나타내었는 바, 이는 WSe₂의 광분해가 일어났음을 확인하였다.
- [0081] 구체적으로, 도 6(a)를 참조하면, WSe₂ 플레이트의 손상을 확인하기 위해, 3000초 동안 4 mW의 레이저를 WSe₂ 플레이트에 조사함으로써 이미지 스캔을 수행하였다.
- [0082] 그 결과, 레이저 노출에 의해 손상된 WSe₂ 영역에서만 W⁶⁺에 대응하는 추가적인 신호가 명백히 관찰되었다.
- [0083] 또한, 도 6(b) 내지 도 6(f)를 참조하면, 레이저가 노출된 영역에서 0 1s 결합 에너지 피크가 증가함에 따라 Se 3d 결합 에너지 피크의 강도가 감소함을 확인하였고, 이는 Se의 탈착, O의 부착, 및 W⁶⁺의 형성하였음을 암시하였다.
- [0084] 도 7(a) 및 도 7(d)는 SPEM 이미지의 XPS 분석을 수행한 결과를 나타낸 것으로서, 모든 XPS 스펙트럼은 금 기준 Au 4f 피크를 이용하여 조정하였다.
- [0085] 구체적으로, 도 7(a) 및 도 7(d)를 참조하면, 순수한 WSe₂의 초기 W : Se의 비율이 1 : 2였으나, 레이저 노출에 따라 WSe₂의 손상된 중심 지역에서 W : Se의 비율은 1 : 1로 감소되었고, 도 7(d)를 참조하면, W⁶⁺/W⁴⁺ 비는 1.069(약 1 : 1)이며, 또한 순수한 WSe₂ 및 레이저에 노출된 WSe₂에서 WSe₂의 Se/W 비는 각각 0.539 및 0.260 이었다.
- [0086] 도 7(b) 및 도 7(e)를 참조하면, WSe₂의 손상된 중심 지역에서 Se 3d 피크의 강도 또한 감소되었다.
- [0087] 또한, 0 1s 피크는 532 eV의 결합 에너지를 나타내었고, 이는 WO₃ 산화 상태의 존재를 나타낸다.
- [0088] 따라서, WSe₂의 안정성을 개선하고, 광분해를 막기위해, WSe₂ 상에 h-BN을 CVD법으로 성장시켜 전사하였고, 이는

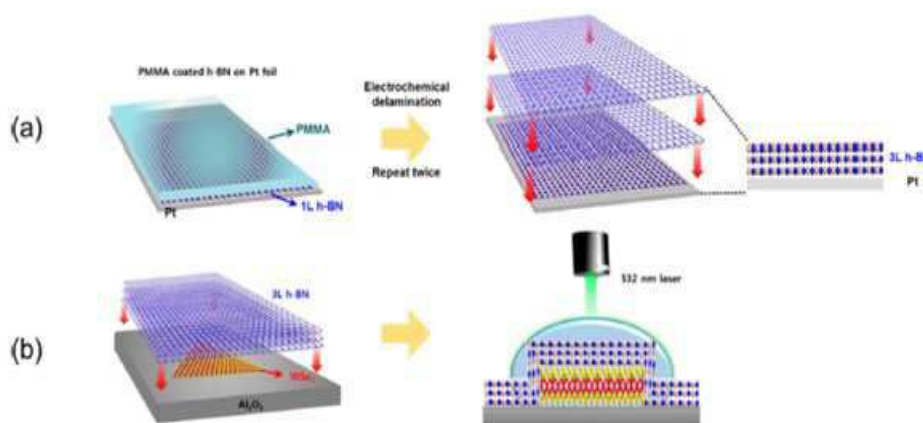
높은 열적 안정성을 나타내며, 공기 중에서 높은 안정성을 나타내었다.

- [0089] 도 8의 AFM 이미지를 참조하면, 전기화학 박리법(electrochemical delamination method)에 의해 화학기상증착법을 이용하여 성장시킨 h-BN을 WSe₂ 단일층에 전사하였다.
- [0090] 도 9는 2 mW의 레이저에서 비교예 2에 의해 제조된 1L h-BN/WSe₂에 대한 라만 및 PL 신호 강도의 변화를 나타낸 것이다.
- [0091] 도 9(a) 및 도 10(a)를 참조하면, 비교예 1에 따라 제조된 순수한 WSe₂의 라만 피크 영역이 초기 피크보다 약 20% 감소하였으나, 1L h-BN/WSe₂에 대해 어떠한 변화도 관찰되지 않았고, WSe₂의 A_{1g} 피크에 대한 위치가 이동되지 않음이 관찰되었다.
- [0092] 도 9(b) 및 도 10(b)를 참조하면, PL 스펙트럼에서도 유사한 경향을 확인하였다. 구체적으로, 2 mW의 레이저에서 비교예 2에 의해 제조된 1L h-BN/WSe₂에 대한 PL 피크 영역 및 피크 위치가 일정하게 유지되었다.
- [0093] 상기 비교예 2에 의해 제조된 1L h-BN/WSe₂에 대한 라만 및 PL 스펙트럼에 대한 결과로부터 단일층의 h-BN(이하 '1L h-BN')의 존재를 통해 광분해로부터 WSe₂의 안정성을 개선할 수 있음을 확인하였고, 특히 도 11을 참조하면, 2시간 이상 거친 조건 하에서도 1L h-BN/WSe₂의 장기간 안정성을 나타냄을 확인할 수 있었다.
- [0094] 또한, 다른 이차원 재료의 보호를 위해 h-BN이 적합한지 확인하기 위해, h-BN을 이용할 경우 MoSe₂의 광분해를 보호할 수 있는지 여부에 대해 확인하였다.
- [0095] 비교예 3에 따라 제조된 순수한 MoSe₂ 또한 비교예 1에 따라 제조된 순수한 WSe₂와 마찬가지로 0.1 mW를 초과하는 레이저를 조사할 경우 광분해가 일어났다.
- [0096] 그러나, 도 9(c) 및 도 9(d)를 참조하면, 비교예 4에 의해 제조된 1L h-BN/MoSe₂는 2 mW의 레이저를 조사할 경우 결정립계 영역에서 광분해가 일어나는 것을 막았다.
- [0097] 또한, 도 10(c) 및 도 10(d)를 참조하면, 비교예 4에 의해 제조된 1L h-BN/MoSe₂의 라만 및 PL 스펙트럼에서 MoSe₂에 대응하는 피크의 위치는 일정하게 유지되었다.
- [0098] 상기 설명한 바와 같이, 물방울을 떨어뜨릴 경우 비교예 1에 의해 제조된 WSe₂의 광분해를 가속화하였다.
- [0099] 구체적으로, 시간 종속 PL 분광학에 의해 비교예 1에 의해 제조된 WSe₂ 및 비교예 2에 의해 제조된 1L h-BN/WSe₂ 상에 물방울을 떨어뜨리고 레이저를 조사함으로써 발생하는 광분해를 모니터링하였고, 도 9(e)를 참조하면, 1L h-BN을 이용할 경우 0.1 mW의 레이저를 조사할 때 WSe₂의 광분해를 막기에는 충분치 않음을 확인하였다.
- [0100] 도 9(a) 내지 도 9(d)를 참조하면, 공기 상에서 절대적으로 안정하며, 심지어 2 mW의 레이저를 조사할 경우 1L h-BN/WSe₂의 결과와 대조적으로 나타났다.
- [0101] 이것은, 결함 또는 경계면을 통해 h-BN 층으로 물방울이 침투할 수 있음을 나타낸 것이며, 따라서 레이저를 조사하였을 때 WSe₂ 플레이크의 산화를 유발함을 알 수 있다.
- [0102] 도 9(e) 및 도 12를 참조하면, 실시예 1에 따라 제조된 3L h-BN/WSe₂에 0.1 mW의 레이저를 조사하였을 때 WSe₂를 광분해로부터 완전히 보호하였음을 확인하였고, 더욱이, 2 mW의 레이저를 조사하였을 때 실시예 1에 따라 제조된 3L h-BN/WSe₂의 피크 강도는 95% 이상을 유지하였다.
- [0103] 특히, 도 9(f)를 참조하면, 실시예 1에 따라 제조된 3L h-BN/WSe₂ 상에 물방울을 떨어뜨린 후 0.1 mW의 레이저를 조사하였을 때 삼각 형상의 WSe₂ 플레이크는 완벽히 유지되었음을 확인하였다.
- [0104] 상기 결과를 기반으로 1L h-BN 보다는 3L h-BN이 TMDs 상에 전사하여 보호층 역할을 하였을 때 광분해로부터 TMDs를 보호하기 위한 최적의 조건임을 확인하였고, 심지어 물이 존재하더라도 TMDs를 보호할 수 있음을 확인하였다.

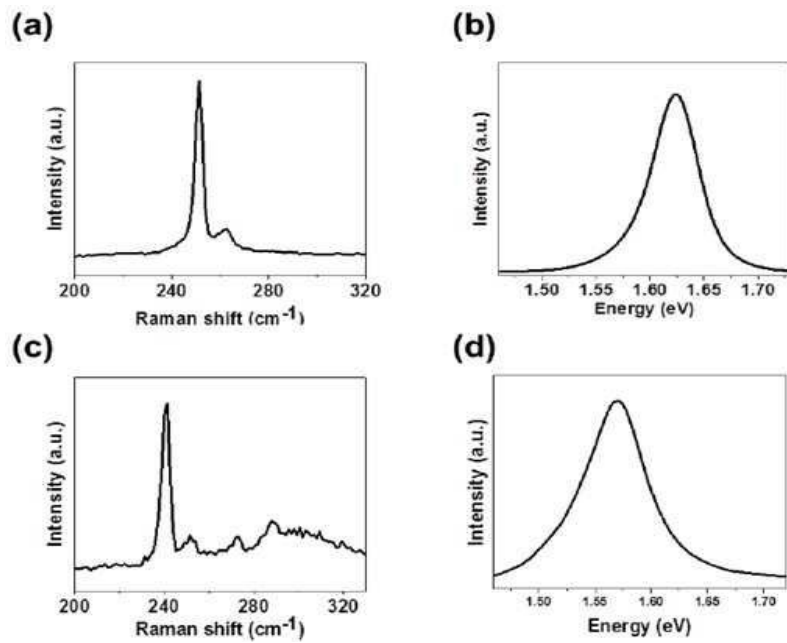
- [0105] 도 13을 참조하면, 순수한 WSe_2 , 레이저에 노출된 WSe_2 , 및 레이저에 노출된 3L h-BN/ WSe_2 를 비교하기 위해 XPS를 수행하였다.
- [0106] 도 13에 나타난 표는 W 4f 결합에너지에 대한 피크 위치를 나타내었고, XPS 스펙트럼은 금 기관 Au 4f 피크를 이용하여 조정하였다. 상기 모든 WSe_2 샘플들을 금 기관으로 전사하였다.
- [0107] 순수한 WSe_2 는 32.4 eV 및 34.55 eV에서 W $4f_{7/2}$ 및 W $4f_{5/2}$ 의 결합에너지 피크를 각각 나타내었고, 이는 W^{4+} 산화 상태의 존재를 나타낸다. 상기 결합에너지 피크 값은 금속 기관 상에 WSe_2 의 W 4f 피크에 대해 알려진 값과 유사하게 나타났다.
- [0108] 특히, 레이저에 노출된 3L h-BN/ WSe_2 의 W 4f 결합에너지는 순수한 WSe_2 와 동일하게 나타났는 바, 3L h-BN/ WSe_2 에 레이저를 조사하더라도 피크 이동 또는 피크 변화가 없음을 확인하였다.
- [0109] 대조적으로, 레이저에 노출된 WSe_2 는 32.87 eV 및 35.03 eV에서 각각 W $4f_{7/2}$ 및 W $4f_{5/2}$ 의 결합에너지 피크를 각각 나타내었고, 이는 순수한 WSe_2 의 결합에너지 피크보다 상향 이동(up-shifted) 되었다.
- [0110] 도 14를 참조하면, XPS 스펙트럼은 금 기관 Au 4f 피크를 이용하여 조정하였다. 레이저에 노출된 WSe_2 의 Se 3d 결합에너지 피크에 대해서도 또한 상향 이동 되었음을 확인하였다.
- [0111] 더불어, W^{6+} 산화 상태에 대응하여 레이저에 노출된 WSe_2 은 36.22 eV 및 38.28 eV에서 추가적인 이중선(doublet)을 나타내었다.
- [0112] 대조적으로, 3L h-BN/ WSe_2 를 레이저에 노출시킬 경우, 이러한 효과는 관찰되지 않았다. 이는, WSe_2 의 산화는 레이저 노출시 발생하지 않았음을 의미한다.
- [0113] 따라서, 1L h-BN 보다는 3L h-BN으로 TMDs를 보호하였을 때 광분해를 효율적으로 막을 수 있다는 결론을 내릴 수 있다.
- [0114] 이상과 같이, 본 발명은 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나, 본 발명은 이것에 의해 한정되지 않으며 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 본 발명의 기술 사상과 아래에 기재될 청구범위의 균등 범위 내에서 다양한 수정 및 변형이 가능함은 물론이다.

도면

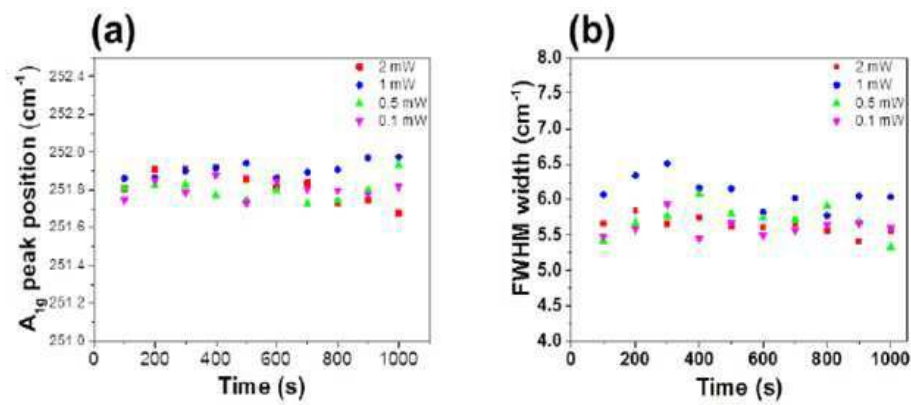
도면1



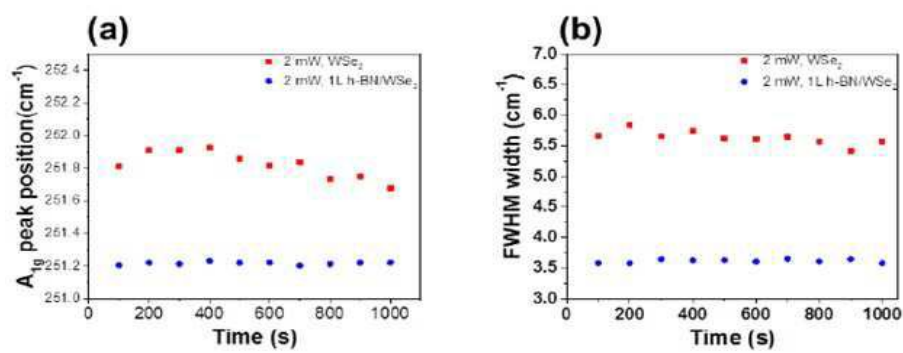
도면2



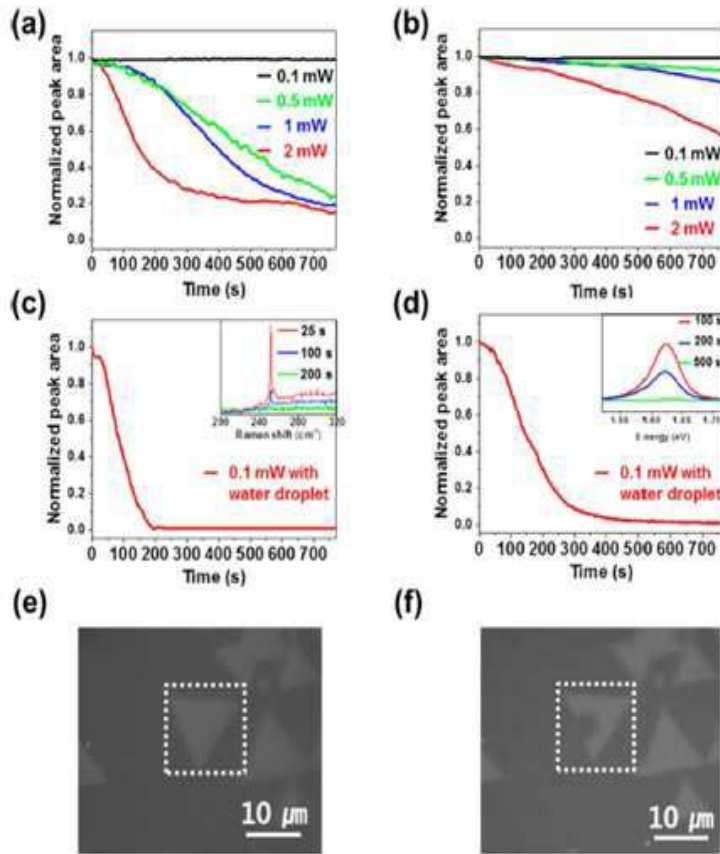
도면3



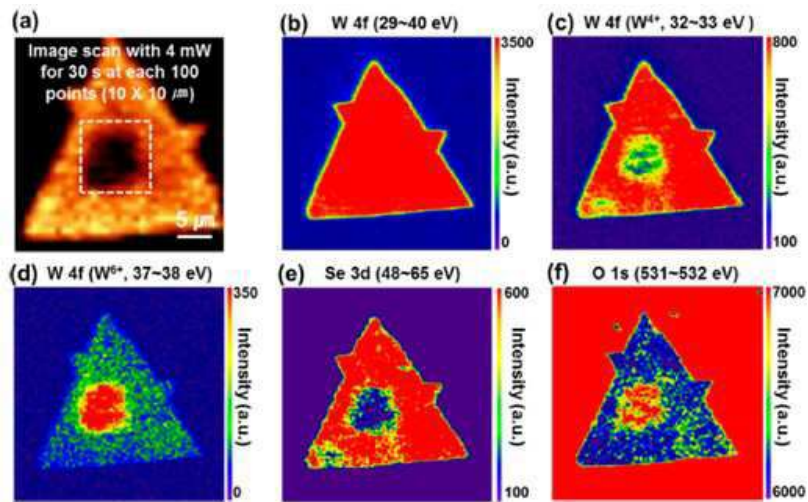
도면4



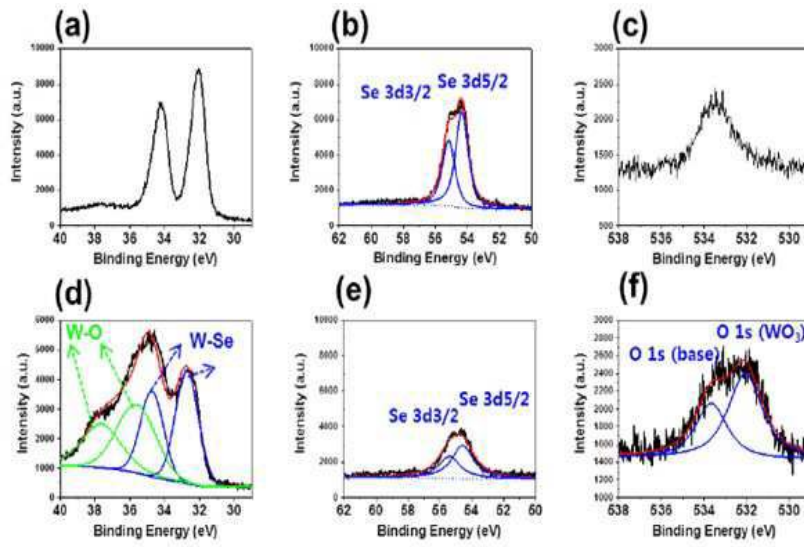
도면5



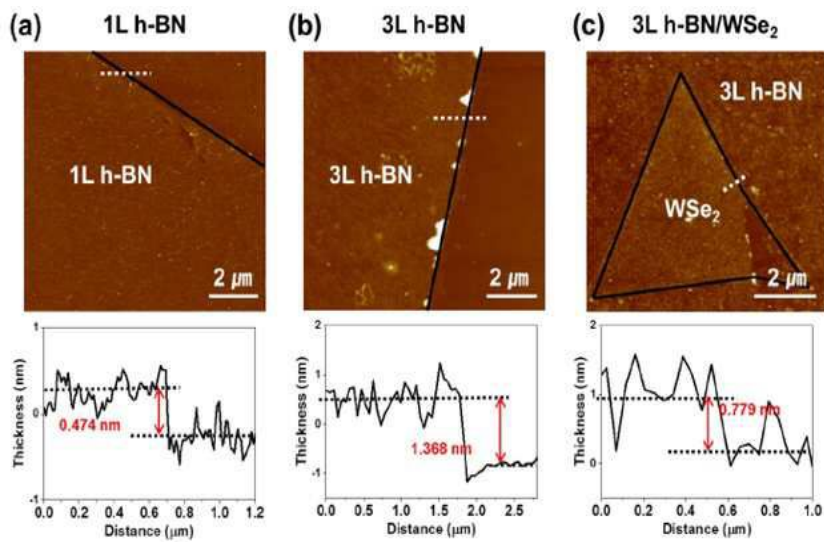
도면6



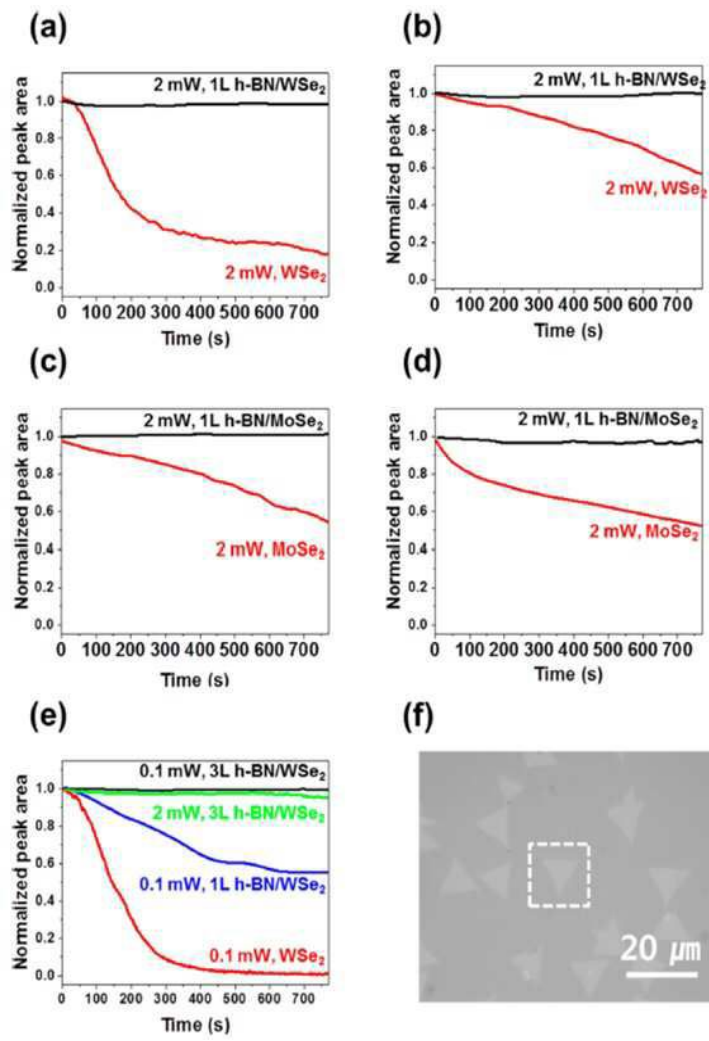
도면7



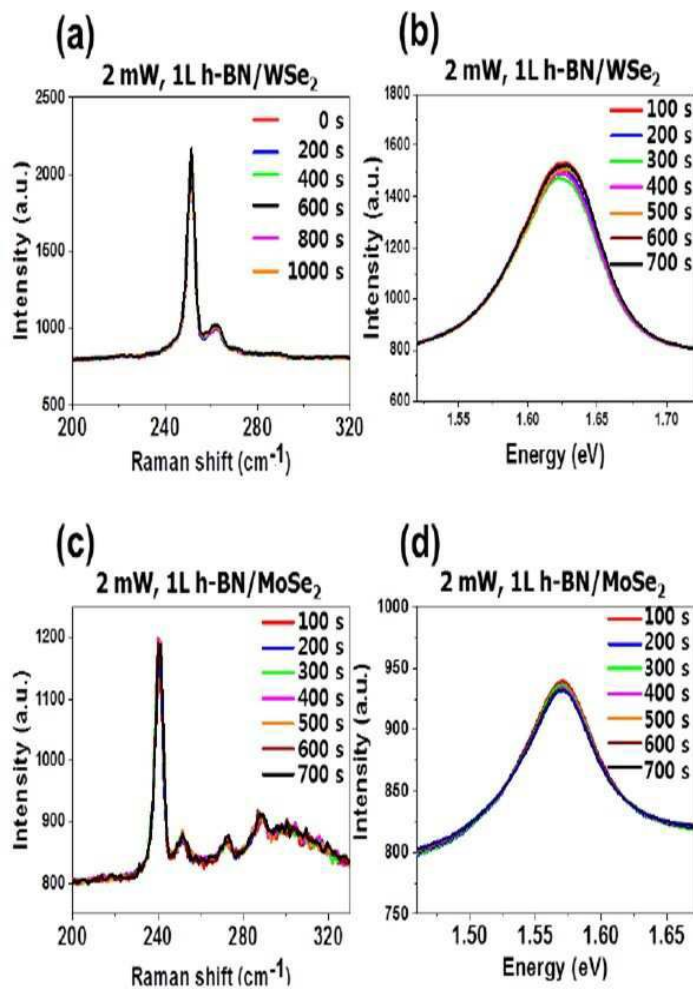
도면8



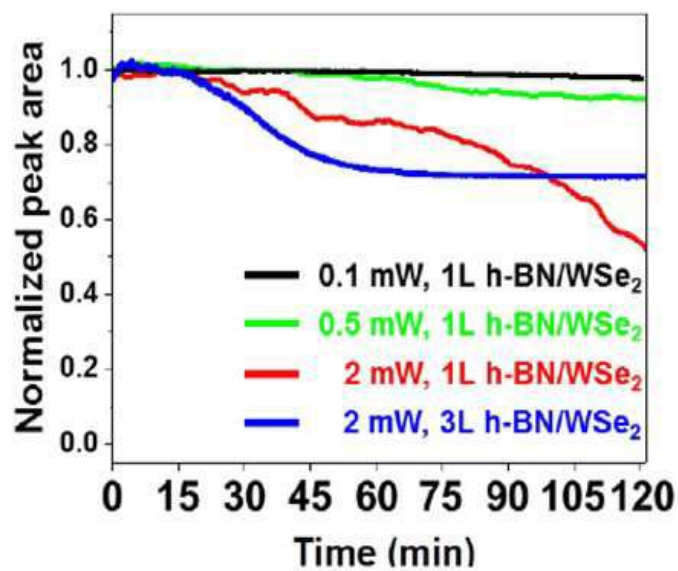
도면9



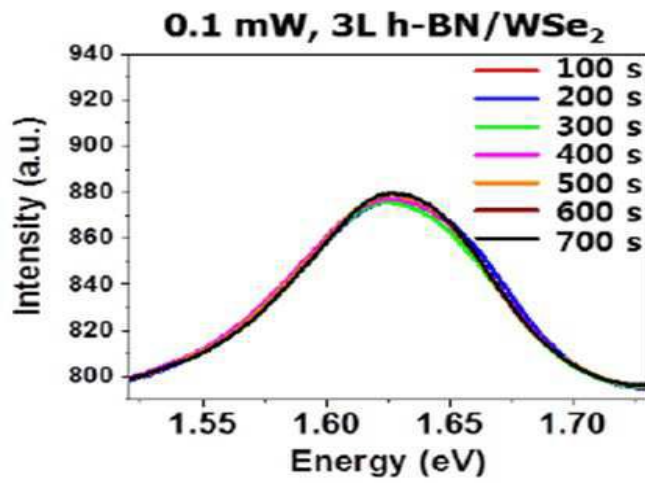
도면10



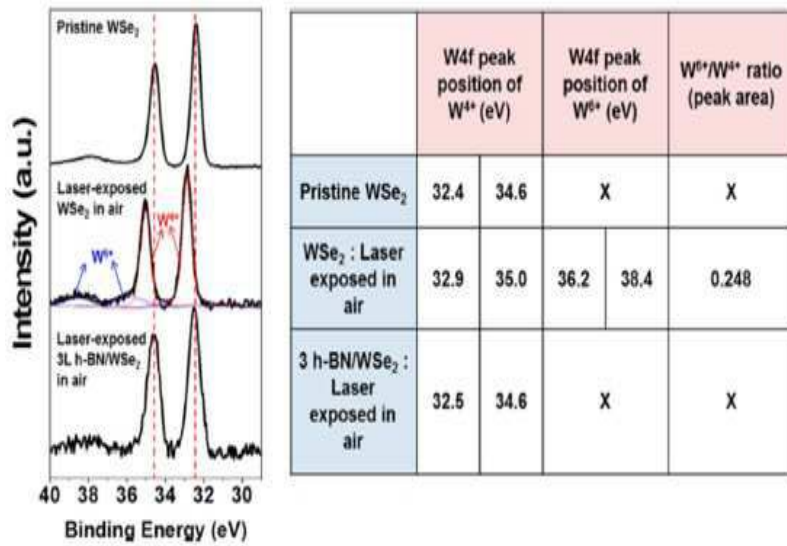
도면11



도면12



도면13



도면14

