



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0088037  
(43) 공개일자 2017년08월01일

- |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                                                                                                                                                            |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)<br/> <i>C04B 35/583</i> (2006.01) <i>C04B 35/5831</i> (2006.01)<br/> <i>C04B 35/593</i> (2006.01) <i>H01L 29/06</i> (2006.01)<br/> <i>H01L 29/10</i> (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류<br/> <i>C04B 35/583</i> (2013.01)<br/> <i>C04B 35/5831</i> (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2016-0007886<br/> (22) 출원일자 2016년01월22일<br/> 심사청구일자 2016년01월22일</p> | <p>(71) 출원인<br/> <b>울산과학기술원</b><br/> 울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50</p> <p>(72) 발명자<br/> <b>신현석</b><br/> 울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50<br/> <b>장아람</b><br/> 울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50</p> <p>(74) 대리인<br/> <b>특허법인태백</b></p> |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

전체 청구항 수 : 총 10 항

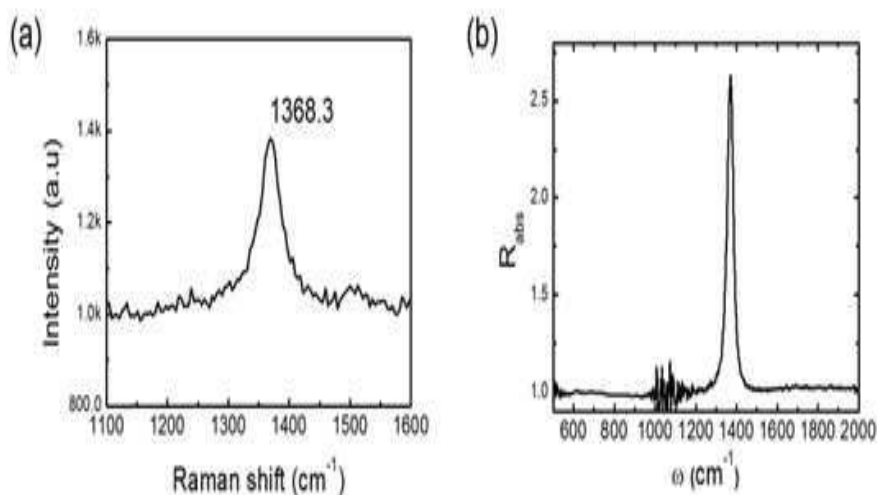
(54) 발명의 명칭 **사파이어 기판을 이용한 다층 육방정계질화붕소 나노복합체 제조방법**

### (57) 요약

본 발명은 암모니아 보란(Ammonia borane)을 가열하여 보라진(borazine)을 형성하는 단계(제1단계); 및 반응로에 사파이어 기판을 배치하고, 상기 보라진과 수소를 투입하고 열처리하여 상기 사파이어 기판 상에 다층의 육방정계질화붕소를 형성하는 단계(제2단계)를 포함하는 사파이어 기판을 이용한 다층 육방정계질화붕소 나노구조체 제조방법을 제공한다.

따라서 종래의 금속 촉매를 사용하여 h-BN을 형성한 경우와 다르게 저압화학기상증착법을 통해 고품질의 단일 결정 방향을 갖는 다층의 육방정계질화붕소를 대면적으로 제조할 수 있다. 사파이어 기판 상에 직접 형성된 다층의 h-BN층은 표면이 매끄럽고 전자 이동성이 매우 높기 때문에 그래핀 전계효과트랜지스터(field effect transistor; FET)와 전자소자의 기판으로 사용할 수 있다.

**대표도** - 도1



(52) CPC특허분류

**C04B 35/593** (2013.01)

**H01L 29/0665** (2013.01)

**H01L 29/1075** (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 NRF-2014M3A6A5060939

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 글로벌프론티어사업

연구과제명 2 차원 및 차원융합소재 합성과 응용

기 여 율 1/2

주관기관 울산과학기술원

연구기간 2014.09.01 ~ 2020.08.31이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 NRF-2014R1A2A2A01007136

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 중견연구자지원

연구과제명 이차원 하이브리드 물질 합성, 균일한 박막 제조, 물리화학적 특성 연구

기 여 율 1/2

주관기관 울산과학기술원

연구기간 2014.05.01 ~ 2017.04.30

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

암모니아 보란(Ammonia borane)을 가열하여 보라진(borazine)을 형성하는 단계(제1단계); 및

반응로에 사파이어 기판을 배치하고, 상기 보라진과 수소를 투입하고 열처리하여 상기 사파이어 기판 상에 다층의 육방정계질화붕소를 형성하는 단계(제2단계)를 포함하는 사파이어 기판을 이용한 다층 육방정계질화붕소 나노구조체 제조방법.

#### 청구항 2

청구항 1에 있어서, 상기 제1단계에서 110℃ 내지 130℃ 암모니아 보란을 가열하는 것을 특징으로 하는 사파이어 기판을 이용한 다층 육방정계질화붕소 나노구조체 제조방법.

#### 청구항 3

청구항 1에 있어서, 상기 열처리는 1400℃ 내지 1800℃에서 수행되는 것을 특징으로 사파이어 기판을 이용한 다층 육방정계질화붕소 나노구조체 제조방법.

#### 청구항 4

청구항 1에 있어서, 상기 사파이어 기판은 평균 가로 길이 0.5 내지 2 inch이고, 평균 세로 길이 0.5 내지 2 inch의 대면적인 것을 특징으로 하는 사파이어 기판을 이용한 다층 육방정계질화붕소 나노구조체 제조방법.

#### 청구항 5

청구항 1에 있어서, 상기 제2단계에서 형성되는 다층의 육방정계질화붕소는 단일 결정 방향(single orientation)으로 배열된 것을 특징으로 하는 사파이어 기판을 이용한 다층 육방정계질화붕소 나노구조체 제조방법.

#### 청구항 6

청구항 1에 있어서, 상기 제2단계 이후에 상기 다층의 육방정계질화붕소가 형성된 사파이어 기판에 고분자를 코팅하고, 불산(HF) 혹은 알루미늄 에찬트를 이용하여 다층의 육방정계질화붕소를 박리하여 타겟 기판에 전사하는 단계를 더 포함하는 사파이어 기판을 이용한 다층 육방정계질화붕소 나노구조체 제조방법.

#### 청구항 7

청구항 6에 있어서, 상기 고분자는 폴리메틸메타크릴레이트[poly(methylmethacrylate); PMMA]인 것을 특징으로 하는 사파이어 기판을 이용한 다층 육방정계질화붕소 나노구조체 제조방법.

#### 청구항 8

청구항 6에 있어서, 상기 알루미늄 에찬트의 온도는 35 내지 60℃인 것을 특징으로 하는, 사파이어 기판을 이용한 다층 육방정계질화붕소 나노구조체 제조방법.

#### 청구항 9

청구항 1 내지 청구항 8 중 어느 한 항에 따른 제조방법에 의해 제조된 것을 특징으로 하는 사파이어 기판을 이용한 다층 육방정계질화붕소 나노구조체.

#### 청구항 10

청구항 9에 있어서, 상기 사파이어 기판을 이용하여 합성한 다층 육방정계질화붕소 나노구조체는 전계효과트랜지스터(field effect transistor; FET) 또는 전자소자 기판인 것을 특징으로 하는 사파이어 기판을 이용한 다층

육방정계질화붕소 나노구조체.

## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 발명은 저압화학기상증착법을 통한 사파이어 기판을 이용한 단일 결정 방향을 가지고 있는 다층 육방정계질화붕소 나노구조체 제조방법과 합성된 다층 육방정계질화붕소의 전사방법에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0002] 2차원 원자 결정은 이들의 특수한 구조와 다양한 흥미로운 성질 및 폭넓은 기술적 응용으로 인하여 최근 많은 주목을 받고 있다. 5 ~ 6 eV의 넓은 밴드갭을 갖는 2D 부도체인 육방정계질화붕소(Hexagonal boron nitride; 이하 'h-BN')는 각층에 벌집형태의 배열 안에 붕소와 질소가 교대로 배치되어  $sp^2$  결합으로 이루어졌기 때문에 그래핀과 동일한 원자구조를 가지고 있다.

[0003] 트랩 전하(trapped charges) 및 땀글링 본드에서 비교적 자유롭기 때문에 원자적으로 매끄러운 표면을 따라서 발생하는 그래핀 격자의 작은 불일치는 h-BN을 그래핀 전자소자에 사용될 수 있는 적합한 기재로 만든다. 더욱이 h-BN은 낮은 유전상수 및 높은 항복 전계(breakdown field)를 가져서 고품질 게이트유전체로 사용될 수 있는 잠재성을 가진다.

[0004] 한편 h-BN 상의 그래핀 장치의 전자 이동성은 종래의 산화규소/규소 (이하 'SiO<sub>2</sub>/Si') 기판 상에 제조된 장치와 효율의 증가된 정도를 비교하기 위해 측정되었으며 매우 우수한 성능을 나타내었다. 또한 기계적 박리된 h-BN은 높은 결정화도와 넓은 영역 크기 및 매우 매끄러운 표면 때문에 그래핀 장치의 기판으로 사용되었다.

[0005] h-BN을 대면적으로 제조하는 방법은 최근 매우 주목받고 있다. 구리 및 니켈과 같은 금속 상에서 화학기상증착 방법을 사용하여 고품질의 h-BN을 제조하기 위한 시도가 있어왔다. 상기 금속 촉매를 사용하는 화학기상증착법을 통한 접근은 대면적의 h-BN 합성 또한 대해 유사한 방식으로 적용할 수 있어서 잠재적으로 산업에 활용 가능한 기술을 열었다(비특허문헌1).

[0006] 종래는 금속 촉매를 성장 주형으로 사용하였으나, 금속 표면의 중립상태 때문에 h-BN 구역은 무작위 방향성을 나타내었다. 또한 주름과 결점이 생성되었으며, 다수의 고분자 잔류물들이 전사 이후 과정에 h-BN의 표면에 생성되는 문제가 발생하였다.

[0007] 한편 SiO<sub>2</sub> 기판에 전사된 h-BN 상의 그래핀의 전기적 성질이 디랙 포인트(Dirac point)를 증가시킬 뿐만 아니라, 이동성을 감소시키기 때문에, SiO<sub>2</sub> 기판과 비교하면 h-BN 기판에서 표면의 거칠기는 증가하였다.

[0008] 따라서 h-BN 구역에서 단일 결정 방향을 나타내고, 매끄러운 표면을 형성하여 할 수 있는 새로운 h-BN 제조방법이 매우 필요한 실정이다.

## 선행기술문헌

### 비특허문헌

[0009] (비특허문헌 0001) 비특허문헌 1. Kim, K. K.; Hsu, A.; Jia, X.; Kim, S. M.; Shi, Y.; Hofmann, M.; Nezich, D.; Rodriguez-Nieva, J. F.; Dresselhaus, M.; Palacios, T.; Kong, J. Nano Lett. 2012, 12, 161-166.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0010] 본 발명은, 저압화학기상증착법을 통한 사파이어 기판을 이용한 다층 육방정계질화붕소 나노구조체 제조방법을 제공하는데 목적이 있다.

## 과제의 해결 수단

- [0011] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 암모니아 보란( $\text{Ammonia borane}$ )을 가열하여 보라진( $\text{borazine}$ )을 형성하는 단계(제1단계); 및 반응로에 사파이어 기판을 배치하고, 상기 보라진과 수소를 투입하고 열처리하여 상기 사파이어 기판 상에 다층의 육방정계질화붕소를 형성하는 단계(제2단계)를 포함하는 사파이어 기판을 이용한 다층 육방정계질화붕소 나노구조체 제조방법을 제공한다.
- [0012] 또한 상기 제1단계에서 110℃ 내지 130℃ 암모니아 보란을 가열할 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0013] 또한 상기 열처리는 1400℃ 내지 1800℃에서 수행될 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0014] 또한 상기 사파이어 기판은 평균 가로 길이 0.5 내지 2 inch이고, 평균 세로 길이 0.5 내지 2 inch의 대면적일 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0015] 또한 상기 제2단계에서 형성되는 다층의 육방정계질화붕소는 단일 결정 방향( $\text{single orientation}$ )으로 배열될 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0016] 또한 상기 제2단계 이후에 상기 다층의 육방정계질화붕소가 형성된 사파이어 기판에 고분자를 코팅하고, 불산(HF) 혹은 알루미늄 에찬트를 이용하여 다층의 육방정계질화붕소를 박리하여 타겟 기판에 전사하는 단계를 더 포함할 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0017] 또한 상기 고분자는 폴리메틸메타크릴레이트[ $\text{poly(methylmethacrylate)}$ ; PMMA]일 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0018] 또한 상기 알루미늄 에찬트의 온도는 35 내지 60℃일 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0019] 또한 본 발명은 상기 제조방법에 의해 제조된 것을 특징으로 하는 사파이어 기판을 이용한 다층 육방정계질화붕소 나노구조체를 제공한다.
- [0020] 또한 상기 사파이어 기판을 이용하여 합성한 다층 육방정계질화붕소 나노구조체는 전계효과트랜지스터( $\text{field effect transistor}$ ; FET) 또는 전자소자 기판일 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.

## 발명의 효과

- [0021] 본 발명에 따른 사파이어 기판을 이용한 다층 육방정계질화붕소 나노구조체 제조방법에 의하면, 금속 촉매를 사용하여 h-BN을 형성한 경우와 다르게 저압화학기상증착법을 통해 고품질의 단일 결정 방향을 갖는 다층의 육방정계질화붕소를 대면적으로 제조할 수 있다. 사파이어 기판 상에 직접 형성된 다층의 육방정계질화붕소는 표면이 매끄럽고, h-BN에 형성된 그래핀은 도핑 효과( $\text{doping effect}$ )가 감소하고, 전자 이동성이 매우 높아서 제조된 h-BN층을 가지고 그래핀 전계효과트랜지스터( $\text{field effect transistor}$ ; FET)와 전자소자의 기판으로 사용할 수 있다.

## 도면의 간단한 설명

- [0022] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 사파이어 기판을 이용한 다층 육방정계질화붕소 나노구조체의 라만 스펙트럼 및 푸리에변환 분광분석 그래프이다.
- 도 2는 순수한 사파이어 기판과 암모니아 보란을 공급하지 않고 1400℃에서 열처리한 사파이어 기판의 라만 스펙트럼을 나타낸 것이다.
- 도 3은  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  기판에서 1100℃ 및 사파이어 기판에서 1100℃, 1200℃, 1300℃에서 육방정계질화 붕소 합성 결과의 원자현미경 이미지 및 라만 스펙트럼 결과를 나타낸 도면이다.
- 도 4는 본 발명의 실시예에 따른 사파이어 기판을 이용한 다층 육방정계질화붕소 나노구조체의 자외선-가시광선 분광분석 그래프이다.
- 도 5는 본 발명의 실시예에 따른 사파이어 기판을 이용한 다층 육방정계질화붕소 나노구조체의 X-선 광전자 분광 분석 그래프이다.
- 도 6은 본 발명의 실시예에 따른 사파이어 기판을 이용한 다층 육방정계질화붕소 나노구조체의 원자현미경 이미지 및 높이 분포를 나타낸 히스토그램이다.

도 7은 본 발명의 실시예에 따른 사파이어 기판을 이용한 다층 육방정계질화붕소 나노구조체의 투과전자현미경 이미지이다.

도 8은 본 발명의 실시예에 따른 사파이어 기판을 이용한 다층 육방정계질화붕소 나노구조체의 전자선 투과 방향 변화에 따른 투과전자현미경 이미지이다.

도 9는 본 발명의 실시예에 따른 사파이어 기판을 이용한 다층 육방정계질화붕소 나노구조체의 저에너지전자회절 분석 패턴이다.

도 10은 본 발명의 실시예에 따른 사파이어 기판을 이용한 다층 육방정계질화붕소 나노구조체의 결정구조를 나타낸 모식도이다.

도 11은 본 발명의 실시예에 따른 사파이어 기판에 합성된 다층 육방정계질화붕소 나노구조체를 알루미늄 에찬트를 이용하여 전사하는 방법에 대한 모식도 및 전사한 다층 육방정계질화붕소의 분석 결과를 나타낸 도면이다.

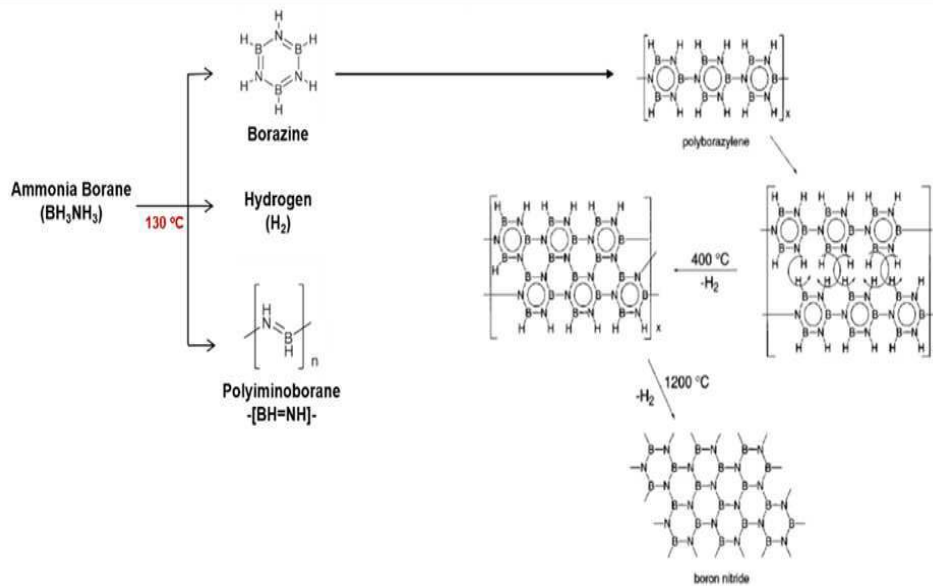
도 12는  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  기판과  $\text{h-BN}/\text{SiO}_2/\text{Si}$  기판에 그래핀(graphene)을 전사 후 라만 스펙트럼을 나타낸 그래프이다.

도 13은 본 발명의 실시예에 따른 전류 전압 거동을 나타낸 그래프이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0023] 본 발명은 금속 촉매를 사용하지 않고 사파이어 기판 상에서 직접 다층의 육방정계질화붕소(hexagonal boron nitride; 이하 'h-BN')를 형성할 수 있는 방법을 제공한다. 고온에서 금속 촉매 없이 저압화학기상증착(Low pressure chemical vapor decomposition; LPCVD)법을 사용하여 대면적 사파이어 기판 상에 잘 배열되고 매끄러운 표면을 가지는 다층의 h-BN를 합성하였으며, 제조된 h-BN은 그래핀 전자소자에 매우 유용하게 사용될 수 있다.
- [0024] 이하, 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.
- [0025] 본 발명은 암모니아 보란(Ammonia borane)을 가열하여 보라진(borazine)을 형성하는 단계(제1단계); 및 반응로에 사파이어 기판을 배치하고, 상기 보라진과 수소를 투입하고 열처리하여 상기 사파이어 기판 상에 다층의 육방정계질화붕소를 형성하는 단계(제2단계)를 포함하는 사파이어 기판을 이용한 다층 육방정계질화붕소 나노구조체 제조방법을 제공한다.
- [0026] 상기 암모니아 보란은 대기조건에서 매우 안정이므로 질소 및 붕소의 전구체로 사용되었으며,  $\text{H}_3\text{NBH}_3$  또는  $(\text{BH})_3(\text{NH})_3$  중에서 선택될 수 있다.
- [0027] 또한 상기 제1단계에서  $110^\circ\text{C}$  내지  $130^\circ\text{C}$  암모니아 보란을 가열할 수 있다.
- [0028] 상기 온도로 암모니아 보란을 가열하는 경우에 수소와 고체상체인 폴리이미노보란(polyiminoborane;  $\text{BHNH}$ )과 기체상태의 보라진[borazine;  $(\text{NBNH})_3$ ]으로 분해될 수 있다.
- [0029] 상기 폴리보라자일렌[polyborazylene;  $(\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6)_x$ ]은 열적으로 유도된 보라진의 탈수소중합으로 생성될 수 있으며, 폴리보라자일렌은 간단한 2차원 가교반응에 의해 질화붕소로 변화될 수 있다.
- [0030] 하기 반응식 1은 암모니아 보란의 분해과정을 나타낸 것이다.

[0031] [반응식 1]



[0032]

[0033] 한편 상기 열처리하는 1400℃ 내지 1800℃에서 수행될 수 있다.

[0034] 상기 온도에서 사파이어 기판 상에 LPCVD를 통한 h-BN의 에피택시얼(epitaxial) 성장이 가능하고, 상기 온도를 벗어나는 경우에는 h-BN가 잘 정렬되지 못하여 결점이 생기거나, 표면의 매끄러움이 감소될 수 있다.

[0035] 상기 열처리 온도 1400℃ 미만에서는 사파이어 기판 상에 균일한 h-BN 박막층이 형성되지 않는다.

[0036] 상기 사파이어 기판은 평균 가로 길이 0.5 내지 2 inch이고, 평균 세로 길이 0.5 내지 2 inch의 대면적인 것을 특징으로 할 수 있다.

[0037] 종래의 고온 고압 (1500 내지 1750℃, 4.0 내지 5.5 GPa) 에서 벌크 타입의 단결정 h-BN 구조체를 형성한 후 기계적 박리법을 이용하여 분리하는 경우에는 h-BN 구조체의 크기가 5  $\mu\text{m}$  이하에 불과하여 대면적의 소자를 제조하기 어려우나, 상기 사파이어 기판 상에서 저압화학기상증착법을 사용하여 h-BN을 직접 성장시키는 경우에는 대면적의 h-BN을 제조할 수 있다.

[0038] 상기 제2단계에서 형성되는 다층의 육방정계질화붕소는 대면적에서 단일 결정 방향(single orientation)으로 배열될 수 있다.

[0039] 상기 사파이어 기판 상에서 저압화학기상증착법으로 통하여 암모니아 보란을 반응시키는 경우에 단일 결정 방향으로 배열되며, 상기 사파이어 기판 외의 백금 기판과 같은 금속을 촉매로 하여 h-BN을 형성하는 경우에는 다층으로 형성되지 않으며 무작위 결정방향(random orientation)을 나타낸다.

[0040] 상기 제2단계 이후에 상기 다층의 h-BN층이 형성된 사파이어 기판에 고분자를 코팅하고, 불산(HF) 혹은 알루미늄 에찬트를 이용하여 다층의 h-BN을 박리하여 타겟 기판에 전사하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0041] 상기 알루미늄 에찬트 용액은 80 중량% 인산 ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ), 5 중량% 질산 ( $\text{HNO}_3$ ), 5 중량% 아세트산 ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), 및 10 중량% 물 ( $\text{H}_2\text{O}$ )로 구성되어 있다.

[0042] 상기 알루미늄 에찬트를 사용할 경우, 알루미늄 에찬트의 온도는 35 내지 60℃이어야 하며, 용액의 온도가 60℃를 넘어갈 경우 h-BN의 손상을 야기할 수 있으므로, 상기 용액의 온도범위를 유지하는 것이 보다 바람직하다.

[0043] 상기 고분자는 h-BN을 사파이어 기판에서 h-BN을 박리하기 위해 코팅하는 것으로서 폴리메틸메타크릴레이트[poly(methylmethacrylate); PMMA]를 사용하는 것이 바람직하다.

[0044] 상기 불산(HF) 용액은 1 내지 30 부피%만큼 사용할 수 있으며, 상기 범위 내의 불산 용액을 사용할 경우, h-BN을 사파이어 기판에서 박리하기 용이한 반면, 상기 범위에 미치지 못하거나 초과하는 경우에는 사파이어 기판으로부터 h-BN의 박리가 어렵거나 h-BN이 온전히 전사되지 않고 찢어지는 등 손상을 입는 문제가 발생할 수 있다.



- [0045] PMMA로 코팅된 h-BN은 그래핀 상에 전사되어 대면적 그래핀의 유전층으로 사용될 수 있다.
- [0046] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0047] <실시예1> h-BN층 제조
- [0048] 사파이어 기판(2 in. × 2 in.)을 세척하여 준비하고, 가열로에 배치하였다.
- [0049] 암모니아 보란을 130℃로 가열하여 보라진을 형성하고 1400℃ 온도로 유지된 가열로에 수소가스와 함께 확산시켜 사파이어 기판상에 다층의 h-BN층을 형성하였다.
- [0050] 사파이어 기판 외에 종래의 금속 촉매로 제조된 h-BN과 비교하기 위해 백금 기판을 준비하여 동일한 과정으로 h-BN를 제조하였다.
- [0051] <실험예 1> 다층의 h-BN의 물성
- [0052] 1. 라만 스펙트럼 및 FTIR 분석
- [0053] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 사파이어 기판을 이용한 다층 육방정계질화붕소 나노구조체의 라만 스펙트럼 및 푸리에변환 분광분석 그래프이다.
- [0054] 라만 스펙트럼은 532 nm 레이저가 구비된 마이크로 라만 스펙트로미터(Alpha 300s, WITec)을 이용하여 검출하였으며, 푸리에 분광분석기(FT-IR spectrophotometer, Simadzu FT-IR 8700)를 사용하였다.
- [0055] h-BN의 광학적 대비(optical contrast)는 1.5% 이하로 사파이어 기판 상에 형성된 h-BN은 눈으로 확인하기에는 어렵다. 붕소와 질소 원자 사이의 격자진동모드(lattice vibration mode)를 확인 할 수 있는 라만 스펙트럼 및 푸리에 분광분석을 통해 h-BN의 형성유무를 확인하였다.
- [0056] 도 1의 (a)를 참조하면 라만 분석 결과  $\sim 1369\text{ cm}^{-1}$  에서 h-BN의  $E_{2g}$  포노 모드 피크(phonon mode peak)를 확인할 수 있다. 이는 단일층 h-BN에서 나타나는  $\sim 1372\text{ cm}^{-1}$  보다 아래로 이동하였으며, 덩어리 h-BN에서 나타나는  $1366\text{ cm}^{-1}$  보다는 위로 이동된 것으로 보아 얇은 층의 h-BN이 합성 된 것을 알 수 있다.
- [0057] 도 2는 (a) 순수한 사파이어 기판과 (b) 암모니아 보란을 공급하지 않고 1400℃에서 열처리한 사파이어 기판의 라만 스펙트럼을 나타낸 것이다.
- [0058] 도 2(b)를 참조하면 h-BN 피크가 확인되지 않고 사파이어 기판의 피크만  $1350\text{ cm}^{-1}$ 과  $1530\text{ cm}^{-1}$  근처에서 넓게 확인 되었다.
- [0059] 한편 도 1(b)는 사파이어 기판 상에 합성된 h-BN층의 FTIR 결과를 나타낸다. FTIR 분석에서 h-BN은 대표적으로 2개의 피크를 나타내었으며, 하나는 h-BN 의 수평방향의 B-N 본드 신축( $E_{1u}$  mode) 피크인  $1370 \sim 1400\text{ cm}^{-1}$ 에서 피크이고 다른 하나는 h-BN의 수직 방향의B-N-B 굽힘( $A_{2u}$  mode)인  $750 \sim 780\text{ cm}^{-1}$ 에서 나타난다. 사파이어 기판에서 합성된 다층(multi-layer) h-BN은 평면내 B-N 본드 신축 피크인  $1370.8\text{ cm}^{-1}$  에서만 강하게 나타났다. 사파이어 기판에서 합성된 h-BN 에서는 수평 방향 B-N 본드 신축( $E_{1u}$  mode) 피크만 확인 되는 것으로 보아 합성된 h-BN이 수평 방향으로만 합성 된 것을 확인하였다.
- [0060] 도 3은  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  기판 및 사파이어 기판위에 1400℃ 보다 낮은 온도에서 육방정계질화 붕소의 합성을 시도한 결과로서, 합성 시도 결과 낮은 온도에서는  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  기판 뿐만 아니라 사파이어 기판위에서도 알갱이 형태의 육방정계질화 붕소가 형성됨을 확인할 수 있었다.
- [0061] 2. UV 분석
- [0062] 도 4은 본 발명의 실시예에 따른 사파이어 기판을 이용한 다층 육방정계질화붕소 나노구조체의 자외선-가시광선 분광분석 그래프이다.
- [0063] 도면을 참조하면, 사파이어 기판 상에 합성된 다층의 h-BN의 자외선 가시광선 분석(UV-visible spectrophotometer; 이하' UV-visible') 결과 98.7%의 높은 투과율을 가지고 있는 것을 확인하였다. 또한 UV-



visible 분석 결과를 바탕으로 Tauc's equation으로 사파이어 기판 상에 합성된 h-BN의 광학적 밴드 갭(optical band gap)이 5.75 eV인 것을 확인하였다.

[0064] 3. X선 광전자 분광법

[0065] 도 5는 본 발명의 실시예에 따른 사파이어 기판을 이용한 다층 육방정계질화붕소 나노구조체의 X선 광전자 분광 분석 그래프이다.

[0066] 도면을 참조하면, X선 광전자 분광법(X-ray Photoelectron Spectroscopy; 이하 'XPS')결과 합성된 h-BN의 B와 N의 원자%가 1 : 0.96 임을 확인하였다. 좌측 그래프의 B 1s와 우측 그래프에서 N 1s 피크에 대한 결합 에너지가 각각 190.88 eV 와 398.48 eV로 h-BN이 형성된 것을 확인하였다.

[0067] 4. 원자힘현미경 분석

[0068] 도 6은 본 발명의 실시예에 따른 사파이어 기판을 이용한 다층 육방정계질화붕소 나노구조체의 원자힘현미경 이미지 및 높이 분포를 나타낸 히스토그램이다.

[0069] 도면을 참조하면, 사파이어 기판 상에 합성된 h-BN의 AFM 결과, 합성된 h-BN의 형태(morphology)와 거칠기(roughness)가 사파이어 기판과 비교하여 유사한 것을 확인하였다. 도 6(b)는 사파이어 기판 상에 합성한 h-BN과 순수 사파이어 기판, 그리고 플라티늄 호일 위에서 합성한 h-BN의 거칠기의 히스토그램 그래프이다.  $2 \times 2 \mu\text{m}^2$  영역에서 실효치(root mean square) 거칠기(roughness) 값이 0.169 nm로 순수한 사파이어 기판(0.121 nm)과 1400℃에서 열처리만 진행한 사파이어 기판(0.128 nm)과 비슷할 정도로 매우 매끄러운 것을 확인하였다. 그에 비하여 플라티늄 호일위에서 합성한 h-BN에서는 주름이 함께 형성됨을 확인할 수 있었으며 그 결과 거칠기 값이 1.09 nm 로 매우 큰 것이 확인되었다.

[0070] 5. 투과전자현미경 분석

[0071] 도 7은 본 발명의 실시예에 따른 사파이어 기판을 이용한 다층 육방정계질화붕소 나노구조체의 투과전자현미경 이미지이다.

[0072] 도 7의 (a)는 사파이어 기판 상에 합성된 h-BN 단면의 저배율(bright-field ) 투과전자현미경(transmission electron microscope; 이하'TEM') 이미지이다. 도 7의 (b)는 고배율 TEM 이미지로 사파이어 기판 상에 합성된 h-BN이 바넬 줄무늬(Bernal staking)를 가지고 있음을 보여주었다. 또한 SAED(selected area electron diffraction) 분석결과 사파이어 기판 상에 합성된 h-BN이 사파이어 기판과 비교할 때 30° 회전(rotation)된 것을 확인하였다.

[0073] 도 8은 본 발명의 실시예에 따른 사파이어 기판을 이용한 다층 육방정계질화붕소 나노구조체의 전자선 투과 방향 변화에 따른 투과전자현미경 이미지이다.

[0074] 도 8 (a)의 도면을 참조하면 사파이어 기판 상에 h-BN을 합성한 이후 FIB(focused ion beam)로 TEM 샘플을 준비할 때 0° 방향과 90° 방향 두 가지 샘플을 준비하고, TEM 분석을 통해 (b) 방향에서는 원자 간격이 0.127 nm, (c)방향에서는 원자 간격이 0.217 nm로 이론적인 값과 같은 값을 가지고 있음을 확인하였다.

[0075] 또한 사파이어 기판 상에 h-BN이 매우 정렬되어(well-ordered) 합성된 것을 확인하였다.

[0076] 도 7의 (e-g)를 참조하면, 붕소, 질소의 에너지 필터링(energy-filtered) TEM 이미지와 산소의 맵핑 결과를 통해 사파이어 기판 상에h-BN이 형성된 것을 확인하였다.

[0077] 6. 저에너지전자회절 분석

[0078] 도 9는 본 발명의 실시예에 따른 사파이어 기판을 이용한 다층 육방정계질화붕소 나노구조체의 저에너지전자회절 분석 패턴이다.

[0079] 도면을 참조하면, 저에너지전자회절 분석(low-energy electron diffraction ;이하 'LEED')분석을 통해 넓은 영역에서 h-BN의 결정성 및 결정 방향을 확인하였다.

[0080] 도 9(a)는 사파이어 기판 상에 합성된 h-BN의 LEED분석 결과이며 이를 통해 h-BN이 사파이어 기판 상에서 단일 결정 방향(single orientation)을 가지고 형성 되어 있음을 확인하였다. 큰 육방정계 형태(hexagonal shape)의 점들은 h-BN/사파이어 나노구조체의 가장 표면인 h-BN에 의해 보이는 결과이며, 큰 육방정계 형태 점 주변으로 보이는 작은 육방정계 형태의 점은 h-BN과 사파이어 기판에 의해 모아레 구조(Moire super structure)에 의한

결과이다. 큰 육방정계 형태의 점간격과 작은 육방정계 형태의 점의 간격 비율은 9:1 로 나타나고 있으며, 이는 h-BN 과 사파이어 기판이 형성하는 모아레 구조에 의한 패턴이 h-BN 간격의 9배에 해당되는 거리로 형성된 것을 알 수 있다. 테스커 (Taker's) 법칙에 따르면 대부분 안정적인 사파이어 표면은 알루미늄 원자가 반절 존재하는 구조 ( $Al_2O_3$  surface is terminated by half and Al layer)로 존재한다. 도 9(b)는 알루미늄 원자가 반절 존재하는 구조의 사파이어 기판 위에 h-BN 이  $30^\circ$  회전되어 배치하고 있는 구조의 모식도이며 도 9(c)는 이와 같은 구조로 인해 생기는 모아레 패턴을 보여주고 있다.

[0081] 도 10은 본 발명의 실시예에 따른 사파이어 기판을 이용한 다층 육방정계질화붕소 나노구조체의 결정구조를 나타낸 모식도 및 사파이어 기판과 h-BN 사이의 결합에너지를 분자동역학 (molecular dynamics (MD)) 시뮬레이션으로 계산한 결과이다.

[0082] 사파이어 기판 상에서 사파이어 표면의 산소원자가 마이너스 전하를 가지고 있고 알루미늄 원자는 플러스 전하 (positive charge)를 가지고 있다. 사파이어 기판 표면의 산소 원자 위에 플러스 전하를 가지고 있는 붕소와 마이너스 차지를 가지고 있는 질소가 배열을 하면서 h-BN가 형성되기 때문에 사파이어 기판 상에서 h-BN은 단일 결정 방향을 가지고 합성된다.

[0083] 도 10(a)는 사파이어 기판과 h-BN의 정전기적 에너지와 반데르발스 (van der Waals) 에너지를 분자 동역학 (molecular dynamics (MD)) 시뮬레이션으로 계산한 결과로서, 상기 계산 결과를 참조할 때, 사파이어 기판위에 h-BN 이  $30^\circ$  회전되어 있을 때 가장 안정적인 에너지를 가지고 있음이 확인되었다.

[0084] 사파이어 기판과 다르게 백금 기판을 활용해서 h-BN 합성 시 무작위 결정 방향(random orientation)을 가지고 있는 h-BN이 합성되는 것을 확인하였다. 백금 기판 위에서는 h-BN이 형성 될 때 Pt에 의한 촉매 반응으로 합성되기 때문에 h-BN 배열이 무작위로 형성되기 때문이다.

#### [0085] <실험예 2> 그래핀 전자 소자 물성

[0086] 실시예 1에서 제조된 사파이어 기판을 이용한 다층 육방정계질화붕소 나노구조체(이하 'h-BN/ $Al_2O_3$ ')를 합성하고 이를  $SiO_2/Si$  기판으로 전사 후 그래핀의 유전층으로 활용하여 그래핀 소자를 제조하였다.

[0087] 화학기상증착법으로 형성한 그래핀은 각각  $SiO_2/Si$  와 h-BN/ $SiO_2/Si$  기판에 전사하였다. 도 12에서와 같이 다양한 기판에 따라 그래핀의 라만 피크가 이동하였으며, h-BN/ $SiO_2/Si$  기판 상에서 G 피크 및 2D 피크는  $SiO_2/Si$  기판과 비교하여 각각  $6\text{ cm}^{-1}$  및  $9\text{ cm}^{-1}$ 로 다운하여 이동하였으며, 라만 분석 결과는 전기적 성질과 잘 일치하였다.

[0088] 다양한 기판 상에 형성된 그래핀의 전기적 물성을 측정하기 위해 채널의 길이와 폭이 각각  $40\text{ }\mu\text{m}$  및  $100\text{ }\mu\text{m}$ 인 그래핀 전계효과트랜지스터(field effect transistor; FET)를 제조하였다.

[0089] 도 13은 본 발명의 실시예에 따른 전류 전압 거동을 나타낸 그래프이다.

[0090] 정공 및 전자 이동성은 하기 수학적식을 이용하여 전달 성질의 선형 체계로부터 계산되었다.

[0091] [수학식 1]

$$\mu_{FE} = \frac{L}{w} \frac{1}{C_g V_{SD}} \frac{dI_{SD}}{dV_g}$$

[0092]

[0093] 여기서  $C_g$ 는 게이트 유전상수이고,  $I_{SD}$ 는 드레인 전류이며,  $V_g$ 는 게이트 전압이고,  $\mu_{FE}$ 는 전계 효과 이동성이다.

[0094]  $SiO_2$  기판 상에 형성된 그래핀의 계산된 정공과 전자 이동성은  $V_{SD} = 0.5\text{ V}$ 에서  $5241$  및  $5577\text{ cm}^2/\text{Vs}$  였으며, h-BN/ $SiO_2$  기판 상에 형성된 그래핀의 계산된 정공 및 전자 이동성은  $V_{SD} = 0.5\text{ V}$ 에서  $9083$  및  $12758\text{ cm}^2/\text{Vs}$ 이었다. h-BN/ $SiO_2$  기판 상에 형성된 그래핀 정공 이동성은  $SiO_2$  기판 상에 형성된 그래핀보다 1.7 배 이상 높았으

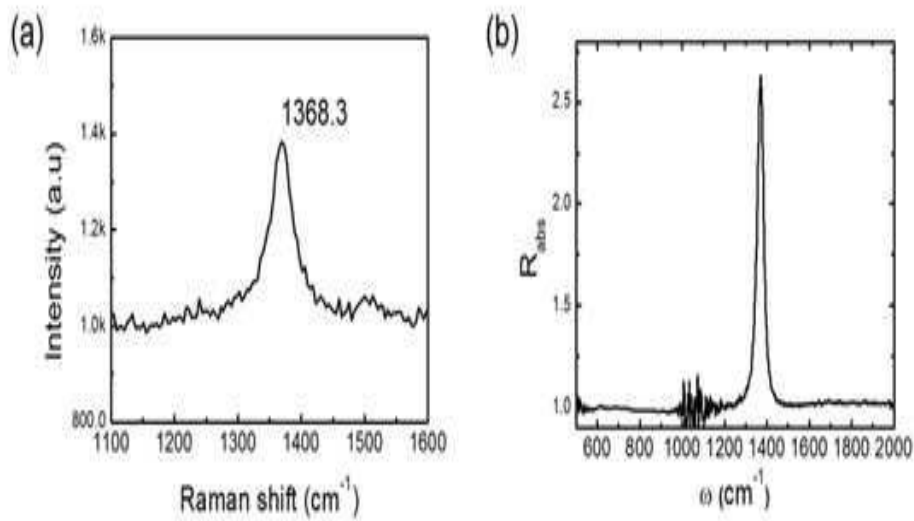
며, h-BN/SiO<sub>2</sub> 기판 상에 형성된 그래핀의 전자이동성은 SiO<sub>2</sub> 기판 상에 형성된 그래핀보다 2.3 배 이상 높았다.

[0095] h-BN는 산화된 기판상에 그래핀의 p-도핑(p-dope)을 방지하여, 전자이동성이 정공이동성보다 더 증가된 것으로 나타났다. 따라서 사파이어 기판 상에 h-BN의 대면적 합성은 그래핀 소자의 기판으로 매우 유용한 것을 확인하였다.

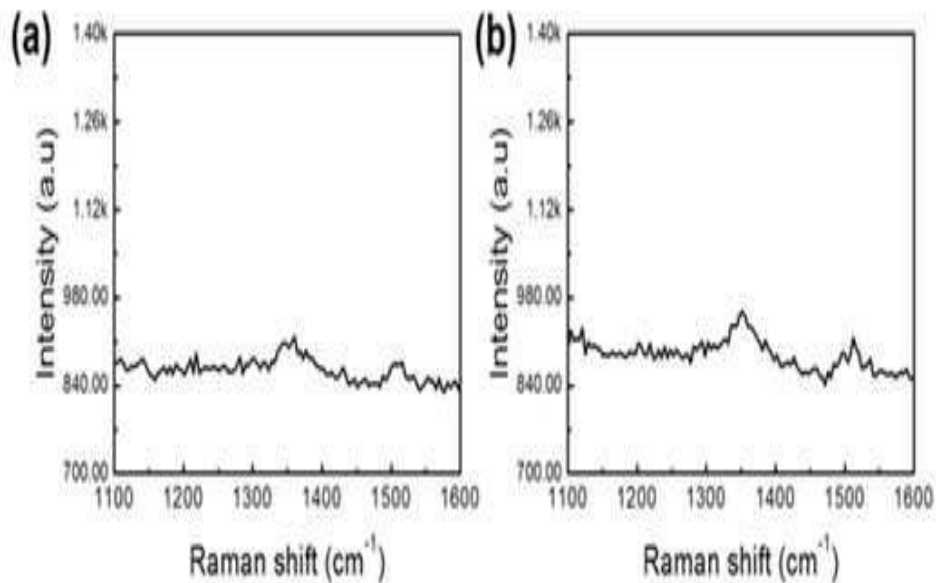
[0096] 본 발명은 한정된 실시예를 참고로 설명되었으나 이는 예시적인 것에 불과하며, 본 기술 분야의 통상의 지식을 가진 자라면 이로부터 다양한 변형 및 균등한 다른 실시예가 가능하다는 점을 이해할 것이다. 따라서, 본 발명의 진정한 기술적 보호 범위는 첨부된 특허청구범위의 기술적 사상에 의하여 정해져야 할 것이다.

## 도면

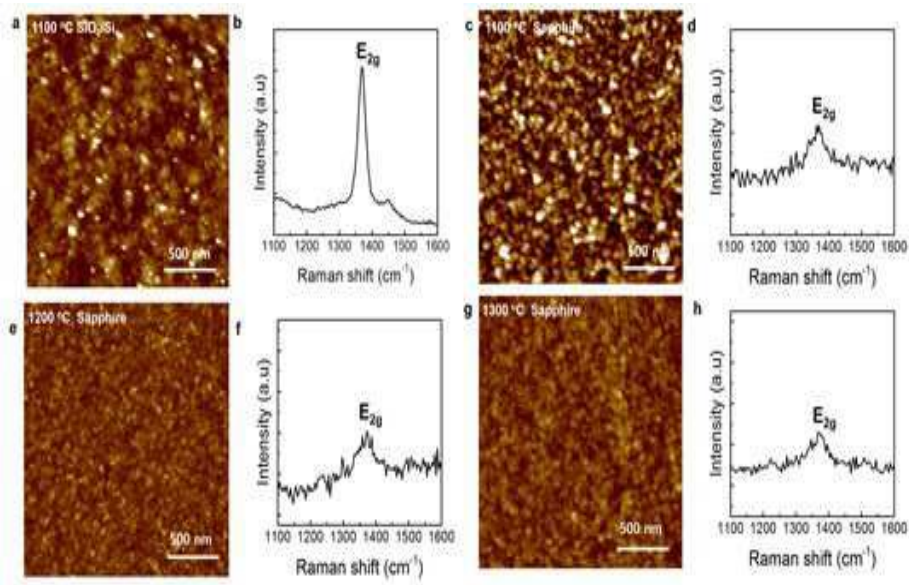
### 도면1



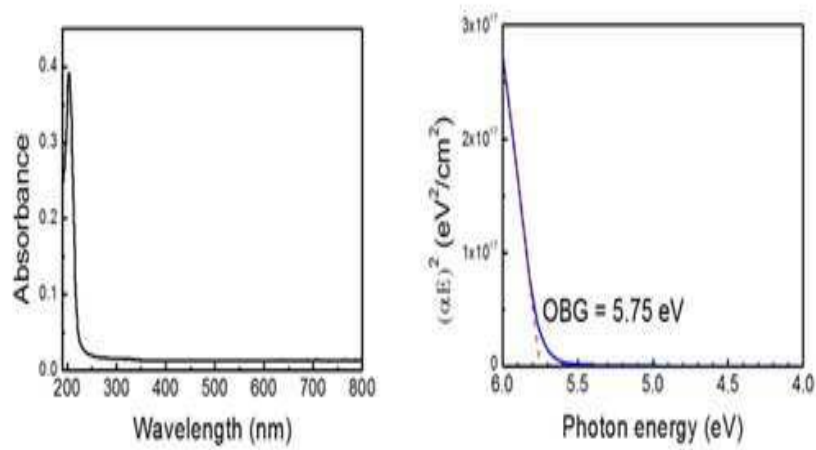
### 도면2



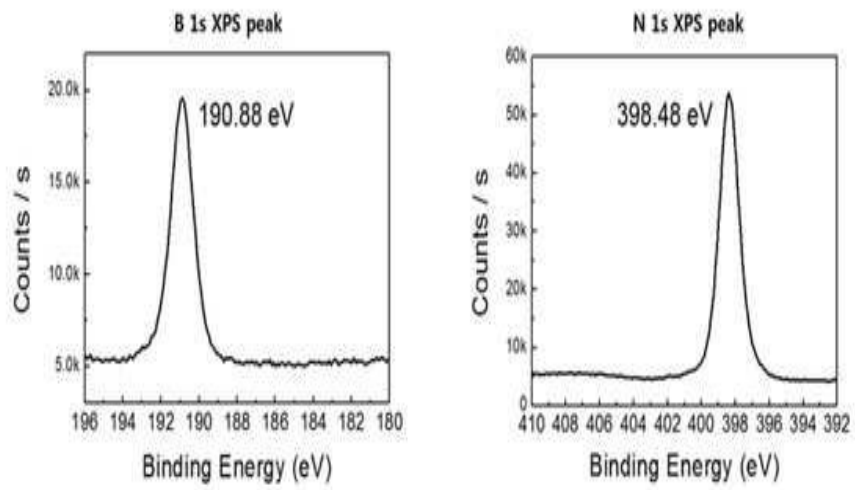
도면3



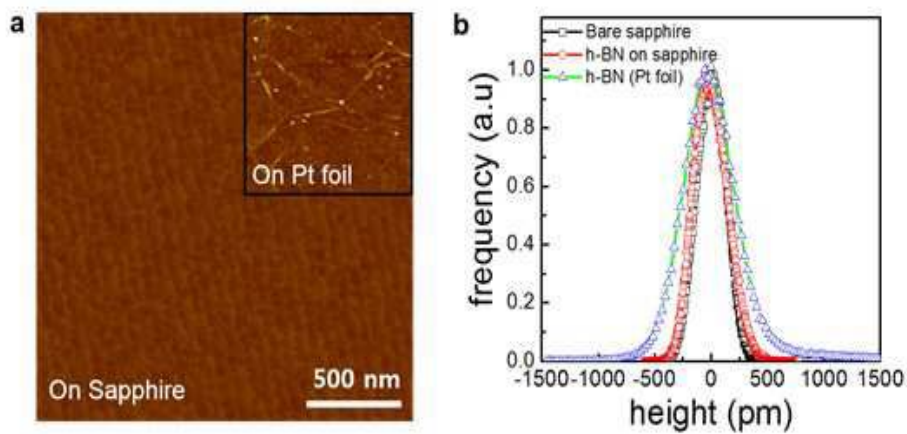
도면4



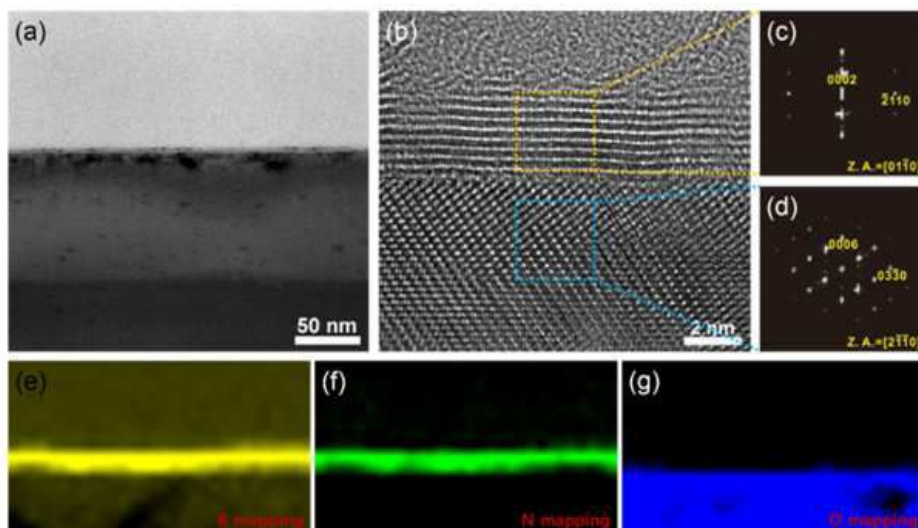
도면5



도면6

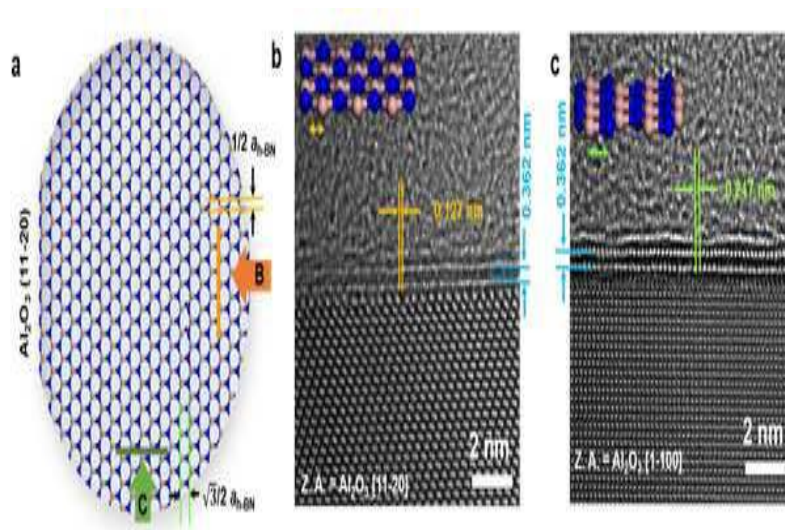


도면7

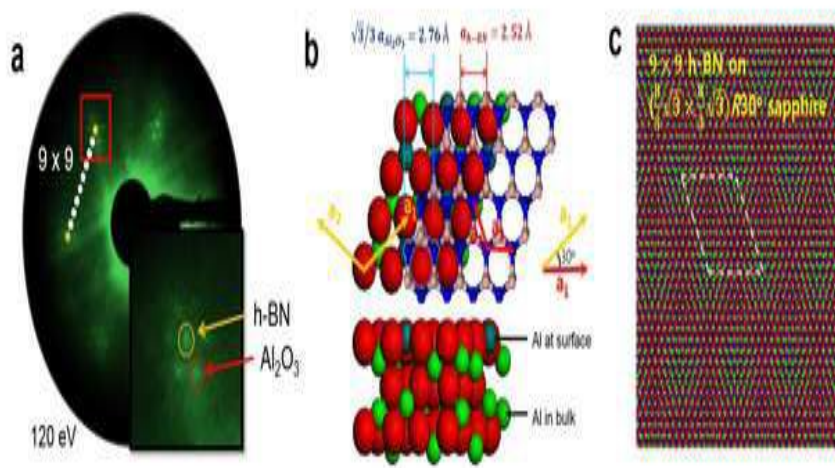




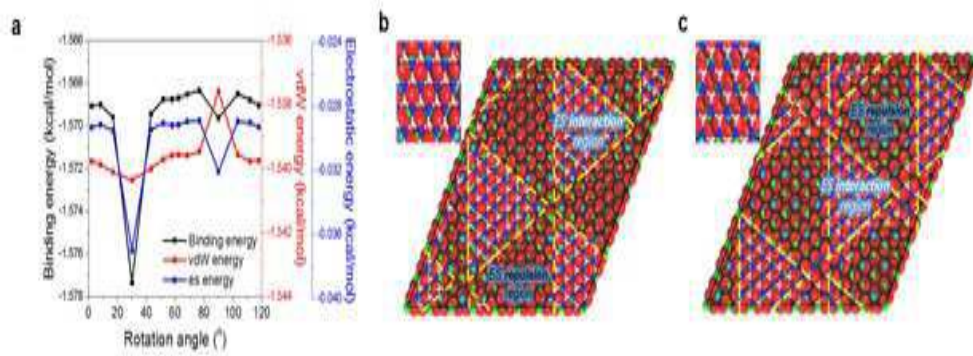
도면8



도면9



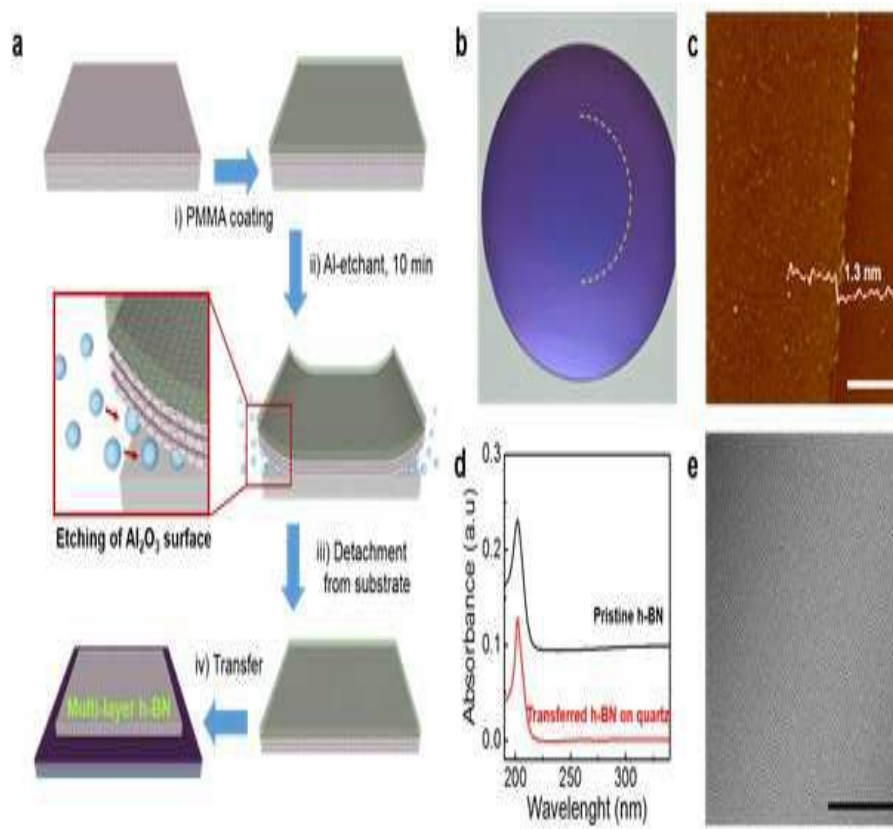
도면10



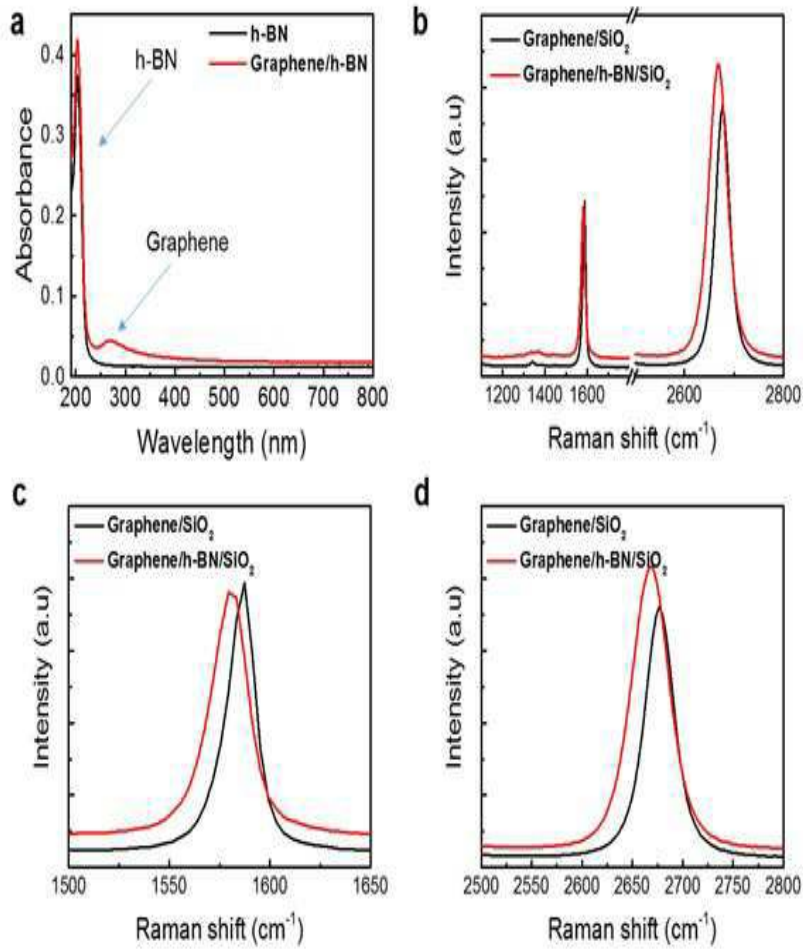
| Cell parameters |         | Rotation angle (°) | Pair indices (n, m) | Binding energy (kcal/mol) | vdW energy (kcal/mol) | ES energy (kcal/mol) |
|-----------------|---------|--------------------|---------------------|---------------------------|-----------------------|----------------------|
| a (Å)           | b (Å)   |                    |                     |                           |                       |                      |
| 138.251         | 138.251 | 2.204              | (3, 1) <sup>+</sup> | -1.56907                  | -1.53977              | -0.02930             |
| 101.449         | 101.449 | 8.213              | (1, 2)              | -1.56900                  | -1.53987              | -0.02912             |
| 167.138         | 167.138 | 16.826             | (2, 3)              | -1.56960                  | -1.54011              | -0.02949             |
| 38.344          | 38.344  | 30                 | (1, 1)              | -1.57735                  | -1.54036              | -0.03699             |
| 167.138         | 167.138 | 43.174             | (3, 2)              | -1.56944                  | -1.54000              | -0.02944             |
| 101.449         | 101.449 | 51.787             | (2, 1)              | -1.56874                  | -1.53971              | -0.02904             |
| 138.251         | 138.251 | 57.796             | (1, 3) <sup>+</sup> | -1.56875                  | -1.53958              | -0.02916             |
| 138.251         | 138.251 | 62.204             | (3, 1)              | -1.56870                  | -1.53956              | -0.02914             |
| 101.449         | 101.449 | 68.213             | (1, 2) <sup>+</sup> | -1.56852                  | -1.53959              | -0.02893             |
| 167.138         | 167.138 | 76.826             | (2, 3) <sup>+</sup> | -1.56833                  | -1.53946              | -0.02887             |
| 38.344          | 38.344  | 90                 | (1, 1) <sup>+</sup> | -1.56964                  | -1.53759              | -0.03205             |
| 167.138         | 167.138 | 103.174            | (3, 2) <sup>+</sup> | -1.56850                  | -1.53957              | -0.02893             |
| 101.449         | 101.449 | 111.787            | (2, 1) <sup>+</sup> | -1.56878                  | -1.53976              | -0.02902             |
| 138.251         | 138.251 | 117.796            | (1, 3)              | -1.56903                  | -1.53975              | -0.02928             |



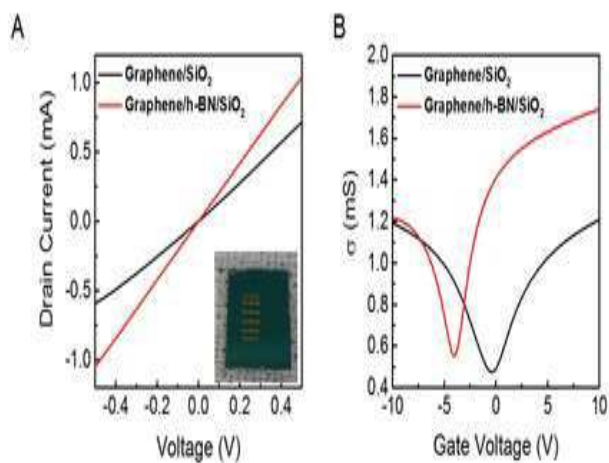
도면11



도면12



도면13



| Graphene     | Substrate                 | Charge neutral point (V) | Mobility (cm <sup>2</sup> /V-s) |          | Number of devices |
|--------------|---------------------------|--------------------------|---------------------------------|----------|-------------------|
|              |                           |                          | Electron                        | Hole     |                   |
| CVD graphene | SiO <sub>2</sub>          | -0.5±0.4                 | 5440±137                        | 5248±221 | 5                 |
| CVD graphene | CVD h-BN/SiO <sub>2</sub> | -4.4±0.6                 | 13323±851                       | 8671±412 | 5                 |