육방정계 질화붕소의 최근 연구 동향

DOI: 10.3938/PhiT.25.035

현초희·홍석모·김광우·장아람·신현석

Recent Trends in Hexagonal Boron Nitride

Chohee HYUN, Seokmo HONG, Gwangwoo KIM,
A-Rang JANG and Hyeon Suk SHIN

Hexagonal boron nitride (h-BN) has recently received great attention due to its unique properties and potential applications in various fields. Here, we review recent progress in the preparation methods, properties, and applications of h-BN. In addition, we present perspectives for future research on h-BN.

서론

2004년 영국 맨체스터대학의 K. S. Novoselov 교수와 A. K. Geim 교수가 스킵티프를 이용하여 그래파이트(Graphite)로부터 그래핀(Graphene)을 성공적으로 박리하면서 2차원 물질에 대한 연구가 주목받기 시작했다.^[1] 2차원 단일 원자층 구조의 기초 연구가 활발히 진행되었으며 3차원 벌크(bulk) 구조에서와는 다른 물리 화학적, 광학적 특성이 실험적으로 확인되었다. 2009년 서울대학교 홍병희 교수 연구진에서 기상화합증착공정(CVD, chemical vapor deposition)을 이용한 대면적 그래핀 합성^[2]에 성공하면서 그래핀의 기초연구를 넘어 응용연구가 폭발적으로 증가하게 되었으며 그 결과 2차원 물질이 산업에 적용될 시기를 앞당기는 계기가 되었다.

저자약력

현초희, 김광우 학생은 UNIST 에너지공학과 석박사 통합과정에서 2차원 물질의 합성과 분석에 대한 연구를 수행하고 있다.

(chhyun@unist.ac.kr, kw820@unist.ac.kr)

홍석모 학생은 UNIST 화학과 석박사 통합과정에서 2차원 물질의 합성과 분석에 대한 연구를 수행하고 있다.(smhong@unist.ac.kr)

장아람 박사는 성균관대학교 나노과학기술학부에서 박사학위(2014)를 마치고 현재 UNIST에서 박사후연구원으로 재직 중이다.(arjang@unist.ac.kr)

신현석 교수는 POSTECH 화학과에서 박사학위(2002)를 마치고, Cambridge 대학교에서 박사후연구원(2005-2006), POSTECH에서 연구 조교수(2007-2008)를 거쳐 현재 UNIST 부교수로 재직 중이다.(shin@unist.ac.kr)

Fig. 1. (a) Schematic illustration of h-BN. (b) Image of h-BN observed by transmission electron microscope (TEM) (scale bar: 1 nm).^[4] Reprinted (adapted) with permission from ref. 4. Copyright 2013 American Chemical Society.

최근에는 반도체의 물성을 가지고 있는 전이금속 칼코젠화합물(TMD, transition metal dichalcogenide), 흑린(BP, black phosphorus) 등 다양한 종류의 2차원 물질에 대한 연구가 진행되면서 절연 기관의 중요성이 부각되었다. 일반적으로 산화물인 SiO_2 혹은 Al_2O_3 등을 절연 기관으로 사용하는데 이러한 산화물의 표면은 불포화결합(dangling bond), 거친 표면 등의 문제로 인해 야기된 전하 트랩(charge trap) 효과와 전하이동의 산란에 의하여 2차원 물질 본연의 물성이 변하게 된다.^[3] 그래서 2차원 물질의 본연의 물성을 연구하기 위해서 기존의 기관의 단점을 보완하는 새로운 기관으로 육방정계 질화붕소(h-BN, hexagonal boron nitride)가 주목받기 시작했다(그림 1).

h-BN은 강한 공유결합(sp^2 -hybridized)으로 붕소와 질소가 결합되어 있어 표면에 불포화결합을 가지고 있지 않고, 원자수준에서 평평한 구조를 가지고 있다. 또한 그래핀과 유사하게 투명하고 유연하면서 우수한 기계적 물성을 가지고 있다. 또한 절연

REFERENCES

- [1] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva and A. A. Firsov, *Science* **306**, 666 (2004).
- [2] S. Bae, H. Kim, Y. Lee, X. Xu, J. S. Park, Y. Zheng, J. Balakrishnan, T. Lei, H. Ri Kim, Y. I. Song, Y. J. Kim, K. S. Kim, B. Ozyilmaz, J. H. Ahn, B. H. Hong and S. Iijima, *Nat. Nanotechnol.* **5**, 574 (2010).
- [3] C. R. Dean, A. F. Young, I. Meric, C. Lee, L. Wang, S. Sorgenfrei, K. Watanabe, T. Taniguchi, P. Kim, K. L. Shepard and J. Hone, *Nat. Nanotechnol.* **5**, 722 (2010).

Fig. 2. (a) Optical image of a representative h-BN flake exfoliated onto a SiO₂/Si substrate by mechanical exfoliation method. (b) Atomic force microscope (AFM) image of the region indicated in (a) by a box.^[3] Reprinted (adapted) with permission from ref. 3. Copyright 2010 Nature Publishing Group.

특성을 가지고 있으면서도 우수한 열전도성으로 2차원 물질 연구 및 응용에 적합한 기판으로 사용될 물질로 주목받고 있다.^[3]

따라서 h-BN을 합성하는 방법에 대한 필요성이 제기되었고, 많은 연구자들이 연구를 수행하고 있다. 지금까지 h-BN 합성에 사용된 방법은 다양하다. 대부분의 합성법들은 그래핀의 합성법과 유사하거나 동일한 방법을 적용하여 합성해 왔다. h-BN의 나노 구조체 제작방법은 다음과 같다.

h-BN 제조

1. Top-down 방식

Top-down 방식은 벌크 물질에서 2차원 구조체로 쪼개는 원리로 제작되는 방법들을 일컫는다.

가장 첫 번째로 소개할 h-BN 나노 구조체 제작방법은 기계적 박리법이다. 이는 앞서 소개된 2004년에 발표되었던 그래핀의 기계적 박리법과 동일한 방법으로, h-BN 이외에도 많은 2차원 물질에 적용되어 2차원 물질 연구의 새로운 장을 열었다.^[1] 기계적 박리법은 접착성 테이프를 이용해 반복적으로 단결정 h-BN을 벗겨내는 과정을 통해 원하는 두께의 2차원 구조체를 얻는 방법이다. 이 방법을 통해 만들어진 2차원 결정은 단결정 h-BN을 이용해서 제작되기 때문에 고품질의 h-BN 2차원 구조체를 만드는 좋은 방법이나 원하는 두께의 결정을 대면적으로 얻기에는 적합하지 않다(그림 2).

이러한 문제점을 해결하기 위해 볼 밀링 방법과 화학적 박리 방법 연구가 진행되었다. 볼 밀링(ball-milling) 방법은 h-BN 결정에 고속으로 운동하는 구슬을 이용해 h-BN 결정에 직접적으로 전달응력을 가함으로써 층간의 반데르발스결합을 끊고 2차원 구조로 분리하는 방법이다.^[5] 이 방법은 대량생산은 가능하지만 박막 사이즈와 두께조절의 어려움, 그리고 오염 등의 문제점이 존재한다. 다른 대안으로서 화학적 박리법은 단결정 h-BN에서 층별로 분리를 시키는 방법이며, 대량생산이 가능하다는 점에서

Fig. 3. (a) Schematic illustration of the h-BN functionalized by the methanesulfonic acid (MSA) solution. (b) Photograph of dispersion of h-BN in MSA in a sealed bottle (left) and exposed to air (right) two weeks after preparation. (c, d) TEM images of a nine-layer h-BN sheet.^[8] Reproduced from ref. 8. with permission of The Royal Society of Chemistry.

주목받고 있는 분야다. 첫 번째로 합성을 시도한 논문은 2008년에 일본 NIMS(National Institute for Material Science) K. Watanabe 교수 연구진에서 발표된 논문이다.^[6] 이 논문에서 기본적으로 사용된 방법은 초음파 분해기를 이용한 방법으로, 유기 용매 속에 h-BN 단결정이나 분말을 넣고 고분자를 h-BN 표면이나 가장자리에 기능화시켜 층간 간격을 넓힌 후 초음파를 사용해 용매에 분산시키는 방법이다. 이런 방법은 이후 용매를 제거하는 과정에서 오염을 유발할 수 있고, 따라서 휘발성이 강한 용매를 이용해 박리하는 방법 또한 연구되고 있다.^[7]

위에서 언급한 유기용매를 이용한 박리법은 유기용매의 단점을 고스란히 가지게 된다. 따라서 안전한 용매인 물을 이용해서 박리하는 방법 또한 연구되고 있다. 기초적인 화학적 지식은 루이스 염기를 h-BN 분말에 기능화시켜서 물에 녹인 후, 초음파 분해를 통해 층을 분리해 내는 것이다(그림 3).^[9] 이러

REFERENCES

- [4] G. Kim, A. R. Jang, H. Y. Jeong, Z. Lee, D. J. Kang and H. S. Shin, Nano Lett. **13**, 1834 (2013).
- [5] L. H. Li, Y. Chen, G. Behan, H. Z. Zhang, M. Petravic and A. M. Glushenkov, J. Mater. Chem. **21**, 11862 (2011).
- [6] W. Q. Han, L. J. Wu, Y. M. Zhu, K. Watanabe and T. Taniguchi, Appl. Phys. Lett. **93**, 223103 (2008).
- [7] J. H. Warner, M. H. Rummeli, A. Bachmatiuk and B. Buchner, ACS Nano. **4**, 1299 (2010).
- [8] Y. Wang, Z. Shi and J. Yin, J. Mater. Chem. **21**, 11371 (2011).
- [9] Y. Lin, T. V. Williams and J. W. Connell, J. Phys. Chem. Lett. **1**, 277 (2010).

Fig. 4. (a) Schematic illustration of the LPCVD system used for h-BN growth on Pt foil. (b) SEM image of single-layer h-BN on a SiO_2/Si substrate. (c) AFM image of single-layer h-BN on a SiO_2/Si substrate.^[4] Reprinted (adapted) with permission from ref. 4. Copyright 2013 American Chemical Society.

한 화학적 박리법은 대량생산의 측면에서는 장점을 가지고 있지만 용매나 작용기의 잔존 문제, 두께 조절의 어려움과 더불어 대면적 합성이 불가능하다는 단점을 가지고 있다.

2. Bottom-up 방식

나노 물질 합성분야에서 bottom-up 방식은 원자 혹은 분자 단위의 물질에서 상대적으로 큰 결정을 합성하는 방식을 일컫는다.

대표적인 bottom-up 방식으로 h-BN을 합성하는 방법은 화학기상증착(CVD, chemical vapor deposition) 방법이 있다. CVD 방법은 기본적으로 반도체 분야에서 박막 증착을 목적으로 사용되고 있던 기술이지만, 대면적 그래핀의 CVD 합성법^[10]이 연구된 이후 많은 2차원 물질이 CVD로 합성되고 있다. h-BN의 CVD 방법은 붕소와 질소를 포함한 전구체를 기체 상태로 고온의 반응로에 공급해주면서 기판 위에 증착시키는 방법을 기본 원리로 한다.

CVD 방법을 이용한 h-BN의 합성법은 크게 단일층 h-BN 합성법과 다층 h-BN 합성법으로 나눌 수 있다. 먼저 단일층 h-BN 합성법은 Pt,^[4] Cu^[11] 등 질소나 붕소의 고체 용해도(solid solubility)가 낮은 전이금속을 기판으로 사용하여 합성하게 된다. 고체 용해도가 낮은 금속을 기판으로 사용하여 합성을 진행할 경우 전구체인 붕소와 질소가 금속결정 안으로 고용되지 못하게

Fig. 5. (a) Photograph of wafer-scale h-BN on sapphire substrate. (b) Photograph of the 2-in. h-BN sheet transferred onto a 4-in. SiO_2/Si wafer. (c) TEM image of the h-BN. Scale bar is 5 nm . (d) AFM image of transferred h-BN. Scale bar is 500 nm .^[17] Reprinted (adapted) with permission from ref. 17. Copyright 2016 American Chemical Society.

된다. 따라서 전구체들이 전이금속의 촉매 특성을 통해 기판 위에 머물면서 확산되어 결정을 형성하게 된다. 질화붕소의 경우 열역학적으로 가장 안정한 형태인 육방정계를 이루며 서로 결합하게 되고, 결과적으로 금속표면에만 h-BN이 합성되어 단일층으로 합성된다. 이러한 원리를 이용해 일반적으로 금속기판의 표면 용융 온도와 압력에서 전구체를 흘려주어 증착하게 된다. 따라서 이 방법을 이용하면 기판의 크기에 따라 h-BN 크기가 결정되게 되어 대면적으로 단일층 h-BN을 얻을 수 있다(그림 4). 하지만 다결정 금속 기판 위에서는 금속의 결정면에 따라 h-BN 품질의 차이가 발생하였다. 금속의 경우 결정면의 방향에 따라 표면 에너지가 달라지는데, h-BN이 표면에서 합성될 때 전구체의 확산속도의 차이로 인해 금속 표면의 결정면에 따라 합성되는 속도의 차이가 발생하게 된다. 그로 인하여 다결정 금속 기판 위에 합성된 h-BN은 품질의 균일도가 떨어지는 문제점이 발생하였고, 이를 해결하기 위해 단결정의 금속표면에 h-BN을 합성하는 연구가 이뤄졌다.^[12] 하지만 단결정 금속기판은 대면적으로 얻기가 어려우며 가격이 비싸다는 문제점이 존재한다.

REFERENCES

- [10] X. Li, W. Cai, J. An, S. Kim, J. Nah, D. Yang, R. Piner, A. Velamakanni, I. Jung, E. Tutuc, S. K. Banerjee, L. Colombo and R. S. Ruoff, *Science* **324**, 1312 (2009).
- [11] K. K. Kim, A. Hsu, X. Jia, S. M. Kim, Y. Shi, M. Hofmann, D. Nezich, J. F. Rodriguez-Nieva, M. Dresselhaus, T. Palacios, and J. Kong, *Nano Lett.* **12**, 161 (2012).

Fig. 6. (a) Schematic illustration of nanoindentation on suspended h-BN film. (b) Measured force vs displacement curve and fracture loading curve for two h-BN films.^[18] Reprinted (adapted) with permission from ref. 18. Copyright 2010 American Chemical Society. (c,d) Comparison of measured elastic modulus and strength of blank PMMA and its composites with the h-BN nanosheets.^[19] Reprinted (adapted) with permission from ref. 19. Copyright 2009 John Wiley and Sons.

또한 앞서 설명한 방법들의 개념을 이용해서 더 나은 품질의 h-BN을 합성하기 위해 초고진공 분위기에서 합성을 시도한 연구들도 있다. 대표적인 초고진공 증착장비인 분자선 에피택시(MBE, Molecular beam epitaxy)를 이용해 합성을 하게 되면 환경적인 요인의 통제가 용이하게 되어 고품질의 h-BN을 합성할 수 있다.^[13] 하지만 고가의 장비와 합성방법의 복잡성 등의 문제점들을 가지고 있다.

절연 기판으로 활용하기에는 단층 h-BN은 높은 터널링 효과를 보이고 있어서 다층 h-BN이 필요하다. 다층 h-BN의 합성을 위해서는 Ni,^[14] Fe^[15] 등과 같이 붕소와 질소의 고체 용해도가 높은 금속을 기판으로 사용해야 한다. 일반적으로 고체 용해도가 높은 금속기판은 촉매 역할과 동시에 고온에서 분자나 원자상태로 분리된 전구체들을 결정 안으로 고용시키게 되고 냉각과정에서 고체 용해도가 낮아짐에 따라서 표면으로 전구체들이 석출되면서 다층의 h-BN을 형성하게 된다. 따라서 상대적으로 고체 용해도가 높은 금속을 기판으로 사용할 경우 더욱 두꺼운 h-BN을 얻을 수 있게 된다.

하지만 앞서 소개된 금속을 기판으로 사용해 h-BN을 합성하게 될 경우 발생하는 문제점이 있다. 대부분의 금속은 온도가 높아질수록 격자가 넓어지는 반면 h-BN은 반대로 수축하게 된다.^[16] 따라서 h-BN 합성 후 주름이 발생하게 되는데 이러한 주름은 h-BN의 장점인 원자수준의 평평함을 이용할 수 없는 요인이 된다.

따라서 금속을 촉매로 활용한 h-BN의 합성법 이외에 세라믹이나 그래핀 등을 기판으로 사용하여 h-BN을 에피택시(epitaxy)로 합성하는 연구가 보고되고 있다. 최근 사파이어를 기판으로 사용하여 고품질의 다층 h-BN을 대면적으로 합성한 연구가 보고되었다. 이 연구에서는 비교적 열팽창계수의 차이가 작은 사파이어를 기판으로 사용해서 기판과 에피택셜하게 h-BN을 합성하여 기존의 연구들보다 뛰어난 표면 상태를 보여주고 있고, 다층의 h-BN 합성법과 전사방법을 제공함으로써 절연성을 이용한 응용분야에 적용시키기에 적합한 h-BN 합성방법을 소개하고 있다(그림 5).^[17]

h-BN의 물성 및 응용

1. 기계적 물성과 응용

일반적으로 벌크 상태로 존재하는 h-BN(675 GPa)의 영율(young's modulus)은 알루미늄(70 GPa)보다 10배 더 큰 것으로 알려져 있다. 실험적으로 h-BN 나노시트의 기계적 물성은 원자탐침현미경을 이용한 나노 인덴테이션(Nano indentation) 시험과 굽힘시험을 통해서 측정할 수 있다.

대표적으로 그림 6(a)에서 볼 수 있듯이, CVD 방법으로 합성한 h-BN 층은 구멍이 있는 Si 기판으로 전사 후 다이아몬드 팁으로 눌러줌으로써 거리에 따른 힘의 곡선을 얻을 수 있다.^[18] 전형적인 인덴테이션 시험 곡선(그림 6(b))은 약 ~220 nN의 힘과 ~70 nm의 휨 정도에서 h-BN의 구조가 깨어짐을 보여준다. h-BN의 기계적 물성을 응용한 대표적인 예로, 고분

REFERENCES

- [12] G. E. Wood, A. J. Marsden, J. J. Mudd, M. Walker, M. Asensio, J. Avila, K. Chen, G. R. Bell and N. R. Wilson, 2D Mater. **2**, 025003 (2015).
- [13] C. L. Tsai, Y. Kobayashi, T. Akasaka and M. Kasu, J. Cryst. Growth **311**, 3054 (2009).
- [14] A. Ismach, H. Chou, D. A. Ferrer, Y. Wu, S. McDonnell, H. C. Floresca, A. Covacevich, C. Pope, R. Piner, M. J. Kim, R. M. Wallace, L. Colombo and R. S. Ruoff, ACS Nano **6**, 6378 (2012).
- [15] S. M. Kim, A. Hsu, M. H. Park, S. H. Chae, S. J. Yun, J. S. Lee, D. H. Cho, W. Fang, C. Lee, T. Palacios, M. Dresselhaus, K. K. Kim, Y. H. Lee and J. Kong, Nat. Commun. **6**, 8662 (2015).
- [16] B. Yatesa, M. J. Overlyab and O. Pirgonac, Philos. Mag. **32**, 847 (1975).
- [17] A. R. Jang, S. Hong, C. Hyun, S. I. Yoon, G. Kim, H. Y. Jeong, T. J. Shin, S. O. Park, K. Wong, S. K. Kwak, N. Park, K. Yu, E. Choi, A. Mishchenko, F. Withers, K. S. Novoselov, H. Lim and H. S. Shin, Nano Lett. **16**, 3360 (2016).
- [18] L. Song, L. J. Ci, H. Lu, P. B. Sorokin, C. H. Jin, J. Ni, A. G. Kvashnin, D. G. Kvashnin, J. Lou, B. I. Yakobson and P. M. Ajayan, Nano Lett. **10**, 3209 (2010).

Fig. 7. (a) Scheme to show the structure of cellulose nanofiber (CNF) with layered h-BN nanosheets. (b) Scheme to show how phonons are transmitted between h-BN layers. (c) Graph of the comparison to thermal conductivity vs BN content in h-BN/CNF composite.^[21] Reprinted (adapted) with permission from ref. 21. Copyright 2014 American Chemical Society.

자 필름 또는 세라믹 기질 화합물과 함께 h-BN 나노시트를 이용해서 기계적인 특성을 강화할 수 있다. 예를 들어, PMMA 고분자에 0.3 wt% h-BN 나노시트를 포함할 때 탄성률의 22% 증가와 11%의 강도증가를 보인다(그림 6(c), (d)).^[19]

2. 열적 물성과 응용

상온에서 벌크 h-BN의 열전도성(κ)은 $\sim 400 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 에 근접한 값을 나타낸다.^[20] 이 값은 다양한 금속 또는 세라믹 물질보다 더 크며, 특히 단일층 h-BN의 경우 포논 간 산란이 적기 때문에 다른 탄소동소체들보다 더 높은 열전도성을 가진다.

일반적으로 휴대용 플렉시블 마이크로 전자 장치에 이용하는 종이, 유리 또는 플라스틱과 같은 기판은 매우 낮은 열전도성 ($0.03\text{--}0.23 \text{ W/mK}$)을 가지기 때문에 효율적인 열 소산(heat dissipation)을 위해 BN 나노시트를 새로운 나노구조체에 응용할 수 있다.^[21] 그림 7(a), (b)의 구조에서 볼 수 있듯이, 나란히 배열된 BN 나노시트들은 큰 표면적을 가지게 되고 이를 통해 소자에서 발생하는 열이 잘 분산될 수 있다. 플렉시블 디스플레이(flexible display) 응용에 있어서 발생하는 열을 균일하게 소산시키는 것이 중요한데, h-BN을 이용한 열 전도성 복합재료를 이용해서 열 소산이 가능한 투명 플렉시블 소자에 응용이 가능할 것으로 기대된다.

3. 열적, 화학적 안정성과 응용

h-BN은 얇은 두께임에도 불구하고 공기 중에서 1000°C , 진공 중에서 1400°C 까지 안정하고, 대부분의 화합물질과 반응하지 않는 것으로 알려져 있다.^[22] 최근 보고된 논문에서는 h-BN이 공기 중에서 840°C 까지 안정하다는 것을 실험적으로 밝힘으로써, 높은 온도에서도 항산화성을 가지는 h-BN의 특성을 확인하였다(그림 8(a), (b)).^[23]

이와 관련해서 2013년, Ajayan 교수 연구진에서 높은 온도

Fig. 8. (a,b) AFM image of a mechanically exfoliated monolayer h-BN before heating (a), and the same monolayer h-BN after 840°C heating in air for 2 h (b).^[23] Reprinted (adapted) with permission from ref. 23. Copyright 2014 American Chemical Society. (c,d) SEM images of stainless steel surface with (c), and without (d) h-BN coatings at up to $1,100^\circ\text{C}$ for 30 min. Scale bars is 40 mm.^[24] Reprinted (adapted) with permission from ref. 24. Copyright 2013 Nature Publishing Group.

에서 금속의 산화를 방지하는 역할로 h-BN을 이용한 논문을 보고했다.^[24] 스테인리스강 금속 기판 위에 h-BN이 있는 경우와 없는 경우를 비교했을 때 1000°C 까지 금속 기판이 산화 반응으로부터 보호된다는 것을 확인할 수 있다(그림 8(c), (d)). 이와 같이 h-BN은 고온 환경과 화학적으로 가혹(harsh)한 환경에서 매우 안정적인 특성을 보이고 있어서 극한 환경에서 물질을 안정적으로 유지할 수 있는 보호막으로 활용이 가능하다.

4. 전기적 물성과 응용

B 원자와 N 원자 사이의 큰 전기음성도 차이로 인해 h-BN

REFERENCES

- [19] C. Y. Zhi, Y. Bando, C. C. Tang, H. Kuwahara and D. Golberg, *Adv. Mater.* **21**, 2889 (2009).
- [20] E. K. Sichel, R. E. Miller, M. S. Abrahams and C. J. Buiocchi, *Phys. Rev. B* **13**, 4607 (1976).
- [21] H. L. Zhu, Y. Y. Li, Z. Q. Fang, J. J. Xu, F. Y. Cao, J. Y. Wan, C. Preston, B. Yang and L. B. Hu, *ACS Nano* **8**, 3606 (2014).
- [22] https://en.wikipedia.org/wiki/Boron_nitride.
- [23] L. H. Li, J. Cervenka, K. Watanabe, T. Taniguchi and Y. Chen, *ACS Nano* **8**, 1457 (2014).
- [24] Z. Liu, Y. J. Gong, W. Zhou, L. L. Ma, J. J. Yu, J. C. Idrobo, J. Jung, A. H. MacDonald, R. Vajtai, J. Lou, *et al.*, *Nat. Commun.* **4**, 2541 (2013).

은 일반적으로 넓은 밴드갭(~6 eV)을 가지는 절연체로 알려져 있다. 기존 그래핀 기반의 2차원 소자의 유전층으로 사용하는 SiO₂의 경우 산소 원자에 의한 불포화결합, 표면 전하 트랩과 같은 문제점이 있다. 따라서 이것을 보완하고 대체할 수 있는 물질로 매우 평평한 표면을 가지는 h-BN이 각광받고 있다.

미국 콜롬비아대학교 연구진이 SiO₂와 기계적 전사 방법을 이용해 얻은 h-BN 위에서의 그래핀 소자 특성을 비교 분석하였다.^[3] SiO₂ 기판 위에서의 거칠기와 비교했을 때, h-BN 위에 전사된 그래핀 시트의 거칠기가 3배 더 작게 나타나는 것을 보였다(그림 9(a)). 또한 최근 보고된 논문에서는 h-BN을 그래핀 FET 소자의 절연층으로 적용했을 때 SiO₂ 기판에서보다 향상된 캐리어 이동도를 보임으로써, h-BN이 2차원 물질 기반의 절연층으로 적합한 물질임을 보여주고 있다(그림 9(b)).^[17]

실제로 그래핀 기반의 집적회로 구현 시 기초적인 문제점인 낮은 on-off switching ratio 때문에 off 상태에서 낮은 소비전력을 얻기 힘들다. 이 문제를 해결할 수 있는 방법으로 맨체스터 그룹에서 양자 터널링(quantum tunneling)에 기반을 둔 그래핀-h-BN-그래핀 구조의 FETT(field effect tunneling transistor)를 제안했다.^[25] 그림 9(c)의 구조에서, 절연층 배리어(insulating barrier)로 매우 얇은 h-BN을 사용함으로써 위층의 그래핀(Gr_T)과 아래층의 그래핀(Gr_B) 사이에 양자 전자 터널링이 가능하게 되고, 게이트 전압(V_g)에 따라 터널링 전류를 조절할 수 있다(그림 9(d)). 이 소자를 통해 기존의 그래핀 소자보다 더 높은 on-off ratio(> 50)를 보임으로써 h-BN을 이용한 터널링 FET 소자에 응용 가능성을 보였다.

연구 방향 및 향후 전망

최근 독특한 특성을 가지는 원자 층 두께의 2차원 물질에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 그 중 h-BN은 기계적 강인성, 높은 열 전도성, 우수한 열적 그리고 화학적 안정성, 전기적 절연성 등의 특성 때문에 흥미로운 물질로 주목받고 있다.

현재까지 h-BN은 top down 방식의 기계적, 화학적 박리법과 대표적인 bottom up 방식인 CVD 방법으로 합성이 가능하다. 앞서 언급한 h-BN의 뛰어난 특성을 부각시켜 다양한 분야에 폭넓은 응용을 위해서는 두께 조절이 가능한 고품질 h-BN의 대면적 합성이 필요하다. 또한 현재까지 합성된 h-BN의 경우 제어 불가능한 다양한 크기의 그래인(grain)을 가지기 때문에 구조적 결함인 그래인 경계(grain boundary)로 인하여 특성 저하가 나타났다. 이 결함은 더 거친 표면과 전하 불순물을 유발해 응용 시 효율을 감소시킬 수 있다. 따라서 h-BN의 실질적인 활용 범위를 넓히기 위해서는 두께 제어 가능한 단결정 h-BN의 고품질 합성법 확립이 반드시 필요하다.

Fig. 9. (a) Histogram of the height distribution (surface roughness) measured by AFM for SiO₂ (black triangles), h-BN (red circles) and graphene-on-BN (blue squares). Solid lines are Gaussian fits to the distribution. Inset: high-resolution AFM image showing a comparison of graphene and BN surfaces, corresponding to the dashed square in a. Scale bar, 0.5 nm. [3] Reprinted (adapted) with permission from ref. 3. Copyright 2010 Nature Publishing Group. (b) Conductance of graphene FETs on bare SiO₂/Si and transferred h-BN/SiO₂/Si as a function of carrier density, n . [17] Reprinted (adapted) with permission from ref. 17. Copyright 2016 American Chemical Society. (c) Schematic illustration of Gr/BN-FETT device and the band structure when a gate voltage V_g is applied with zero bias V_b and when V_g and V_b are applied. (d) Tunneling characteristics for a Gr/BN-FETT device. The I - V curves are plotted for different V_g values in 10 V steps. [25,26] Reprinted (adapted) with permission from ref. 26. Copyright 2014 American Chemical Society.

고품질의 단결정 h-BN은 2차원 물질 기반의 전자 소자에서 절연층으로 사용함과 동시에 우수한 열전도 특성으로 인해 방열판으로도 활용이 가능하다. 더 나아가 h-BN의 구조적 이점과 화학적 안정성을 활용하면 극한 환경에서 타겟 물질의 안정성을 향상시켜 주는 보호막(protecting layer)으로 활용 가능하다. 또한 h-BN은 최근 재생 가능한 에너지원으로서 대두되고 있는 연료전지의 양성자 교환막(proton exchange membrane)^[27] 등 다양한 분야에서도 응용이 가능할 것으로 기대된다.

REFERENCES

- [25] L. Britnell, R. V. Gorbachev, R. Jalil, B. D. Belle, F. Schedin, A. Mishchenko, T. Georgiou, M. I. Katsnelson, L. Eaves, S. V. Morozov, N. M. R. Peres, J. Leist, A. K. Geim, K. S. Novoselov and L. A. Ponomarenko, *Science* **335**, 947 (2012).
- [26] H. Lim, S. I. Yoon, G. Kim, A.-R. Jang and H. S. Shin, *Chem. Mater.* **26**, 4891 (2014).
- [27] S. Hu, M. Lozada-Hidalgo, F. C. Wang, A. Mishchenko, F. Schedin, R. R. Nair, E. W. Hill, D. W. Boukhvalov, M. I. Katsnelson, R. A. W. Dryfe, I. V. Grigorieva, H. A. Wu and A. K. Geim, *Nature* **516**, 227 (2014).