



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

2022년 2월

석사학위 논문

대면적/단결정 Cu 박판을 이용한 대면적/단결정 hBN 합성

조선대학교 대학원

첨단소재공학과

양혜원

대면적/단결정 Cu 박판을 이용한

대면적/단결정 hBN 합성

Synthesis of large area/single crystal h-BN on single crystal Cu plate

2022년 2월 25일

조선대학교 대학원

첨단소재공학과

양 혜 원

대면적/단결정 Cu 박판을 이용한 대면적/단결정 hBN 합성

지도교수: 최 병 상

이 논문을 공학 석사학위신청 논문으로 제출함

2021년 10월

조선대학교 대학원

첨단소재공학과

양 혜 원

양혜원의 석사학위논문을 인준함

위원장	조선대학교 교수	<u>이창훈 (인)</u>
위 원	조선대학교 교수	<u>최병상 (인)</u>
위 원	조선대학교 교수	<u>장태식 (인)</u>

2021년 12월

조선대학교 대학원

TABLE OF CONTENTS

LIST OF ABBREVIATIONS AND ACRONYMS	iv
LIST OF FIGURES	v
LIST OF TABLES	vii
ABSTRACT	viii
1 INTRODUCTION	1
1.1 연구배경	1
1.2 2D-hBN	1
1.2.1 2D-hBN의 특성 및 응용	1
1.2.2 2D-hBN의 합성 방법	3
1.2.2.1 화학 기상 증착법(CVD)	3
1.2.2.2 불균일 핵 생성과 성장	5
1.2.2.3 금속 유기화학 기상 증착법(MOVCD)	6
1.3 금속 기판	7
1.3.1 단결정 Cu 기판의 성장	8
1.4 논문 구성	10
2 EXPERIMENTAL DESIGN	11
2.1 단결정 Cu 박판의 성장 조건 설계	11
2.2 hBN 합성 조건 설계	14
3 EXPERIMENTAL METHODOLOGY	16
3.1 실험 과정 순서	16
3.2 실험 재료와 실험 도구	17
3.2.1 Cu 단결정 성장 재료와 장비	17

3.2.2	hBN 합성 재료와 장비	19
3.3	실험 방법	21
3.3.1	무접촉 열처리를 통한 대면적/단결정 성장 방법	21
3.3.2	MOCVD 공법을 이용한 대면적/단결정 hBN 합성 실험 방법	23
3.3.3	대면적/단결정 hBN 전사(Transfer) 방법	26
3.4	분석 기술	27
3.4.1	광학현미경(Optical Microscopy: OM)	27
3.4.2	X-선 회절(X-ray diffraction: XRD)	27
3.4.3	주사전자현미경(Scanning Electron Microscopy: SEM)	27
3.4.4	투과전자현미경(Transmission Electron Microscopy: TEM)	28
4	RESULTS AND DISCUSSIONS	29
4.1	대면적/단결정 Cu 기판 성장 결과	29
4.1.1	광학현미경 관찰	29
4.1.2	X-선 회절 분석	34
4.2	2D-hBN 합성 결과	35
4.2.1	광학현미경 관찰	36
4.2.2	주사전자현미경 관찰	40
4.2.3	투과전자현미경 관찰	41
5	CONCLUSIONS	42
	PUBLICATIONS	43
	BIBLIOGRAPHY	44
	부록 A: 시약 및 재료	48
	부록 B: 실험 기구	49
B.1	실험 장비	49

B.2 분석기술 장비	49
부록 C: Quartz Jig 1	50
부록 D: Quartz Jig 2	51

LIST OF ABBREVIATIONS AND ACRONYMS

BF	Bright field
CFA	Contact free annealing
CVD	Chemical vapor deposition
DF	Dark field
hBN	Hexagonal boron nitride
MFC	Mass flow controller
MOCVD	Metal organic chemical vapor deposition
OM	Optical microscopy
PNC	Praseodymium nickel cobalt oxide
PMMA	Polymethyl methacrylate
PVD	Physical vapor deposition
SCCM	Standard cubic centimeter per minutes
SEM	Scanning electron microscopy
TEM	Transmission electron microscopy
XRD	Xray diffraction

LIST OF FIGURES

1.1	(a) hBN의 결정 구조와 매개변수, (b) BN 나노시트, (C) BN 나노리본, (d) BN 나노튜브, (e) BN 풀러렌 [9]	2
1.2	CVD 공정도 [20]	4
1.3	기체로부터 고체의 불균일 핵 생성	5
1.4	재결정 및 결정립 성장에 따른 결정립 구조의 변화 (a) 냉간 가공 후 결정립 구조, (b) 부분적 재결정, (c) 재결정 완료, (d) 결정립 성장 [27]	9
3.1	실험 과정 순서도	16
3.2	적외선 가열로	18
3.3	Decaborane 가열 이중 비커	20
3.4	hBN 합성에 사용된 수평 관상전기로	20
3.5	Quartz Jig에 매달아 놓은 다결정 Cu 박판	22
3.6	단결정 Cu 박판 제작 최적의 조건	22
3.7	MOCVD 공정도	24
3.8	Quartz Jig에 매달아 놓은 대면적/단결정 Cu 박판	24
3.9	hBN 합성 최적의 조건	25
3.10	hBN 전사 과정	26
4.1	다결정 Cu 박판의 미세조직 사진	29
4.2	동일한 1시간 승온으로 열처리 시간의 경과에 따라 성장한 결정립과 생성된 결함의 미세조직 사진; (a) 5시간 열처리, (b) 10시간 열처리, (c) 15시간 열처리, (d) 20시간 열처리	30
4.3	승온 시간에 따른 미세조직 사진; (a) 승온 1시간-열처리 10시간, (b) 승온 10시간-열처리 10시간	31
4.4	(a) 승온 3시간, (b) 승온 6시간, (c) 승온 8시간과 열처리 2시간, (d) 승온 8시간과 열처리 5시간	32
4.5	단결정 Cu 미세구조 사진; (a) BF, (b) DF	33
4.6	XRD 분석 결과; (a) 다결정 Cu 박판, (b) 단결정 Cu 박판	34

4.7	결함이 많은 단결정 Cu 박판위에 성장한 hBN 사진; (a) 50배율, (b) 100 배율	36
4.8	실리콘 테이프 위에 전사한 합성 시간에 따른 hBN 광학현미경 사진; (a) 10분 합성, (b) 15분 합성, (c) 20분 합성	37
4.9	단결정 Cu 기판 위에 Ar 유량의 변화에 따른 hBN 합성 결과 사진; (a) Ar 2 sccm, (b) Ar 5 sccm	38
4.10	실리콘 테이프에 전사한 최적의 조건에서 합성한 hBN 광학현미경 사진; (a) 50 배율, (b) 200 배율, (c) 500 배율	39
4.11	PNC 기판 위에 전사된 hBN의 주사전자현미경 사진; (a) 낮은 배율, (b) 높은 배율	40
4.12	(a) HRTEM 사진, (b) Lattice profile	41

LIST OF TABLES

1.1	hBN의 특성과 응용 분야	3
2.1	온도와 시간에 따른 단결정 Cu 박판 성장 조건 설계	12
2.2	최적의 온도에서 승온 시간과 열처리 시간에 따른 단결정 Cu 박판 성장 조건 설계	13
2.3	낮은 압력에서 시간에 따른 hBN 합성 조건 설계	14
2.4	대기압과 대기압 이상의 압력에서 hBN 합성 조건 설계	15
2.5	Ar 유량 조절에 따른 hBN 합성 조건 설계	15
A.1	시약 및 재료	48
B.1	실험 장비	49
B.2	분석기술 장비	49

ABSTRACT

Synthesis of large area/single crystal hBN on single crystal Cu substrate

Yang, Hye Won

Advisor: Prof. Choi, Byung-Sang

Department of Advanced Materials Engineering

Graduate School of Chosun University

For many applications such as separation of hydrogen isotopes, hydrogen production, and storage, large area single crystal hexagonal boron nitride (hBN) is required. The synthesis of large area single crystal hBN is a challenging task due to many defects such as grain boundaries and vacancies that affect its quality. Various researches showed that these defects are heavily dependent on the substrate material used for the synthesis of hBN during metal organic chemical vapor deposition (MOCVD) process. In this dissertation, the polycrystal Cu foil of thickness of 0.025 mm was used as a starting material, and was converted into single crystal copper Cu(111) by contact free annealing method as confirmed by XRD analysis. This was carried out by finding the optimal conditions such as annealing time, temperature, and gas flow conditions. Then, large area single crystal hBN was grown on the surface of the single crystal Cu substrate by MOCVD at 1000°C. Microstructural studies of synthesized hBN were carried out by x-ray diffraction, optical microscopy, scanning electron microscopy, and transmission electron microscopy. Lastly, synthesized hBN was transferred to the device for investigating its effectiveness for hydrogen separation application.

1 INTRODUCTION

1.1 연구배경

2차원 소재란 하나의 원자층으로 이루어진 결정형 물질의 단일 층을 의미한다. 2004년 그래핀의 놀라운 물리적, 화학적 특성이 발견된 이후 2차원의 다양한 소재들이 전자기기, 에너지 저장, 생물의학에 이르기까지 다양한 산업 분야에 응용되며 특별한 관심을 받고 있다 [1]. 2차원 소재 중 그래핀은 도체/반도체인 반면 육방정 질화붕소 (hexagonal Boron Nitride:hBN)는 절연체이다 [2]. 2차원(2 Dimension) 육방정 질화붕소(hBN)의 구조와 특성은 합성 방법에 따라 많은 영향을 받는다. 특히 2D-hBN 합성을 위하여 사용되는 기판의 미세조직(결정립계, 쌍정 등)의 구조적 결함과 불순물이 존재하면 합성된 2D-hBN에서도 동일한 결함이 생기게 된다 [3]. 많은 연구에 따르면 기판 재료의 결정립계는 다중 핵 생성을 하기 위한 유리한 위치를 제공하기 때문인 것으로 알려져 있다 [4, 5, 6, 7, 8]. 따라서 MOCVD 공정으로 2D-hBN을 합성하기 위해서 결정립계와 같은 미세 결함이 없는 기판을 제작하는 것이 중요하다. 본 연구에서는 무접촉 어닐링 방법을 이용하여 결함이 없는 대면적/단결정 Cu(111) 기판을 제작하고 이를 이용하여 결함이 없는 대면적/단결정의 2D-hBN을 합성하고자 한다.

1.2 2D-hBN

1.2.1 2D-hBN의 특성 및 응용

hexagonal Boron Nitride(hBN)은 붕소(B)와 질소(N)가 1:1의 몰 비의 화합물로 그래핀과 같은 육방정 결정구조를 가지며 백색의 흑연이라고 불린다. 그림 1.1의 (a)는 육각형 결정 구조를 갖는 hBN의 사진과 일부 매개변수를 나타낸 사진이며 (b) BN 나노 시트, (c) BN 나노 리본, (d) BN 나노 튜브, (e) BN 풀러렌의 구조를 보여준다 [9]. 붕소와 질소의 원자 간 거리는 1.44 Å로 그래핀의 C-C 결합 길이(1.42 Å)와 작은 격자상수 불일치(1.7%)를 가진다 [10]. hBN은 전기적으로 밴드갭(5.97eV)을 갖는 2차원 소재 중 절연체로 도핑, 치환, 혼성화, 기능화와 같은 다른 특성을 여러 방법으로 조절할 수 있으며, 붕소와 질소의 강한 공유 결합으로 표면이 평평하여 공기 중에서

1000°C, 진공에서 1400°C, 불활성 분위기에서 2800°C의 온도에서 안정하여 열적 우수성이 뛰어나다. 또한 오염, 산화에 대한 저항성이 뛰어나 대기 중에서 안정성이 낮은 2차원 소재의 보호막으로도 사용이 가능하다 [11]. 영률 865 MPa와 인장 강도 41 MPa으로 기계적 강도 또한 우수하다. 많은 연구와 기술력을 통하여 우수한 특성을 갖는 단층 또는 적은 층의 hBN이 성공적으로 개발되고 있으며, 현재 자외선 광자 장치 [12], 유전체 터널링 [13], 전력 장치 [14], 반도체 패키징 [15], 연료 전지 [16], 생체재료 [17] 등 다양한 분야에 응용이 시도되고 있다. hBN의 특성과 응용분야는 Table 1.1에 정리하였다.

hBN의 성능은 hBN의 결정성과 결합에 따라 많은 영향을 받기 때문에 합성 공정을 세심하고 신중하게 진행해야 하며 hBN의 다양한 활용을 위해서는 해결되어야 할 세 가지 문제점이 존재한다. 1) 결합이 없는 대면적 hBN을 합성하는 기술, 2) 다른 나노 재료 또는 나노 장치로 통합, 3) 에너지 밴드와 전하 캐리어를 포함한 전자 구조의 효과적인 제어가 필요하다 [18].

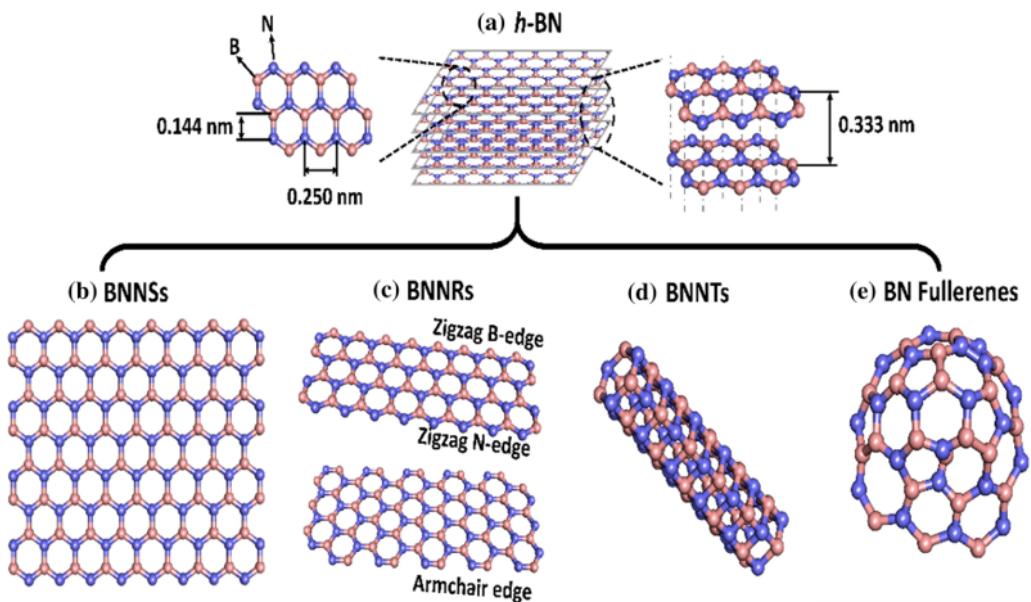


Figure 1.1: (a) hBN의 결정 구조와 매개변수, (b) BN 나노시트, (c) BN 나노리본, (d) BN 나노튜브, (e) BN 풀러렌 [9]

Table 1.1: hBN의 특성과 응용 분야

Properties of 2D-hBN		
Physical	Lattice Constant	$a=0.2504 \text{ nm}, c= 0.6661 \text{ nm}$
	Thermal Conductivity	$400 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$
	Dielectric Constant	4
	Thermal Expansion Coefficient	$2.6 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$
	Band Gap	6 eV
Mechanical	Young's Modulus	865 MPa
	Tensile Strength	41 MPa
Applications of 2D-hBN		
DUV photonic devices [12]	Dielectric tunneling [13]	Power devices [14]
Electronic packaging [15]	Fuel cells [16]	Biomedicines [17]

1.2.2 2D-hBN의 합성 방법

기상의 이온이나 화학 반응을 이용하여 기판, 웨이퍼에 피복하는 과정인 증착 공정은 크게 두 가지로 물리 기상 증착법(Physical Vapor Deposition:PVD)과 화학 기상 증착법(Cheical Vapor Deposition:CVD)으로 나눌 수 있다. 증착 시 PVD는 진공 분위기를 요구하지만, CVD는 상압 분위기와 수십에서 수백 torr까지 가능하며 높은 온도를 요구한다. 본 연구에서는 CVD를 이용하여 대면적/단결정 2D-hBN을 합성하고자 한다.

1.2.2.1 화학 기상 증착법(CVD)

화학 기상 증착법은 원료 가스의 화학반응에 의하여 다양한 기판에 증착하여 2차원의 고품질, 고성능, 고체 재료를 합성하는 데 사용되는 증착 방법이다. 복잡한 형상을 갖는 기판에도 균일하게 증착 시킬 수 있으며 국부적인 증착도 가능하다. 또한 접착력이 우수하여 고순도 물질의 증착이 용이하다는 장점 때문에 현재까지 다양한 2차원 소재의 제작에 광범위하게 사용되고 있다. CVD의 기본 원리는 기체 상태의 분자나 이온들이 전달 가스에 의하여 운반되어 와서 기판 위에 고체의 박막 층을 형성하는 것이며, 원료 기체의 조성 and 합성된 박막이 서로 다른 화학적 조성을 갖는다 [19].

그림 1.2는 CVD의 개략적인 공정도를 보여주는 것으로 간단히 설명하면 다음과 같다. 운반 가스(일반적으로 불활성 가스가 많이 사용됨)에 의한 원료 가스가 반응기로 (a) 유입(Mass transport)되고, 이러한 원료 가스는 반응기 내에서 두 가지의 경로를 거치게 된다. 원료 가스는 반응기 내에서 일정한 화학 반응을 통하여 반응 가스를 만들며 경계면을 지나 기판으로 (b) 직접 확산(Gas diffusion) 되거나 또는 (d) 기체상 반응(Gas-phase reaction)에 의하여 중간 반응물(Intermediate reactants)과 부산물(By-products)을 만들게 된다. 위의 중간 반응물 또한 (b) 추가적으로 기판에 직접 확산한다. 확산에 의하여 기판에 도달한 반응 가스는 기판에 (c) 흡착(Adsorption) 되고, 기판에서의 확산에 의하여 (e) 불균일 핵의 생성(Heterogeneous reaction)을 위한 자리를 찾게 되거나, 자리를 찾지 못하는 확산종은 (f) 탈착(Desorption) 되어 반응기 시스템 밖으로 (f) 유출(Mass transport) 되게 된다. 계면에서 불균일 반응은 불균일 핵 생성과 성장으로 연속적인 박막을 형성하게 된다 [20]. 원활한 화학 반응을 위하여 높은 온도를 요구하며 대략 1000°C의 고온에서 CVD 공정을 한다. 화학적 고온 분해, 고온 반응이 일어나기 위해서는 기판의 가열 온도가 중요하며 높은 온도에서 CVD를 하기 때문에 기판과 박막의 냉각 시 상변화가 일어나 특성이 변화하기도 하며, 기판과 박막 사이의 접착력이 감소할 수도 있는 단점이 있다.

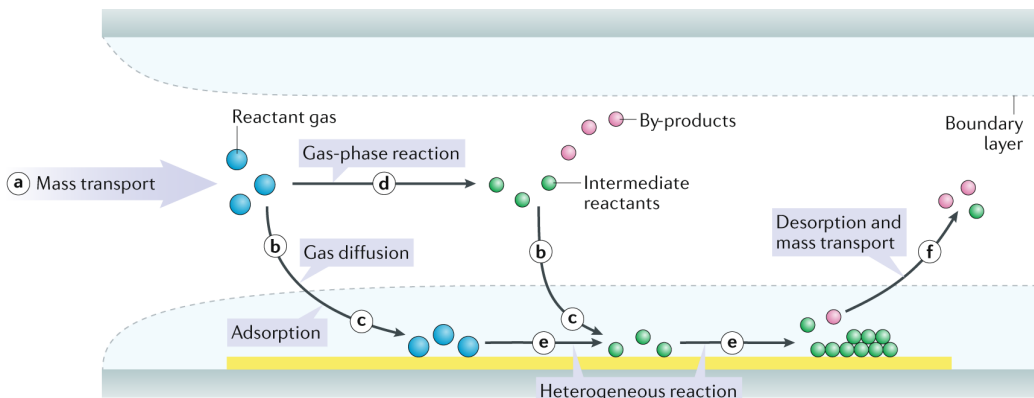


Figure 1.2: CVD 공정도 [20]

1.2.2.2 불균일 핵 생성과 성장

핵 생성은 균일 핵 생성(Homogeneous nucleation)과 불균일 핵 생성(Heterogeneous nucleation)의 두 가지 형태로 구분된다. 균일 핵 생성은 새로운 상의 핵들이 근원상 전체에 걸쳐 균일하게 형성되는 것이며, 불균일 핵 생성은 성장 종이가 종의 다른 고체 표면에 흡착하면서 핵이 생성되며 성장한다. 기판 표면에 불순물, 미세조직(결정립계, 쌍정 등)과 같은 결함은 열역학적으로 불안정한 상태이기 때문에 에너지를 낮추기 위한 핵 생성 자리를 제공하게 되고 균일 핵 생성보다 쉽게 핵이 생성된다. CVD 공정에서 박막의 성장을 위해 사용되는 금속 기판의 표면은 원자 크기의 높은 배율에서 보면 단면이 평평하지 않고 계단형 모서리(step edge)의 형태를 지니고 있다. 이러한 부분 역시 핵 생성 자리가 되어 핵이 생성된다. 이렇게 기판 위에 원자들이 서로 뭉쳐 모인 덩어리인 클러스터(Cluster)를 형성하고 클러스터는 열역학적으로 불안정한 상태이기 때문에 안정한 상태가 되려면 최소의 크기 r^* (임계 핵 반지름) 보다 커야 하며 그림과 식으로 이해할 수 있다. 그림 1.3은 기판 표면의 입자들이 모인 클러스터는 고상이라고 표현하였고 기판과 기체 사이의 표면 장력(γ_{IV}), 고상과 기판의 표면장력(γ_{SI}), 고상과 기체와의 표면장력(γ_{SV})을 나타낸다. 평평한 표면에서 표면 인장력 사이의 균형에 따라 식 1.1과 같은 관계가 성립한다. 즉, 기상이 고상으로 바뀌게 되면서 더 낮은 에너지를 가지는 계면이 되며, θ 값이 작아질수록 $\cos\theta$ 값은 커지고 그 만큼 고상과 계면이 이루는 계면 에너지 값은 줄어든다.

$$\gamma_{IV} = \gamma_{SI} + \gamma_{SV} \cos\theta \quad (1.1)$$

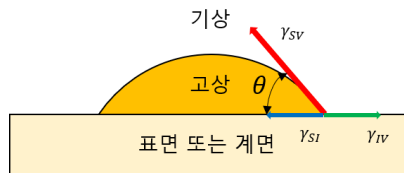


Figure 1.3: 기체로부터 고체의 불균일 핵 생성

$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \gamma \quad (1.2)$$

식 1.2로부터 부피 자유에너지(ΔG_v)에 핵의 부피($\frac{4}{3}\pi r^3$)를 곱한 값과 표면 자유에너지(γ)와 핵의 표면적($4\pi r^2$)을 곱한 값을 더해 총 자유에너지 변화(ΔG)를 구할 수 있다. 식 1.2를 r 에 대해 미분하고 결과 값을 0이라 하고 $r=r^*$ 에 대하여 정의하면 r^* (임계 핵 반지름)은 식 1.3과 같이 표현할 수 있다. 식 1.3의 r^* 값을 식 1.2에 대입하였을 때, ΔG^* (활성화 자유에너지) 값은 식 1.4와 같다.

$$r^* = -\frac{2\gamma_{SV}}{\Delta G_v} \quad (1.3)$$

$$\Delta G^* = \left(\frac{16\gamma_{SV}^3}{3\Delta G_v^2}\right)S(\theta) \quad (1.4)$$

식 1.3를 통해 r^* 보다 작은 클러스터들은 재증발하거나 표면확산을 통해 다른곳으로 이동하고 임계 크기(r^*)를 넘어선 클러스터들은 주변과 입자 위로 계속 쌓이거나 다른 핵들이 서로 합쳐지며 점차 안정화가 되어 박막을 형성하게 된다. 식 1.4의 $S(\theta)$ 항은 단지 θ 의 함수이며, 0과 1의 값을 갖는다. 그리고 ΔG^* 는 안정한 핵생성에 요구되는 자유에너지이며 핵 생성 과정에 대한 에너지 장벽으로도 볼 수 있다. 실제로 균일 핵 생성보다 불균일 핵 생성이 에너지 장벽(ΔG^*)이 낮아 핵 생성이 더 쉽게 일어나며, CVD 공정에서 금속 기판을 이용한 박막의 성장 시 핵 생성 속도는 불균일 핵 생성에 의해 결정된다.

1.2.2.3 금속 유기화학 기상 증착법(MOCVD)

MOCVD(metal-organic chemical vapor deposition)는 저온에서 쉽게 분해되는 금속 유기 화합물을 열분해 시켜 박막을 증착하는 방법이다. MOCVD는 2원계, 3원계, 4원계의 화합물 반도체의 성장이 가능하며 원료가 모두 기체 상태로 공급되기 때문

에 원료의 양을 쉽게 조절할 수 있고, 금속 기판만 일정 온도로 가열하면 되기 때문에 간단한 공정으로도 대량생산이 가능한 장점이 있다 [21]. 따라서 MOCVD는 비교적 낮은 온도에서도 쉽게 박막 증착이 가능하고, 전구체의 유량을 조절하여 박막의 두께를 쉽게 조절할 수 있다.

1.3 금속 기판

hBN을 합성하기 위해 다결정 금속을 기판으로 사용하면 결정립계와 결정립에서 핵 생성을 하여 다결정의 hBN이 성장하게 되지만 단결정 기판을 사용하면 단결정의 hBN 성장이 가능하기 때문에 단결정의 사파이어나 금속 기판을 주로 사용하여 대면적의 단결정 hBN을 합성하고 있다.

hBN을 합성하기 위해서 사용되는 금속의 기판은 대단히 중요하기 때문에 금속 기판은 다음과 같은 사항을 고려하여 선택하여야 한다.

1. 높은 온도에서 CVD 합성을 하기 때문에 낮은 용융점을 갖는 금속은 기판으로 사용할 수 없다.
2. 기판의 표면이 너무 거칠거나 불순물이 많게 되면 균일한 hBN의 합성이 어렵다.
3. 결정립계, 쌍정과 같은 미세 결함이 존재하는 금속 기판을 사용하였을 때 hBN에도 동일한 결함이 생성된다.

이러한 문제점으로 인해 기존 연구에서는 hBN 합성을 위한 기판으로 알루미늄나 (Al_2O_3)를 결정화시켜 만든 사파이어나 실리콘 웨이퍼를 사용하거나 또는, Ni, Co, Pt, Au 등의 다결정 금속을 용융점 이하의 비교적 높은 온도에서 열처리하여 단결정으로 성장시켜 사용되었다 [22, 23, 24].

금속 기판은 불순물이 제거된 높은 용융점의 다결정 금속을 용융점 이하(비교적 높은 온도)에서 열처리를 하게 되면 평균 결정립 크기가 증가하고 단위 체적당 입계 면적이 감소하도록 결정립계가 이동 및 재배열되어 단결정으로 성장시킬 수 있다. 본 실험에서 기판으로 사용된 Cu(111) 기판은 면심 입방 구조(FCC)이며, 결정학적으로

외부에 드러나는 결정면은 모든 결정면 중에서 가장 낮은 표면 에너지를 가지는 것으로 알려져 있다 [25].

1.3.1 단결정 Cu 기판의 성장

재결정 온도 이하의 낮은 온도에서 다결정 금속 기판에 소성 변형을 가하게 되면 결정립의 신장, 변형 경화, 전위의 밀도 증가 등 재료의 성질 변화를 일으키게 된다. 이러한 성질의 변화는 열처리를 통하여 회복시킬 수 있다. 재결정 온도 이상에서 일정 시간 이상 열처리를 하면 회복(Recovery)과 재결정(Recrystallization)을 거쳐 결정립이 성장(Grain growth) 하게 된다. 회복은 재결정화가 일어나기 전의 단계로 금속 기판의 결정립 이동은 일어나지 않으며 전위 밀도가 감소하여 물리적, 기계적 성질이 회복되는 현상이다. 회복 과정이 끝난 후 내부 응력이 제거되고, 결정립계에 결정핵이 생기게 된다. 이러한 새로운 결정이 생성되고 모든 결정립이 새 결정으로 바뀌는 것을 재결정이라고 한다. 재결정화는 재료의 강도와 경도는 감소하지만 연성은 증가한다. 합금 보다 순금속에서 재결정이 더 빠르게 일어나며 금속 내 결정립을 이동할 수 있는 재결정 온도는 용융점에 비하여 현저히 낮다 [26, 27, 28, 29]. 본 연구에서 사용한 냉간 압연된 Cu의 재결정 온도는 120°C이며 용융점은 1085°C이다. 재결정 후 계면의 표면적을 줄이고(결정립 성장의 구동력으로 작용) 열역학적으로 안정한 상을 만들기 위하여 결정립 성장이 일어나게 된다. 그림 1.4은 열처리 시간이 점차 증가함에 따라 재결정 및 결정립 성장의 단계별 현미경 사진이다. (a)는 냉간 가공 후 결정립의 사진이며, (b)는 냉간 가공된 결정립들의 부분적 재결정, (c)는 재결정이 완료되어 (d) 결정립 성장을 볼 수 있다.

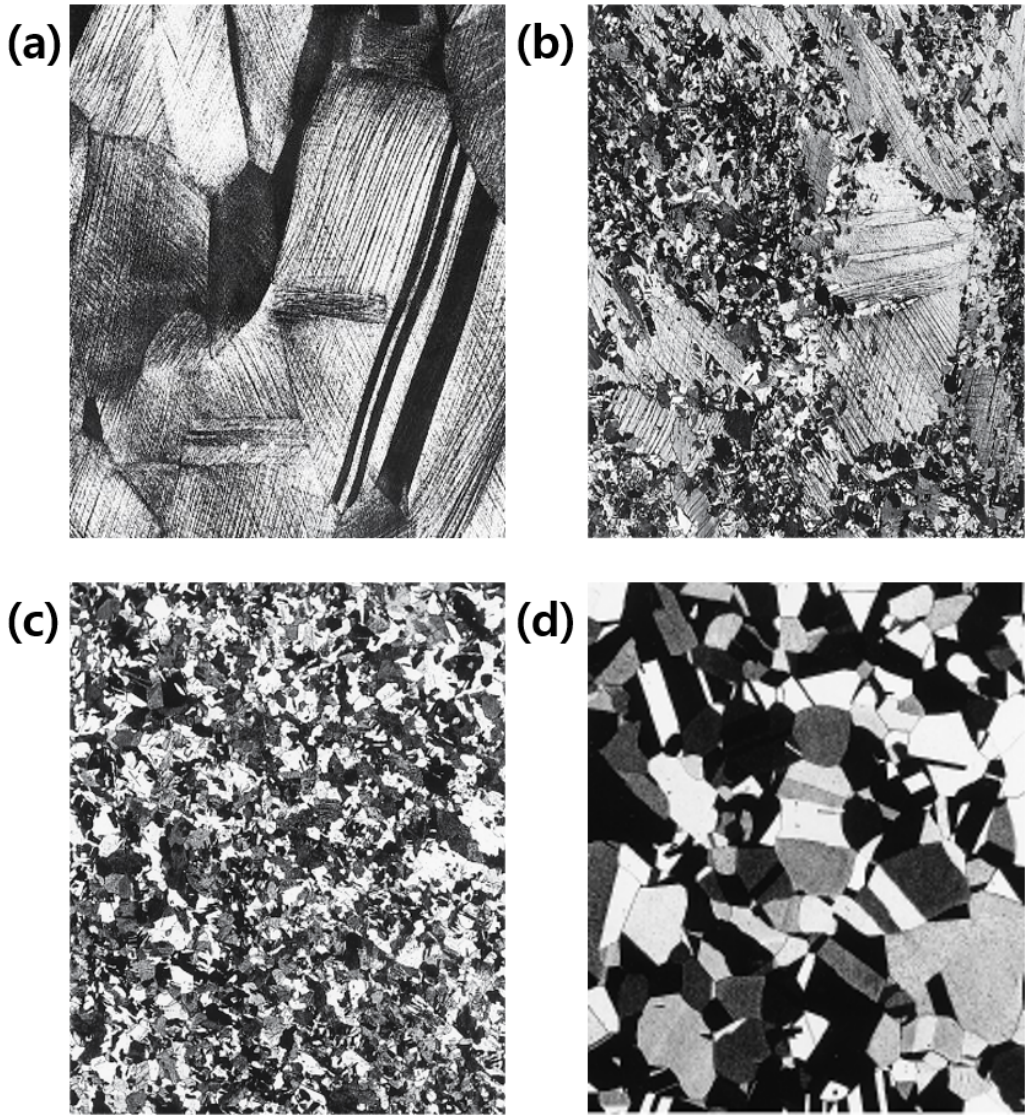


Figure 1.4: 재결정 및 결정립 성장에 따른 결정립 구조의 변화 (a) 냉간 가공 후 결정립 구조, (b) 부분적 재결정, (c) 재결정 완료, (d) 결정립 성장 [27]

1.4 논문 구성

2장에서는 Cu 기판의 대면적/단결정 성장 조건과, 대면적/단결정 hBN 합성 조건을 설계하였고, 3장에서는 실험에 사용된 재료, 장비에 대하여 간단한 설명과 실험 방법을 상세하게 작성하였다. 4장에서는 Cu 기판의 대면적/단결정 실험 결과를 분석하고 평가하였으며 대면적/단결정 hBN의 합성 결과에 대해 기술하였고, 마지막 5장에서 결론을 지어 마무리하였다.

2 EXPERIMENTAL DESIGN

효율적인 실험을 진행하기 위해서 시간, 온도, 가스 조성 및 유량에 따른 실험 조건의 변수를 결정하고 단결정 성장 조건과 hBN의 합성 조건을 설계하였다.

2.1 단결정 Cu 박판의 성장 조건 설계

Cu 박판의 결정 성장에 필요한 온도는 950-1000°C이며, 단결정 Cu 박판을 제작하기 위해서 승온 시간, 열처리 시간, 냉각 시간이 중요하다. 온도와 시간에 따른 결정의 성장과 결정립계, 쌍정의 생성을 비교하였으며, 선행된 실험으로 비교적 낮은 온도(1070°C 이하의 온도)와 짧은 시간에서는 결정의 크기가 작고 쌍정이 많아 설계 조건에서 제외하였고, 용융점 직하의 온도인 1070-1084°C에서 실험을 진행하였다. Table 2.1은 결정립 성장을 위한 최적의 온도를 확인하기 위하여 승온(Heating) 시간과 열처리(Annealing) 시간, 그리고 열처리(Annealing) 온도에 따른 단결정 Cu 박판 성장 조건 설계로 Cu의 녹는점(1085°C) 직하인 1084°C에 도달하였을 때 1분동안 1°C를 감소시켜 1083°C에서 열처리를 하여 최적의 온도 조건을 찾았다. 첫 번째 설계 조건의 결과 최적의 온도를 기준으로 승온 시간, 열처리 시간, 그리고 냉각 속도가 결정의 성장에 어떤 영향을 주는지 비교하기 위하여 Table 2.2와 같은 단결정 Cu 박판 성장 조건을 설계하였다. 그리고 냉각 시간은 따로 설정하지 않고 상온으로 도달하는 1시간 이내를 fast로 표현하였으며, 냉각 시간을 3시간 이상으로 설정하여 온도가 서서히 감소하는 경우를 slow라고 표현하였다. 설계한 조건의 실험은 반복 실험을 통하여 실험의 정확도를 높였다.

Table 2.1: 온도와 시간에 따른 단결정 Cu 박판 성장 조건 설계

Test No.	Experimental Condition			
	Temperature (°C)	Heating (hr)	Annealing (hr)	Cooling rate
1	1070	1	5	fast
2	1070	1	10	fast
3	1070	2	5	fast
4	1070	2	10	fast
5	1070	3	5	fast
6	1070	3	10	fast
7	1075	1	5	fast
8	1075	1	10	fast
9	1075	2	5	fast
11	1075	2	10	fast
12	1075	3	5	fast
13	1075	3	10	fast
14	1080	1	5	fast
15	1080	1	10	fast
16	1080	2	5	fast
17	1080	2	10	fast
18	1080	3	5	fast
19	1080	3	10	fast
20	1084-1083	1	5	fast
21	1084-1083	1	10	fast
22	1084-1083	2	5	fast
23	1084-1083	2	10	fast
24	1084-1083	3	5	fast
25	1084-1083	3	10	fast

Table 2.2: 최적의 온도에서 승온 시간과 열처리 시간에 따른 단결정 Cu 박판 성장 조건 설계

Test No.	Experimental Condition			
	Temperature (°C)	Heating (hr)	Annealing (hr)	Cooling rate
1	1084-1083	1	5	fast
2	1084-1083	1	10	fast
3	1084-1083	5	5	fast
4	1084-1083	5	10	fast
5	1084-1083	8	5	fast
6	1084-1083	8	10	fast
7	1084-1083	9	5	fast
8	1084-1083	9	10	fast
9	1084-1083	10	5	fast
11	1084-1083	10	10	fast
12	1084-1083	1	5	slow
13	1084-1083	1	10	slow
14	1084-1083	5	5	slow
15	1084-1083	5	10	slow
16	1084-1083	8	5	slow
17	1084-1083	8	10	slow
18	1084-1083	9	5	slow
19	1084-1083	9	10	slow
20	1084-1083	10	5	slow
21	1084-1083	10	10	slow

2.2 hBN 합성 조건 설계

대면적, 단결정의 hBN을 합성하기 위해서는 CVD 시간과 압력, 온도, 가스혼합 비율을 고려해야 한다. 승온 1시간, 열처리 10분으로 동일하게 실험을 진행하였으며 붕소의 원료인 Decaborane의 온도는 105°C, MOCVD 합성온도는 1000°C로 일정하게 유지하여 실험을 진행하였다. 기판은 선행된 실험에서 제작한 대면적/단결정 Cu 기판을 사용하였다. 사용된 가스는 H₂는 10sccm, NH₃는 2sccm의 유량을 사용하였으며 Ar의 유량만을 조절하여 Decaborane의 유량을 조절하였으며, CVD 시간과 압력, Ar의 유량 변화를 표로 작성하여 실험을 진행하였다.

Table 2.3은 낮은 압력(440 torr)에서 합성 시간과 Ar의 유량에 따라 hBN 합성 결과를 비교하기 위해 설계하였다. hBN 박막이 성장하는 시간에 있어서 5분 이하와 30분 이상의 CVD 시간은 hBN이 합성되지 않거나 너무 두껍게 합성이 되어 Table 2.4의 설계 조건에서 제외하였다. Table 2.4의 설계에서는 10분에서 20분의 합성 시간(CVD time)을 기준으로 압력을 점차 높여가며 실험을 계획하였으며 실험을 통하여 단결정 hBN을 합성하기에 적합한 시간 15분(CVD time)과 압력(CVD pressure)을 확인하여 Table 2.5에서 Ar의 유량변화로 대면적의 단결정 hBN을 합성하기 위한 조건을 설계하였다.

Table 2.3: 낮은 압력에서 시간에 따른 hBN 합성 조건 설계

Test NO.	Experimental Condition		
	CVD time (min)	Ar flow rate (sccm)	CVD pressure (Torr)
1	5	1	440
2	5	2	440
3	10	1	440
4	10	2	440
5	15	1	440
6	15	2	440
7	20	1	440
8	20	2	440
9	30	1	440
10	30	2	440

Table 2.4: 대기압과 대기압 이상의 압력에서 hBN 합성 조건 설계

Test NO.	Experimental Condition		
	CVD time (min)	Ar flow rate (sccm)	CVD pressure (Torr)
1	10	1	760
2	10	2	760
3	15	1	760
4	15	2	760
5	20	1	760
6	20	2	760
7	10	1	770
8	10	2	770
9	15	1	770
10	15	2	770
11	20	1	770
12	20	2	770

Table 2.5: Ar 유량 조절에 따른 hBN 합성 조건 설계

Test NO.	Experimental Condition		
	CVD time (min)	Ar flow rate (sccm)	CVD pressure (Torr)
1	15	1	770
2	15	2	770
3	15	3	770
4	15	4	770
5	15	5	770

3 EXPERIMENTAL METHODOLOGY

3.1 실험 과정 순서

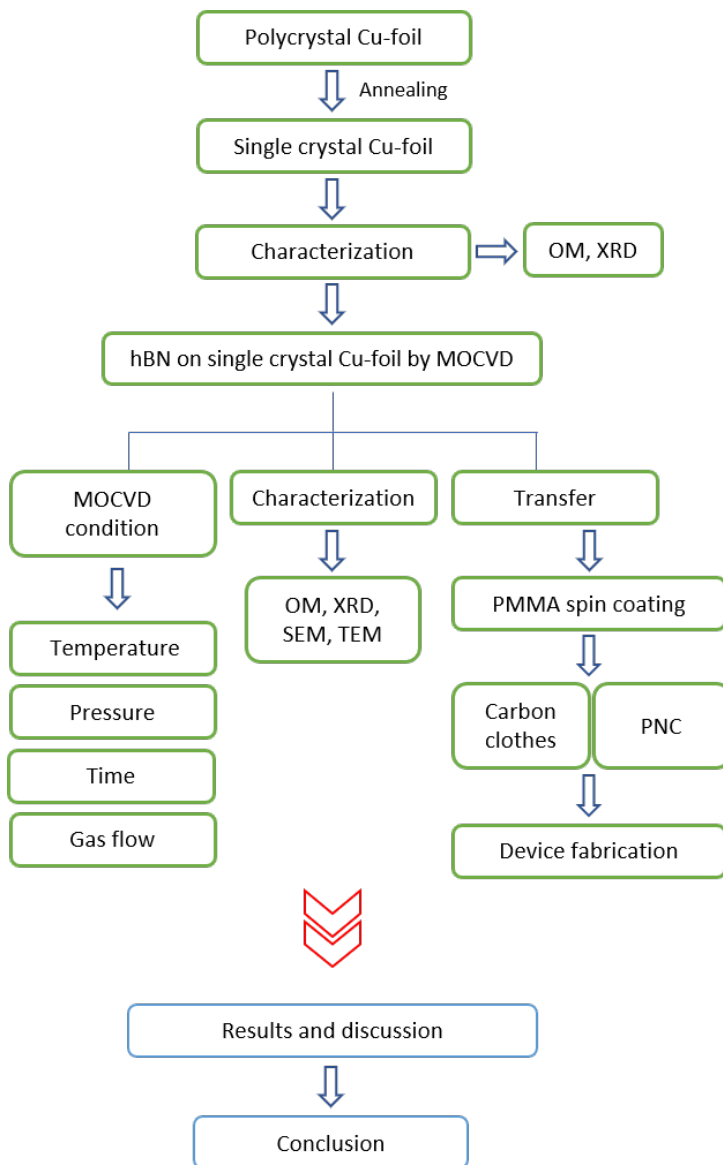


Figure 3.1: 실험 과정 순서도

그림 3.1는 모든 실험과정을 한 눈에 볼 수 있게 정리한 공정 순서도다. 다결정 Cu 박판을 대면적/단결정 Cu 박판으로 성장시킨 뒤 광학현미경으로 결정립의 성장을 관찰하였으며, 결정성 확인을 위하여 XRD 분석을 하였다. 결함이 없는 대면적의 단결정 Cu 박판만을 사용하여 hBN을 합성하였다. 합성된 hBN은 광학현미경을 통해 넓은 면적을 관찰하고, 합성 조건을 변경하여 hBN을 합성한 후 관찰하였다. 최종적으로 균일하게 합성된 대면적/단결정 hBN을 탄소섬유(Carbon clothes)와 세라믹 PNC(Praseodymium nickel cobalt oxide)에 전사(transfer)하여 관찰하고 분석하였다.

3.2 실험 재료와 실험 도구

본 연구에서 사용된 재료와 장비, 실험도구는 다음과 같고 제조사, 순도 등의 정확한 정보는 부록 A와 B에 설명하였다. Mass Flow Controller(MFC)로 가스의 유량을 조절하고, 단위는 sccm(Standard Cubic Centimeter per Minutes)으로 표현하였다.

3.2.1 Cu 단결정 성장 재료와 장비

단결정 성장에 필요한 다결정 Cu 박판은 일반적으로 사용하는 단방향으로 냉간 압연된 Cu 박판이다. 99.5%의 순도를 가졌으며 0.025 mm 두께 × 150 mm 넓이 × 1 m 길이를 엠아이티 코리아로 부터 구매하여 원하는 크기에 맞게 잘라서 사용하였다. 아세톤과 에탄올은 시편의 세척을 위해 사용하였으며 표면의 불순물을 제거하기 위하여 사용된 연마액은 H₃PO₄ (250 ml), H₂O (500 ml), Urea (5 g), Ethanol (250 ml), Propanol (50 ml)을 제조하여 사용하였다. 주문 제작된 열처리 및 CVD용 Quartz Jig의 기술적인 도면은 부록 C에 제시하였다.

그림 3.2는 실온에서 1400°C까지 온도 제어가 가능한 적외선 가열로이며 다결정 Cu를 열처리에 의하여 단결정으로 성장하기 위하여 사용된다. 좌측 하단의 컨트롤러를 이용하여 시간과 온도를 조절할 수 있으며 우측 하단의 버튼과 유량 조절 밸브로 최대 다섯 종류의 가스를 사용할 수 있다. 적외선 가열로 내부의 열전대는 고온에서 수소의 영향으로 취하하여 파손되기 때문에 수소의 영향이 없는 적외선 가열로의 석영관 바깥 중앙에 위치시켜 고정시킨 뒤 온도를 측정하였다. 장비 사용 도중 고정된

열전대가 움직이거나 서로 접촉하게 되면 설정온도를 인식하지 못하기 때문에 항상 주의하며 실험을 진행한다. 적외선 가열로는 적외선과 물의 순환으로 온도를 제어하고, 가열로에 물이 흐르지 않게 되면 장비는 작동을 멈추게 된다. 두개의 Ar 중 하나의 Ar은 적외선 가열로로 직접 연결되어 유량을 조절할 수 있지만 오직 플라싱만을 위해 정확한 유량은 조절하지 않았다. 다른 하나의 Ar과 고순도 수소는 MFC로 유량을 조절할 수 있으며 단결정 성장에서는 Ar을 사용하지 않았다. 다결정 Cu 박판을 Quartz Jig에 고정시킨 뒤 석영관의 중앙에 위치시켰다. 먼저, 불순물에 의하여 설정한 온도에 도달하지 못할수가 있기 때문에 석영관은 실험 전후로 청결하게 닦아야한다.

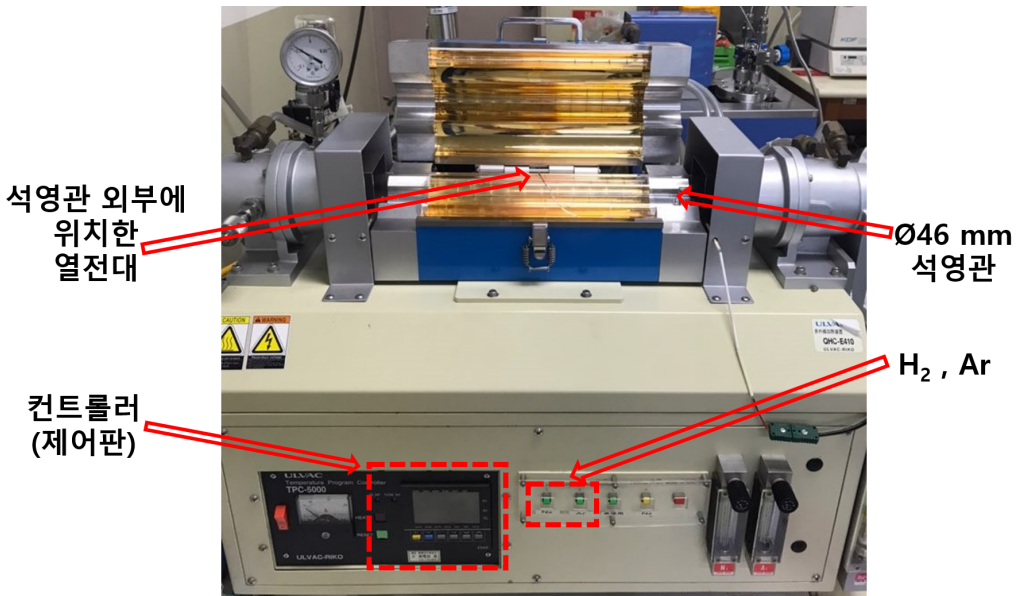


Figure 3.2: 적외선 가열로

3.2.2 hBN 합성 재료와 장비

hBN 합성을 위한 Boron의 전구체로 사용된 Decaborane은 상온에서 고체 상태로 존재하며 녹는점은 97°C이다. 세척에 필요한 아세톤과 아르곤은 단결정 성장에 사용된 것과 동일하다. Decaborane을 이중 비커 안에 넣었으며 저온순환조를 통해 실리콘 오일을 흘려주어 간접적으로 가열하였다. 그림 3.3과 같은 이중 비커를 사용함으로써 오랜 시간이 걸리는 단점이 있지만 가열되어 생기는 증기로 인해 응결되는 것을 쉽게 제거할 수 있으며 Decaborane의 교체가 용이하다. 또한 이중 비커와 CVD 관상로를 연결하는 튜브내에서 Decaborane의 응결로 인하여 주입구가 막히는 문제를 해결하기 위하여 그림 3.3에서와 같이 80°C로 설정한 heating tape로 튜브 전체를 감아 응결되는 것을 방지하였다. 실리콘 오일의 온도는 105°C를 설정하여 Decaborane을 용융시켰다.

그림 3.4는 hBN 합성에 사용된 수평 관상전기로이며, 하단의 컨트롤러로 시간과 온도를 설정할 수 있으며 석영관의 교체가 용이하다. 전기로의 석영관 내부에 대면적/단결정 Cu 시편을 주문 제작된 Quartz Jig를 이용하여 챔버 내에 위치시켰다. 주문 제작된 CVD용 Quartz Jig의 기술적인 도면은 부록 D에 제시하였다. 전기로는 컨트롤러로 시간과 온도를 설정하지만 냉각 속도는 따로 조절할 수 없으며 전기로의 뚜껑을 열지 않으면 온도가 천천히 떨어지게 된다.

MOCVD 합성 시에 빠르게 암모니아와 Decaborane을 활성화해야 하며 정확한 시간이 중요하다. 합성된 대면적/단결정 hBN을 에칭 전사하기 위해 사용된 PMMA(Polymethyl methacrylate)는 아세톤으로 3%의 농도를 맞췄으며 스피코팅 장비를 사용하였다. PMMA는 hBN의 필름이 찢어지거나 불순물로 인한 오염을 방지하기 위해 지지층 역할로 사용하였다. 또한 PMMA를 고르게 펼쳐지게 하기 위해서 오븐을 사용하지 않고 시간을 단축할 수 있는 핫플레이트를 사용하여 baking을 하였다.

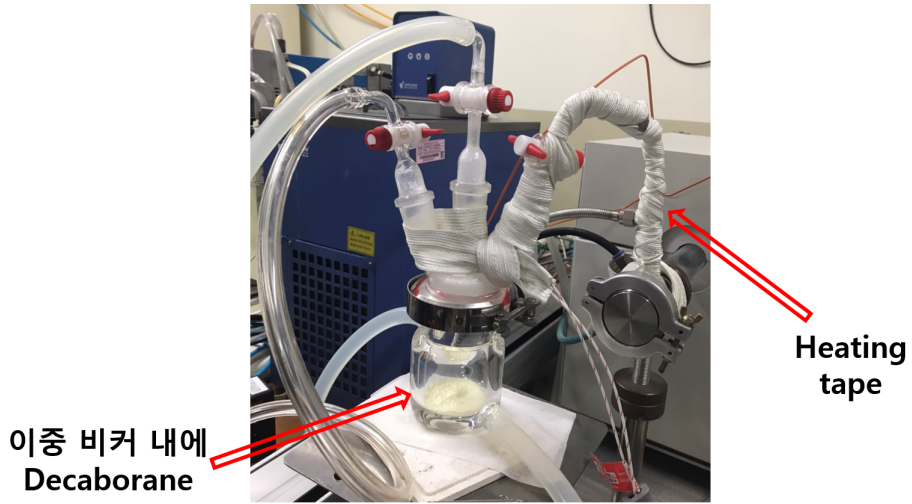


Figure 3.3: Decaborane 가열 이중 비커

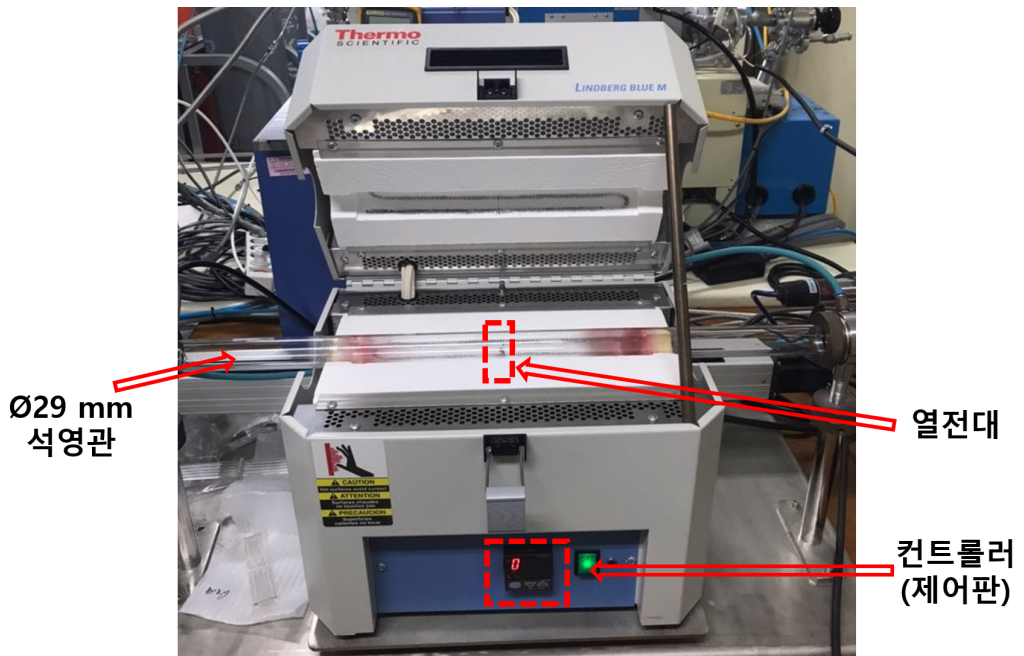


Figure 3.4: hBN 합성에 사용된 수평 관상전기로

3.3 실험 방법

3.3.1 무접촉 열처리를 통한 대면적/단결정 성장 방법

다결정 Cu 박판을 50 × 30 mm로 자른 후 그림 3.5과 같이 Cu 박판을 Quartz Jig에 매달기 위하여 시편이 손상되지 않게 슬라이드 글라스와 자를 이용하여 Cu 박판 시편의 한쪽을 3-5 mm 접어준다. 아세톤, 에탄올과 같은 유기용매를 사용하여 3-5 분정도 초음파세척을 한다. 위에서부터 아래 방향으로 유기용매를 건조한다. 1차 세척을 끝내고 연마액에 1분 30초간 담가 표면 에칭을 한다. 연마액을 사용하여 에칭을 한 이유는 표면의 불순물 제거와 동시에 표면에너지를 낮춰 균일한 결정성장이 될 수 있도록 유도하기 위함이다. 표면을 에칭 시킨 시편을 증류수에 담가 세척한 후 에탄올을 이용하여 5분 추가로 세척하여 남아있는 연마액이 없도록 깨끗이 세척하여 모든 불순물들을 완벽하게 제거한다. 사용할 CVD용 Quartz Jig와 적외선 가열로 내부의 석영관을 에탄올로 2-3회 세척하고 그림 3.5과 같이 다결정 Cu 박판을 CVD용 Quartz Jig에 걸어 석영관의 중앙에 위치시킨다. Cu 박판을 매달아 두는 무접촉 열처리 방법을 사용하는 이유는 계면 접촉으로 인해 발생하는 열 응력 변형이 없어지거나 최소화되기 때문이다 [30]. 석영관 내부를 진공상태로 맞춰준 다음 아르곤을 이용하여 플라싱 3회를 진행하며 플라싱이 끝나면 수소의 유량 10 sccm을 흘려주어 환원 분위기를 만들어 열처리를 한다.

앞서 설계한 Cu 단결정 성장 조건 설계와 같이 조건을 변화시키며 실험을 진행하였으며 최적의 조건에 대해 설명한다. 그림 3.6과 같이 1084°C까지 분당 2.26°C의 온도로 승온하여 8시간 동안 천천히 온도를 올려주어 결정이 천천히 성장하도록 유도하였다. 최대 온도(1084°C)에 도달 후 1분동안 1°C 낮추어 1083°C에서 5시간 열처리를 한다. Cu 결정의 크기(10~15 μm)가 작아 입계의 표면적이 크고, 결과적으로 깃스 자유에너지가 큰 시편을 비교적 높은 온도에서 열처리하여 입자가 성장하고 표면적을 줄임으로써 깃스 자유에너지를 낮추게 된다. 열처리 과정이 끝나면 서서히 냉각시킨다. 실험이 끝난 대면적/단결정 Cu 시편은 상당히 무르고 연하기 때문에 초음파세척을 하지 않으며 준비단계와 마찬가지로 위에서부터 아래로 아세톤을 천천히 흘려주어 세척을 하였으며 시편의 손상이나 변형이 생기지 않도록 주의를 기울여 건조하였다.

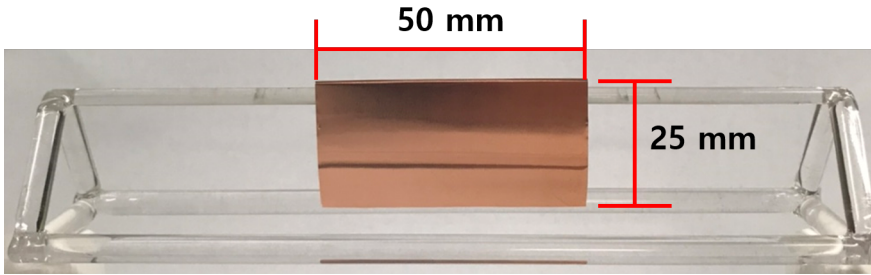


Figure 3.5: Quartz Jig에 매달아 놓은 단결정 Cu 박판

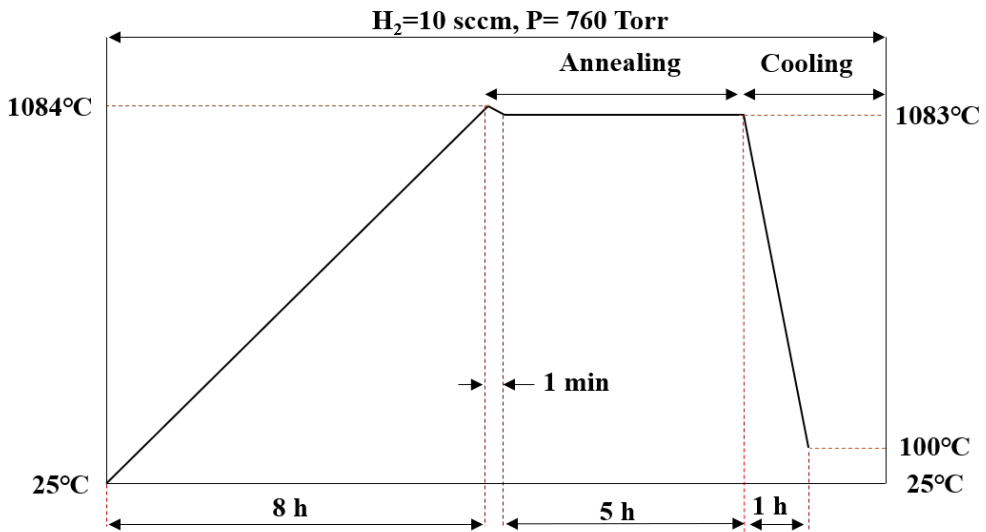


Figure 3.6: 단결정 Cu 박판 제작 최적의 조건

3.3.2 MOCVD 공법을 이용한 대면적/단결정 hBN 합성 실험 방법

합성 메커니즘은 Decaborane($B_{10}H_{14}$)과 암모니아(NH_3)가 $1000^{\circ}C$ 에서 분해되는 것을 식 3.1과 3.2으로 표현하였으며 그림 3.7는 MOCVD 시스템을 도식적으로 보여 준다.



MOCVD 공정에서 $1000^{\circ}C$ 에서 분해된 Decaborane과 암모니아를 각각 B와 N 소스로 사용하며 B와 N은 기판의 표면으로 확산하고 결합하여 핵 생성 후 성장하게된다 [31].

대면적/단결정 hBN을 합성하기 위한 시편의 준비는 대면적/단결정 Cu 박판을 $20 \times 30 \text{ mm}$ 로 자른 후 그림 3.8과 같이 단결정 Cu 박판을 Quartz Jig에 매달기 위하여 슬라이드 글라스와 자를 이용하여 단결정 Cu 박판 시편의 한쪽을 5-10 mm를 접어준다. 단결정 Cu 박판 제작 방법인 무접촉 열처리 방식과 동일하게 그림 3.8과 같이 주문 제작된 CVD용 Quartz Jig에 대면적/단결정 Cu 박판을 걸어 석영관의 중앙에 위치하고 진공상태로 만들어 준다. 플러싱을 3회 진행하며 Decaborane이 들어있는 이중 비커 또한 플러싱을 한다. 여기서 Decaborane 챔버는 Ar으로 대기압보다 조금 높은 770 torr로 기압을 유지시켰다. 다음으로 유량 10 sccm의 H_2 를 CVD 석영관으로 흘려보내주면서 전기로를 가열한다. 그림 3.9과 같이 온도가 $500^{\circ}C$ 에 달하는 동안 CVD 석영관 내부의 압력을 330 torr로 유지하고, $500^{\circ}C$ 이상의 온도가 되었을 때 다시 압력을 770 torr로 조절한다. $1000^{\circ}C$ 에 도달하면 10분간의 열처리 시작과 동시에 $80^{\circ}C$ 의 heating tape를 작동시켰다. 10분간의 열처리(Annealing) 후, 15분 동안 암모니아 2 sccm을 CVD 석영관으로 직접 주입하고 가열된 이중 비커 내의 액상의 Decaborane은 Ar 2 sccm의 유량과 함께 CVD 석영관으로 주입이 됨으로써 MOCVD를 하였다. 기압이 높은 곳에서 낮은 곳으로 흐르기 때문에 Decaborane이 담긴 이중 비커의 기압을 높여 실험을 진행하였으며 이중 비커를 가열하는 실리콘 오일의 온도는 $105^{\circ}C$ 로 설정을 하여

Decaborane이 녹는점(99.6°C)보다 높은 온도에서 실험을 진행하였다. 실험이 끝나면 온도가 서서히 떨어지도록 전기로의 뚜껑을 열지않고 충분한 시간 후 상온이 되었을 때 시편을 꺼냈다. 그 이유는 Cu 기판과 hBN의 열팽창계수 차이로 인하여 급냉시에 기판으로부터 hBN이 분리되는 것을 방지하기 위함이다.

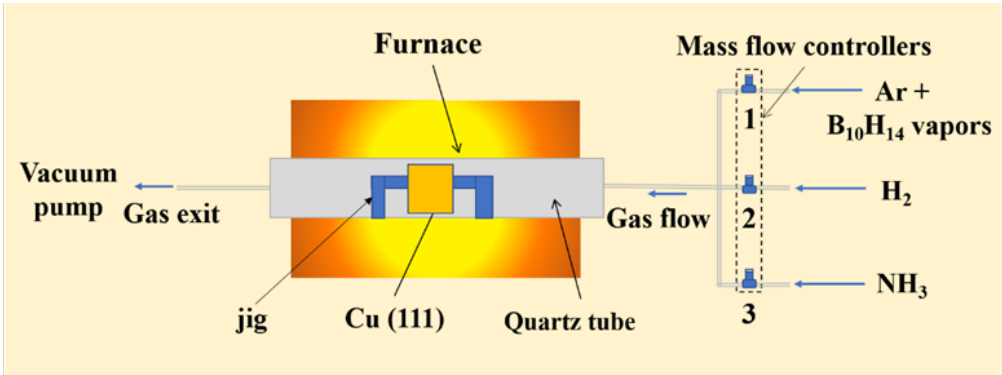


Figure 3.7: MOCVD 공정도

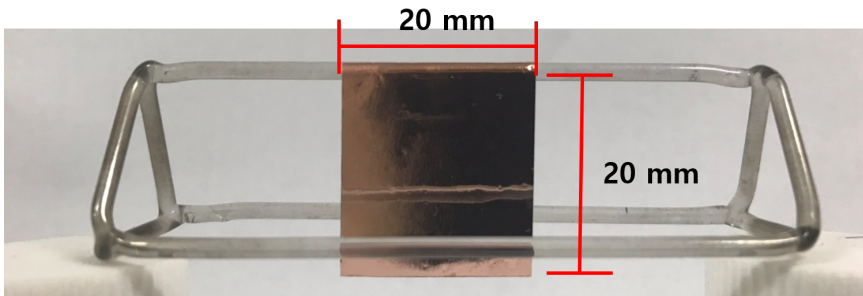


Figure 3.8: Quartz Jig에 매달아 놓은 대면적/단결정 Cu 박판

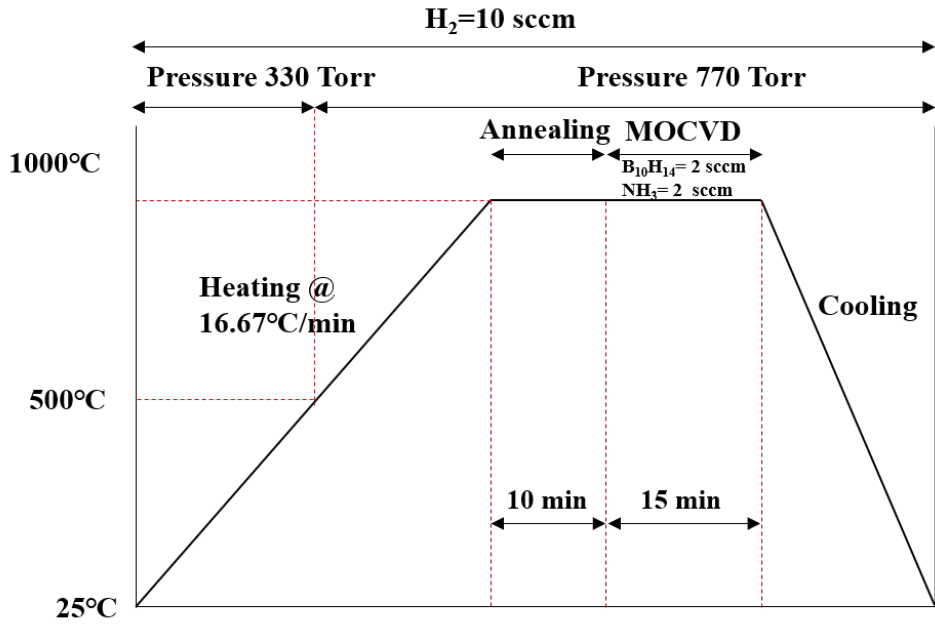


Figure 3.9: hBN 합성 최적의 조건

3.3.3 대면적/단결정 hBN 전사(Transfer) 방법

합성된 hBN은 원하는 기판에 옮기기 위한 PMMA 코팅 후 에칭 과정이 필요하다. 대략적인 전사 방법은 그림 3.10과 같다. 단결정 Cu 기판에 합성된 hBN을 3 x 3 cm의 크기의 슬라이드 글라스 위에 올리고 Cu 기판의 가장자리를 실리콘 테이프로 붙여 고정시킨다. PMMA (3%) + 아세톤 용액을 1회용 파이펫(pipette)를 이용하여 hBN 위에 2~3방울 떨어뜨린 후 3000 RPM으로 110초간 스핀코팅(Spin coating)을 하였다. 스핀코팅이 끝난 PMMA + hBN + Cu 박판은 150°C에서 30초간 가열하는 과정을 거쳐 PMMA가 고르게 퍼지고 hBN과 충분히 고착하게 된다. 위의 PMMA 코팅된 hBN + Cu 박판은 에천트(0.5 M FeCl₃과 2 M HCl 용액)에 띄워 놓는다. 에천트의 농도에 따라 시간의 차이가 있지만 단결정 Cu 기판이 녹아 없어지려면 최소 3시간 이상의 시간이 걸린다. 단결정 Cu 기판이 완전히 없어지면 PMMA와 hBN만 남게 되어 track-etch polymer 필터를 이용하여 증류수에 옮기는 과정을 거쳐 2~3회 세척한다. 지금까지의 과정으로 얻어진 PMMA + hBN을 기판에 올리는 과정은 다음과 같다. 증류수에 떠있는 PMMA + hBN을 원하는 기판 위에 올려 충분히 건조시킨 다음 아세톤을 60°C의 온도로 가열하여 생성된 증기로 PMMA를 녹여내면 그림 3.10에서와 같이 최종적으로 기판 위에 hBN 필름만 남게 된다.

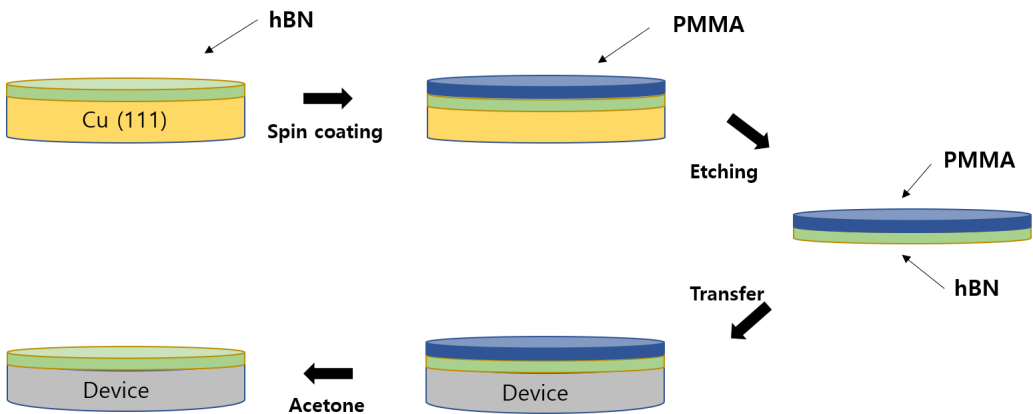


Figure 3.10: hBN 전사 과정

3.4 분석 기술

본 연구에서 특성 평가와 분석을 위하여 사용된 장비의 기본 원리를 설명한다.

3.4.1 광학현미경(Optical Microscopy: OM)

광학현미경(OM)은 기본 구조는 대물렌즈와 접안렌즈로 되어있으며, 사람의 눈으로 보기 어려운 대상을 관찰하기 위한 광학 실험 기구이다. 초점거리가 짧은 대물렌즈에서 확대된 실상을 접안렌즈로 다시 확대하는 것이 광학 현미경의 원리이다. 현미경의 배율은 대물렌즈 배율과 접안렌즈 배율의 곱으로 계산하며 최대 1000배율까지 관찰할 수 있다. 광학현미경으로 다결정 Cu 박판과 단결정 Cu 박판의 결정립과 결정립계를 넓은 면적으로 관찰하였으며 기판과 필터 위에 전사과정을 거친 hBN 필름을 관찰하였다.

3.4.2 X-선 회절(X-ray diffraction: XRD)

X-선 회절(XRD)은 일반적으로 재료의 결정 구조와 단위 결정의 크기를 조사하는데 사용되는 비파괴 기법이다. 박막, 분말, 벌크 등 모든 종류의 샘플에 가장 유용하며 결정성, 격자 상수, 상의 특성, 불순물, 결정 크기 등에 대한 다양한 정보를 얻을 수 있다 [32]. 결정면과 X-선 산란은 회절각(θ)과 X-선 파장(λ), 결정면의 면간 거리(d) 사이의 관계를 제공하는 브래그의 법칙에 따라 결정된다. 브래그 법칙에 의해 $2d\sin\theta = n\lambda$ 식을 유도할 수 있다. 또한, 회절 피크의 확장은 결정격자, 결정립 크기와 관련이 있을 뿐만 아니라 원자의 변위를 통해 생성된 결함과 관련이 있다. 대면적/단결정 Cu 박판을 제작한 뒤 단결정의 결정 방향과 결함을 확인하기 위해 XRD 분석을 하였다.

3.4.3 주사전자현미경(Scanning Electron Microscopy: SEM)

주사전자현미경(SEM)은 물질의 표면, 미세 구조 분석 및 원소 분석 등에 사용되는 전자 현미경이다. 재료를 고에너지 전자로 조사하여 재료의 표면에 충돌하면서 상호작용을 통해 재료로부터 나오는 X-선/전자를 검출한다. 특정 X-선을 분석하여 형태,

결정립의 방향 및 결정학적 정보 등을 알 수 있으며, 주사전자현미경은 1 nm의 공간 분해능과 고품질의 시각적 이미지를 얻을 수 있는 장비이다 [33, 34]. 그러나 재료 내부는 관찰할 수 없고 표면의 형상 관찰에 사용되며 [35] 또한, 관찰할 시편은 전기전도성이 있어야 하고 전기전도성이 없는 경우 Cu, Pt, Au, Cr 등의 금속 박막으로 코팅해야 한다. 본 연구에서 hBN은 전기 전도성이 없는 2차원 소재이기 때문에 기판 위에 hBN을 전사한 후 Pt 코팅을 하였다.

3.4.4 투과전자현미경(Transmission Electron Microscopy: TEM)

투과전자현미경(TEM)은 우수한 공간 분해능으로 재료 내부의 미세 구조적 특성을 조사하는 현미경이다. 결정 구조, 결정도, 결합 및 형태 등에 대한 정보를 얻을 수 있으며 나노 입자의 모양과 크기에 대해 알 수 있다. 고에너지(200keV) 전자빔이 대물렌즈에 조사되어 반전되고 확대된 전자빔이 투사된다. 회절 패턴의 경우 대물렌즈의 빔은 일반적으로 대물렌즈의 후면 초점 평면에 있는 한 지점에 초점을 맞추게 된다. 전송된 전자는 재료와 상호작용하여 내부 구조를 알 수 있으며, 이미지로부터 격자간격을 알 수 있다. hBN을 TEM grid에 전사하여 광주 기초과학지원연구센터에서 관찰하였다.

4 RESULTS AND DISCUSSIONS

4.1 대면적/단결정 Cu 기판 성장 결과

4.1.1 광학현미경 관찰

열처리 과정에서 결정립의 크기가 작으면 표면적이 커져 열역학적으로 불안정하여 표면적을 줄임으로써 열역학적으로 안정한 방향으로 반응이 진행하게 된다. 따라서 큰 입자는 더욱 커지게 되고 작은 입자는 소멸한다. 결정립의 성장 속도는 각기 다르며 비정상적인 성장을 하기도 한다. 그림 4.1은 다결정 Cu 박판의 열처리 전 미세조직 사진으로 평균 결정립의 크기는 10~15 μm 사이즈를 갖는다.

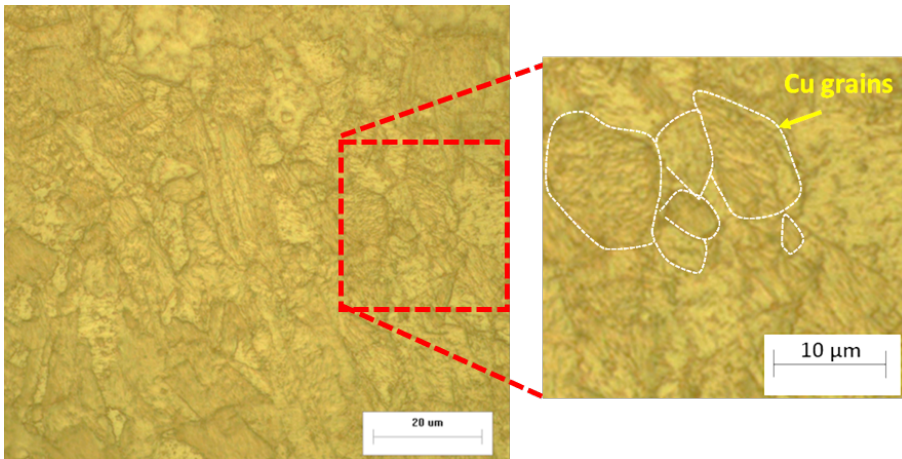


Figure 4.1: 다결정 Cu 박판의 미세조직 사진

Table 2.1의 설계한 조건에 따른 실험 결과 승온 시간과 열처리 시간이 증가함에 따라 시편의 중간 부분의 넓은 면적은 결정립이 성장하여 단결정화 되었지만 Cu 박판과 Jig의 접촉면, 가장자리 부분은 다결정 상태로 결정립계와 쌍정과 같은 미세 결함이 존재함을 확인하였다. 또한 1070°C보다 1084°C에서 1분동안 1°C 낮춰 1083°C에서 열처리 한 조건인 1084-1083°C 온도에서 비교적 더 넓은 면적의 단결정 Cu의 성장을 확인하였다.

그림 4.2는 1시간의 동일한 승온시간에서 열처리 시간만을 점차 늘려가며 결정이 성장하지 못하였거나 결함이 있는 부분을 관찰하여 생성된 미세 결함을 비교하였다.

15시간과 20시간의 열처리 시간은 설계하지 않았지만 열처리 시간이 길어짐에 따라 결정립의 성장을 비교하기 위하여 추가 실험을 진행하였다. 그림 4.2의 (a)는 5시간의 열처리를 하였을 때 결정립의 성장이 작고, 결정립에 형성된 많은 쌍정을 확인할 수 있고, (b)는 10시간 열처리가 끝난 시편이며 5시간의 열처리보다 상당한 결정립의 성장을 확인할 수 있지만, 냉간 압연 방향과 일정한 각도의 방향을 가지는 새로운 쌍정이 생성된 것을 볼 수 있다. (c)는 15시간의 열처리가 끝난 시편으로 시간이 지남에 따라 쌍정의 크기도 성장하는 것을 볼 수 있다. 이는 장시간의 열처리로 결정의 성장과정에서 새롭게 생성된 쌍정으로 인하여 축적된 에너지를 낮추기 위하여 쌍정이 서로 병합하고, 주위의 결정과 정합, 반정합 특성을 갖는 커다란 결정으로 성장하면서 소재 내의 계면 에너지를 감소하기 위한 것으로 보인다. (d)는 20시간의 열처리가 끝난 시편으로 큰 면적의 쌍정은 확인할 수 없으나, 결정립이 완전히 성장하지 않은 것을 확인할 수 있다. 따라서 열처리 시간이 길어짐에 따라 단결정이 완전히 성장하는 것은 아니며 큰 면적의 쌍정이 생성되지만 없어지기도 하는 것을 알 수 있었다.

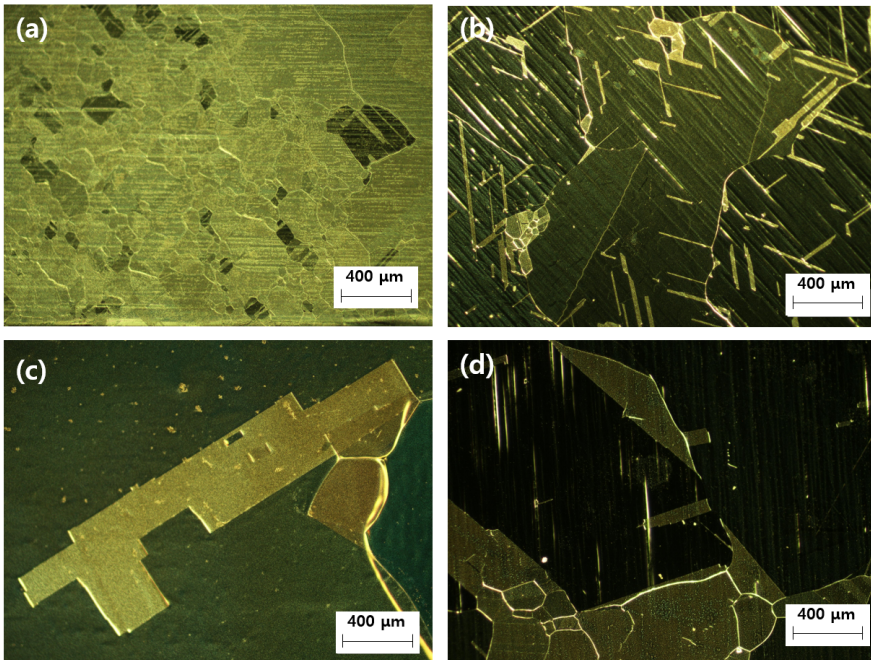


Figure 4.2: 동일한 1시간 승온으로 열처리 시간의 경과에 따라 성장한 결정립과 생성된 결함의 미세조직 사진; (a) 5시간 열처리, (b) 10시간 열처리, (c) 15시간 열처리, (d) 20시간 열처리

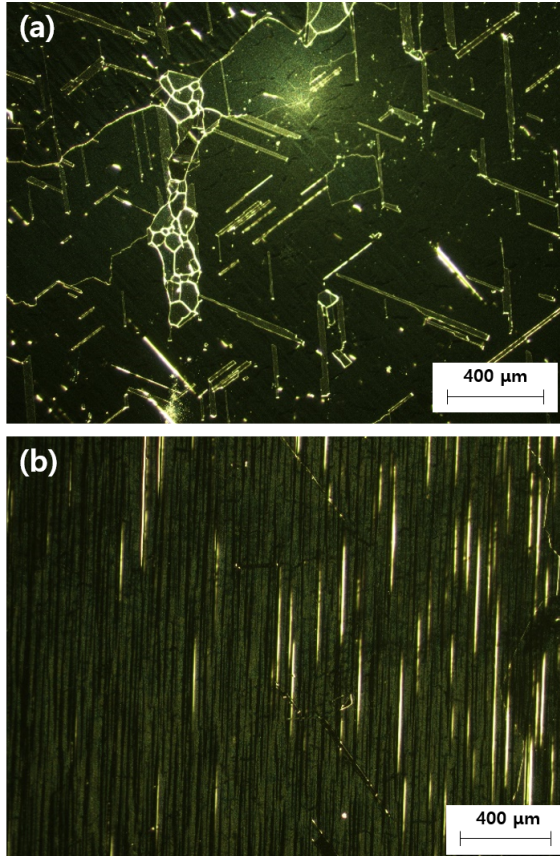


Figure 4.3: 승온 시간에 따른 미세조직 사진; (a) 승온 1시간-열처리 10시간, (b) 승온 10시간-열처리 10시간

Table 2.2에서 설계했던 용융점 직하의 온도인 1084-1083°C에서 승온 시간에 따른 시편의 미세조직을 비교하였다. 그림 4.3의 (a)는 승온 1시간-열처리 10시간 시편의 미세조직 사진이며, (b)는 승온 10시간-열처리 10시간 시편 미세조직 사진이다. 실험 결과 냉각 속도는 결정의 성장에 큰 영향을 미치지 않았으며 온도가 서서히 높아짐에 따라 결정의 성장과 결합에 많은 영향을 주는 것을 알 수 있었다. (a)는 1시간의 승온과 10시간의 열처리를 하였지만 결정립이 넓은 면적으로 성장하지 않았으며 회복, 재결정화의 시간이 충분하지 않은 짧은 승온 시간으로 인해 다수의 쌍정이 생성된 것을 확인할 수 있다. (b)는 10시간의 승온과 10시간의 열처리로 쌍정이 거의 없는 단결정

으로 성장하였지만 Cu의 증발량이 많아 표면이 거칠어 균일한 hBN을 합성에 필요한 기판으로는 부적합하다는 것을 확인하였다. 따라서 충분한 승온 시간의 필요성과 10시간 이내의 열처리 시간이 필요성을 확인하였다. 반복 실험을 통해 설계 조건에서 총 13시간(승온 8시간, 열처리 5시간)이 Cu의 증발을 최소화하고 대면적의 단결정 Cu를 성장시킬 수 있는 최적의 조건임을 확인하였다.

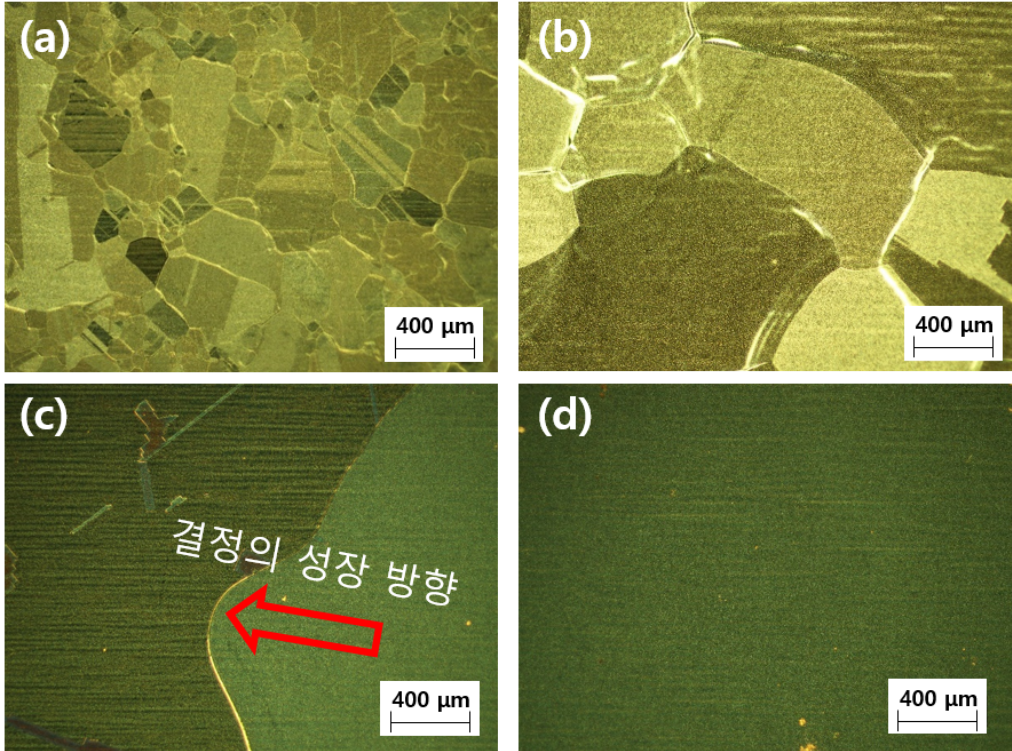


Figure 4.4: (a) 승온 3시간, (b) 승온 6시간, (c) 승온 8시간과 열처리 2시간, (d) 승온 8시간과 열처리 5시간

그림 4.4는 최적의 조건(승온 8시간, 열처리 5시간)에서 시간이 지남에 따라 결정이 점차 성장하는 과정을 보여준다. 50배율로 넓은 면적을 관찰하였으며 (a)는 승온 3시간이 지난 결과로 여전히 많은 결정립이 존재하는 것을 보이고 (b)는 6시간의 승온 시간으로 점차 결정립이 조대화하여 성장한 것을 볼 수 있다. (c)와 (d)는 승온 8시간 후 바로 1분간 1°C 낮춰 1083°C에서 2시간 열처리와 5시간의 열처리를 끝낸 사진이

다. (c)에 표시한 부분은 결정립의 성장 방향을 보여주며 (d)는 승온 8시간과 열처리 5시간을 통해 대면적/단결정으로 성장한 Cu의 미세조직 사진이다.

결과적으로 다결정 Cu 박판을 이용하여 최적의 조건(용융점 직하의 온도인 1084-1083°C에서 승온 8시간과 열처리 5시간)에서 실험을 하였을 때 Cu의 증발량이 적고 결함이 거의 없으며 대면적으로 성장한 단결정 Cu 박판을 제작할 수 있었다. 그림 4.5은 대면적/단결정 Cu 박판을 50 배율로 관찰한 것으로 (a)는 Bright field로 관찰하였으며 (b)는 Dark field로 관찰한 사진이다. 반복 실험을 통해 시편에 불순물이 없게 되면 동일한 결과를 나타내는 것을 확인하였고, hBN의 합성 기판으로 사용하기에 적합하다고 판단하였다.

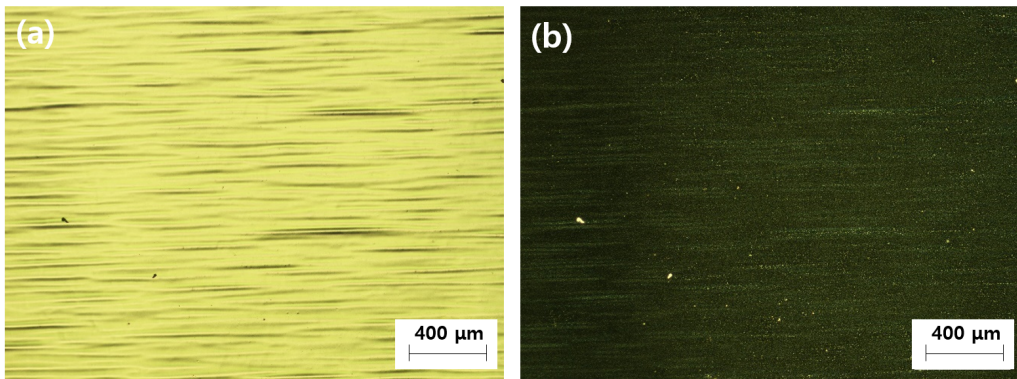


Figure 4.5: 단결정 Cu 미세구조 사진; (a) BF, (b) DF

4.1.2 X-선 회절 분석

다결정 Cu 박판과 단결정 Cu 박판의 XRD 분석 결과를 비교하였다. 그림 4.6의 (a)는 Cu의 면심 입방 구조를 나타내는 다결정 Cu 박판의 XRD 패턴을 보여준다. 각 피크에 해당하는 회절면은 그림 (a)에 표시되어 있다. 그림 (b)는 무접촉 어닐링 방법으로 제조된 단결정 Cu 박판의 (111)과 (222) 회절면에서 브래그 반사를 통한 결정학적 방향을 보여주는 것으로 다결정 Cu 박판을 무접촉 어닐링하여 단결정 Cu 박판으로 성장된 것을 확인할 수 있었다.

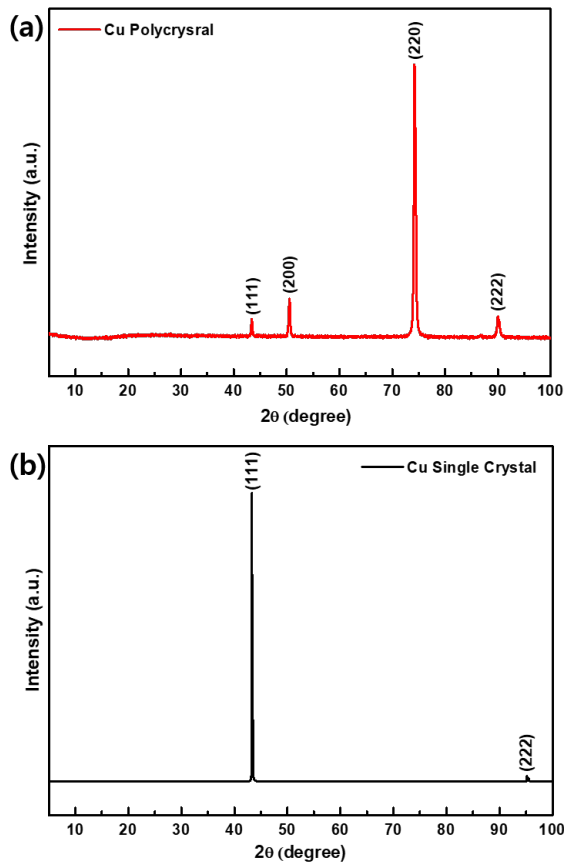


Figure 4.6: XRD 분석 결과; (a) 다결정 Cu 박판, (b) 단결정 Cu 박판

4.2 2D-hBN 합성 결과

광학현미경의 Bright Field(BF)와 Dark Field(DF)로 대면적/단결정 Cu 박판에 hBN 박막의 성장을 확인하였다. BF에서는 대면적/단결정 Cu의 결정립의 크기와 쌍정과 같은 결함은 관찰할 수 있었지만, 높은 투과율 때문에 hBN의 형성 유무는 확인할 수가 없었다. 하지만 DF에서 이미지의 명암과 색상의 대비 조절에 따라 확연한 hBN의 형성을 확인할 수 있었다 [38]. 따라서 Table 2.3과 Table 2.4, Table 2.5에서 설계한 내용의 실험 결과는 광학현미경의 DF로 관찰하여 hBN 합성 결과를 조사하였다. Table 2.3의 설계 조건으로부터 5분 이하의 합성 시간은 hBN이 거의 성장하지 않은 것을 확인하였으며, 30분 이상의 합성 시간은 육안으로도 확인할 수 있을 정도의 두꺼운 hBN이 형성된 것을 확인하였다. 따라서 5분 이하와 30분 이상의 합성 시간은 적합하지 않은 조건임을 확인하였고, 10-20분은 낮은 압력(440 torr)에서 비슷한 합성 결과를 보이는 것을 확인하였다.

Table 2.3 실험 설계 조건의 결과를 통해 10-20분의 합성 시간을 기반으로 대기압 조건을 변수로 실험을 진행하였다. 그 결과, 대기압(760 torr) 또는 대기압 이상(770 torr)의 압력으로 설계한 Table 2.4로부터 10 torr의 압력 차이는 대면적/단결정 Cu 박판에 hBN 형성은 큰 차이점을 발견할 수 없었다. 하지만, 대기압의 압력보다 대기압 이상의 압력에서 가스가 역류하는 것을 방지할 수 있는 장점을 가지고 있기 때문에 770 torr의 압력으로 설계한 Table 2.5 조건이 적합하다고 판단하였으며, 마지막으로 10-20분의 합성 시간과 770 torr 압력을 가한 상태에서 Ar의 유량 조절에 따른 hBN의 성장 결과를 비교하였다. 그 결과, Ar의 유량 조건을 4~5 sccm로 하였을 때 보다 1~3 sccm 설정하였을 경우 대면적/단결정 Cu 박판 표면에 대면적의 단결정 hBN이 합성된 것을 확인하였다.

4.2.1 광학현미경 관찰

그림 4.7의 (a), (b)는 결정립계 또는 쌍정과 같은 미세 결함이 많은 단결정 Cu 박판 위에 hBN을 합성하여 시편의 중심부를 50 배율과 100 배율로 관찰한 사진이다. 실험이 끝난 시편을 진공관 챔버 내에서 급냉하였을 때 Cu 박판과 hBN의 열팽창계수의 차이로 인하여 Cu 기판으로부터 분리된 hBN을 확인할 수 있었다. 시편 표면의 어두운 면에 해당하는 부분은 미세 결함으로 인해 hBN이 합성되지 않은 것으로 판단된다. 그림 (a)에 표시된 부분은 넓은 면적에 분포 되어있는 미세 결함들을 관찰할 수 있고, (b)는 100 배율로 관찰한 사진이다. hBN이 성장하지 않은 부분들은 아직까지 정확한 원인을 알 수 없으나, 아마도 방향이 다른 Cu 결정립과 쌍정 때문으로 추측된다. 결과적으로 Cu 박판에 미세한 결함들이 존재하면 hBN 합성에 많은 영향을 주어 균일한 대면적/단결정 hBN이 합성되지 않는 것을 확인할 수 있다.

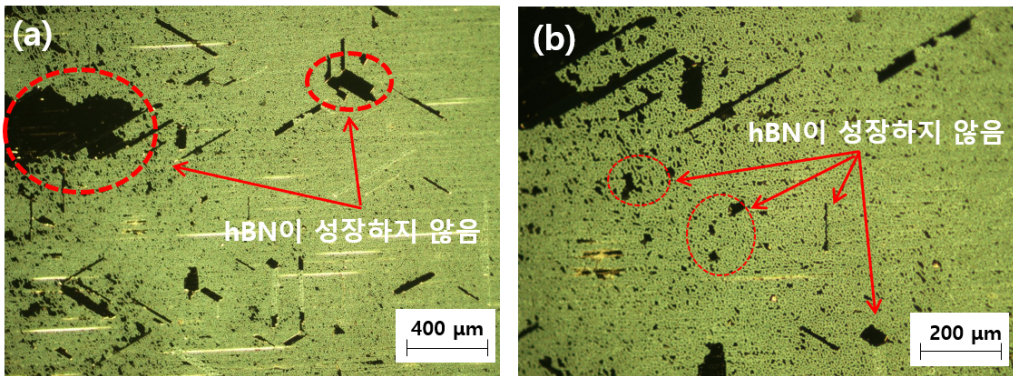


Figure 4.7: 결함이 많은 단결정 Cu 박판위에 성장한 hBN 사진; (a) 50배율, (b) 100 배율

그림 4.8은 Table 2.4의 설계 조건 중 770 torr로 10, 15, 20분의 합성 시간에 따라 PMMA 코팅된 hBN 박막을 실리콘 테이프 위에 전사한 후, PMMA를 제거하고 건조한 다음 현미경으로 관찰하였다. 표시된 구간은 실리콘 테이프와 단결정 Cu 기판의 경계면으로 Cu 기판의 크기와 동일하게 합성되었으며, 하얗게 보이는 많은 hBN의 주름들로 인해 넓은 면적의 hBN과 가장자리 부분을 비교하여 관찰할 수 있다. 실리콘 테이프에 전사된 hBN의 경우 평탄하지 않은 테이프 때문에 hBN 박막의 주름이 형성되었으며, 이로 인하여 광학현미경으로도 hBN 박막을 쉽게 관찰할 수 있었다. 그림 (a)는 10분 동안 합성한 결과로 hBN이 균일하게 합성되지 않고 부분적으로 형성된 것을 알 수 있었으며, 가장자리 부분은 hBN이 거의 합성되지 않은 것을 확인할 수 있다. (b)는 15분 동안 합성하였으며 10분과 20분의 합성시간에 비교하여 단결정 Cu 박판위에 hBN이 상대적으로 균일하게 합성된 것을 확인할 수 있다. (c)는 20분의 합성 결과로 10, 15분의 합성 시간과 비교하였을 때 hBN이 두껍게 합성된 것을 확인할 수 있다. 따라서 770 torr의 압력에서 15분의 합성 시간이 최적의 합성 시간인 것으로 판단하였다.

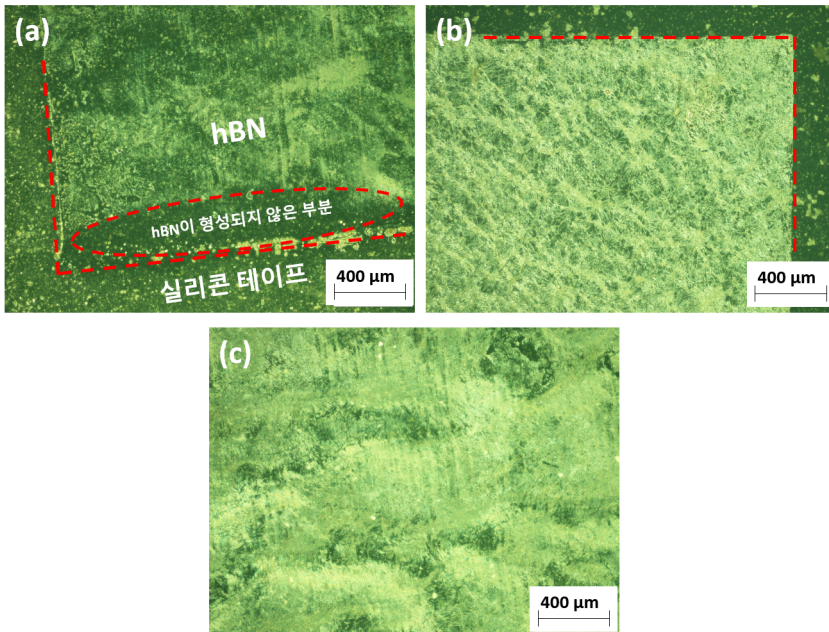


Figure 4.8: 실리콘 테이프 위에 전사한 합성 시간에 따른 hBN 광학현미경 사진; (a) 10분 합성, (b) 15분 합성, (c) 20분 합성

그림 4.9는 Table 2.5의 합성 조건 설계의 결과로 Ar의 유량 변화에 따른 단결정 Cu 박판 위에 합성된 hBN의 사진이다. 압력 770 torr와 합성 시간 15분의 동일한 조건으로 Ar의 유량만을 달리하여 합성하였다. Ar 1~3 sccm으로 합성하였을 때 그림 (a)와 같이 단결정 Cu 기판과 큰 차이를 관찰할 수 없었으나, 하지만 에칭 전사하였을 경우, 그림 4.8의 (b)와 같이 유사한 결과를 나타내었다. Ar 4, 5 sccm의 결과는 Ar 유량의 속도가 빨라 그림 (b)와 같이 Decaborane의 작은 입자들이 표면에 증착되었고, 770 torr의 압력에서 20분 합성한 결과인 그림 4.8 (c)와 유사하게 hBN이 불균일하고 두껍게 합성된 것을 확인하였다. 10회 이상의 반복 실험을 통하여 Ar 1~3 sccm이었을 경우 hBN 합성에 가장 적합한 유량을 확인하였으며 Ar의 평균 유량인 2 sccm이 적합한 것으로 판단하였다.

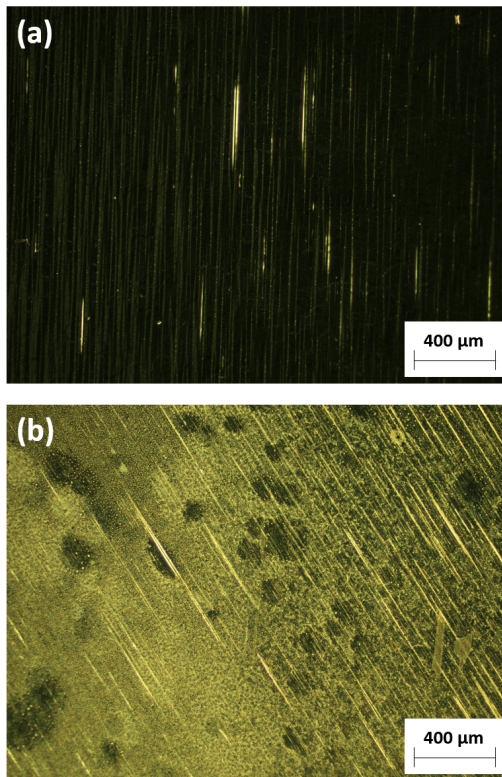


Figure 4.9: 단결정 Cu 기판 위에 Ar 유량의 변화에 따른 hBN 합성 결과 사진; (a) Ar 2 sccm, (b) Ar 5 sccm

그림 4.10은 770 torr의 압력, 15분 합성 시간, Ar 2 sccm의 조건으로 대면적/단결정 Cu 박판 위에 hBN을 합성한 후, 실리콘 테이프 위에 에칭 전사 과정을 거친 hBN 광학현미경 사진이다. Cu 기판의 전체에 걸쳐 hBN이 합성되었으며 PMMA 스핀 코팅과 전사 과정을 통하여 균일하게 성장한 hBN 박막을 확인할 수 있었다. 그림 (a)는 50 배율로 hBN의 넓은 면을 관찰한 것이며 (b)는 200 배율, (c)는 500 배율의 사진으로 hBN의 주름을 명확하게 보여주고 있다. 이는 표면이 균일하지 못한 실리콘 테이프 위에 전사하였기 때문이라고 판단된다. 하지만 연결된 주름이 끊어진 부분이 없는 것을 통해 hBN이 대면적으로 균일하게 합성된 것을 알 수 있다. 따라서 대면적/단결정 Cu 기판을 사용하였을 때, 균일한 대면적, 단결정의 hBN 박막을 합성할 수 있음을 확인할 수 있었다.

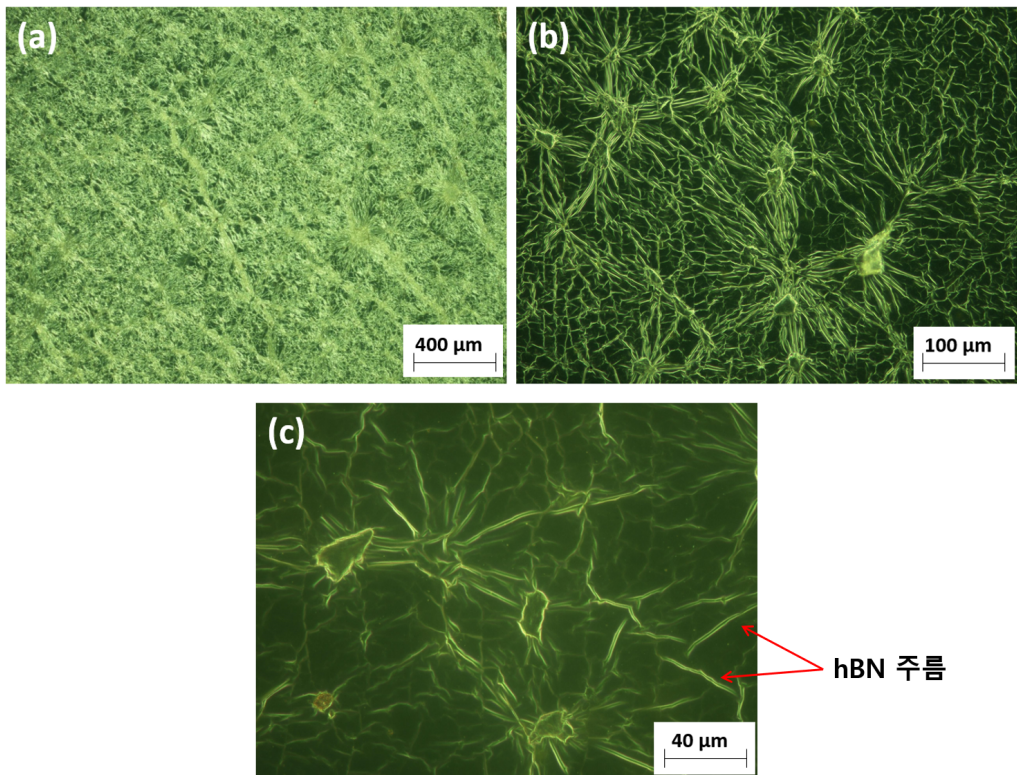


Figure 4.10: 실리콘 테이프에 전사한 최적의 조건에서 합성한 hBN 광학현미경 사진; (a) 50 배율, (b) 200 배율, (c) 500 배율

4.2.2 주사전자현미경 관찰

대면적의 단결정 hBN 제작의 최종적인 목표는 수소 분리를 위한 소자를 제작하기 위한 것으로 이를 위한 초보적인 실험으로 세라믹 PNC(Praseodymium nickel cobalt oxide) 기판 위에 hBN을 전사하여 주사전자현미경 관찰을 하였다. 그림 4.11의 (a)는 매우 높은 투과도를 가진 hBN이 연속적으로 균일하게 PNC 기판위에 올라간 것을 확인할 수 있다. 그림 (b)의 표시한 곳은 (a)를 확대한 사진이며 표시한 곳은 전사 과정 중 hBN이 끊어지고, 단층의 hBN이 전사하는 동안 매끄럽지 못한 기판의 작은 입자 때문에 hBN이 겹쳐져 주름이 형성된 것을 알 수 있다.

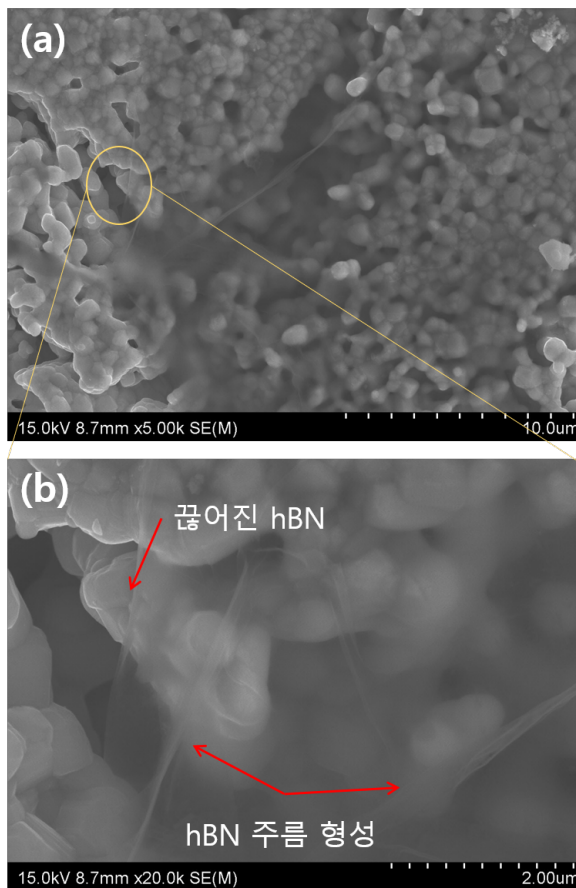


Figure 4.11: PNC 기판 위에 전사된 hBN의 주사전자현미경 사진; (a) 낮은 배율, (b) 높은 배율

4.2.3 투과전자현미경 관찰

그림 4.12은 hBN을 투과 전자 현미경을 통해 관찰하였다. 그림 (a)는 hBN 박막을 관찰하였으며 전자 회절 패턴으로 원자구조를 나타내며 이는 붕소와 질소 원자가 번갈아 격자를 차지하는 약 0.24 nm의 격자 상수를 갖는 hBN의 육각형 구조를 볼 수 있다. 또한 단일 층의 hBN이 형성되었음을 나타내는 선택적 영역 회절 패턴을 볼 수 있다. 그림 (b)는 단일층의 lattice profile을 보여주며 격자 상수는 0.24 nm로 측정되었다. Table 1.1의 hBN 격자 상수는 0.2504 nm이지만 측정 결과로 확인한 0.24 nm는 0.2504 nm와 유사한 값을 확인할 수 있었다.

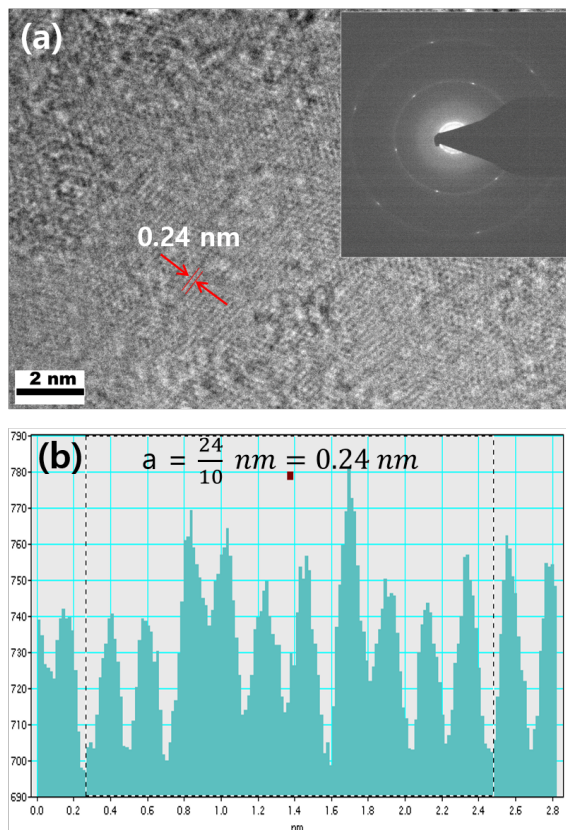


Figure 4.12: (a) HRTEM 사진, (b) Lattice profile

5 CONCLUSIONS

본 연구에서는 2차원 소재인 hBN을 대면적/단결정 Cu 기판에 합성하였다. hBN 합성에 앞서 기판의 결정립계, 쌍정과 같은 미세 결함을 제거한 대면적/단결정 Cu 박판을 제작하였으며, 이를 이용하여 결함이 없는 대면적/단결정 hBN을 합성하였다. 합성된 대면적/단결정 hBN은 다양한 기판을 이용하여 원자력 폐수로부터 수소 동위원소 분리에 필요한 친환경적인 장치를 제작하고 연구할 예정이며, 대면적/단결정 Cu 박판과 대면적/단결정 hBN에 관하여 다음과 같은 결론을 도출하였다.

1. 단결정 Cu 박판을 Cu의 용융점(1084.6°C) 직하의 온도에서 무접촉 열처리 방법을 사용하여 Cu 단결정 성장의 최적의 조건을 확인하였다. 8시간에 걸쳐 1084°C 까지 승온 후 바로 1분 동안 1°C 감소시켜 1083°C에서 5시간 열처리를 하였을 경우 Cu 박판의 증발량이 적고 미세 결함이 없는 25 x 50 mm 면적의 대면적/단결정 Cu 박판을 제작하였다.
2. 장시간의 승온 시간은 장시간의 열처리 시간에 비해 결정 성장과 쌍정(Twin)에 많은 영향을 주는 것을 확인하였다. 또한, 냉각 속도와 시간은 승온 시간과 열처리 시간에 비하여 결정 성장과 쌍정의 형성과 같은 미세 결함에 주는 영향은 거의 없었다.
3. 다양한 실험 조건을 통하여 대면적/단결정 Cu 박판에 15분의 MOCVD 합성 시간, 대기압 이상의 압력인 770 torr, Ar을 이용한 Decaborane의 유량은 2 sccm의 조건이 대면적/단결정 hBN 합성에 있어서 최적의 조건임을 알 수 있었으며, 위 실험 조건을 통해 대면적/단결정 Cu 박판에 합성한 hBN을 전사하여 0.24 nm의 회절 격자 매개변수를 가진 hBN의 단일층 형성을 확인하였다.

PUBLICATIONS

1. Zahid Hussain, Hye-Won Yang, and Byung-Sang Choi. "Synthesis of Three-Dimensionally Interconnected Hexagonal Boron Nitride Networked Cu-Ni Composite". Korean Journal of Metals and Materials 2021; 59(7): 505-513.
2. Zahid Hussain, Hye-Won Yang and Byung-Sang Choi. Lee. "Synthesis of Three-Dimensionally Interconnected Hexagonal Boron Nitride Networked Cu-Ni Composite". (2020 spring conference), The Korean institute of Metals and Materials, poster presentation.
3. Hye-Won Yang and Byung-Sang Choi. "대면적/단결정 Cu 박판을 이용한 대면적/단결정 hBN 합성". (2021 spring conference), The Korean institute of Metals and Materials, poster presentation.

BIBLIOGRAPHY

- [1] Kostya S Novoselov et al. “Electric field effect in atomically thin carbon films”. In: *science* 306.5696 (2004), pp. 666–669.
- [2] Taeun Kim et al. “Monolayer Hexagonal Boron Nitride Nanosheets as Proton-Conductive Gas Barriers for Polymer Electrolyte Membrane Water Electrolysis”. In: *ACS Applied Nano Materials* (2021).
- [3] S Hu et al. “Proton transport through one-atom-thick crystals”. In: *Nature* 516.7530 (2014), pp. 227–230.
- [4] Xiuyun Zhang et al. “How the orientation of graphene is determined during chemical vapor deposition growth”. In: *The Journal of Physical Chemistry Letters* 3.19 (2012), pp. 2822–2827.
- [5] Bing Deng et al. “Wrinkle-free single-crystal graphene wafer grown on strain-engineered substrates”. In: *ACS nano* 11.12 (2017), pp. 12337–12345.
- [6] Van Luan Nguyen et al. “Seamless stitching of graphene domains on polished copper (111) foil”. In: *Advanced Materials* 27.8 (2015), pp. 1376–1382.
- [7] Bin Zhang et al. “Low-temperature chemical vapor deposition growth of graphene from toluene on electropolished copper foils”. In: *ACS nano* 6.3 (2012), pp. 2471–2476.
- [8] Sushobhan Joshi et al. “Boron nitride on Cu (111): an electronically corrugated monolayer”. In: *Nano letters* 12.11 (2012), pp. 5821–5828.
- [9] Junkai Ren, Luigi Stagi, and Plinio Innocenzi. “Hydroxylated boron nitride materials: from structures to functional applications”. In: *Journal of Materials Science* 56.6 (2021), pp. 4053–4079.
- [10] Lu Hua Li and Ying Chen. “Atomically thin boron nitride: unique properties and applications”. In: *Advanced Functional Materials* 26.16 (2016), pp. 2594–2608.

- [11] Xuemei Li et al. “Large area hexagonal boron nitride monolayer as efficient atomically thick insulating coating against friction and oxidation”. In: *Nanotechnology* 25.10 (2014), p. 105701.
- [12] HX Jiang and JY Lin. “Hexagonal boron nitride for deep ultraviolet photonic devices”. In: *Semiconductor Science and Technology* 29.8 (2014), p. 084003.
- [13] Fei Hui et al. “On the use of two dimensional hexagonal boron nitride as dielectric”. In: *Microelectronic Engineering* 163 (2016), pp. 119–133.
- [14] Gabriel C Constantinescu and Nicholas DM Hine. “Multipurpose black-phosphorus/hBN heterostructures”. In: *Nano letters* 16.4 (2016), pp. 2586–2594.
- [15] Jie Bao et al. “Two-dimensional hexagonal boron nitride as lateral heat spreader in electrically insulating packaging”. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 49.26 (2016), p. 265501.
- [16] Keun-Hwan Oh et al. “Enhanced durability of polymer electrolyte membrane fuel cells by functionalized 2D boron nitride nanoflakes”. In: *ACS applied materials & interfaces* 6.10 (2014), pp. 7751–7758.
- [17] David Chimene, Daniel L Alge, and Akhilesh K Gaharwar. “Two-dimensional nanomaterials for biomedical applications: emerging trends and future prospects”. In: *Advanced Materials* 27.45 (2015), pp. 7261–7284.
- [18] Kailiang Zhang et al. “Two dimensional hexagonal boron nitride (2D-hBN): synthesis, properties and applications”. In: *Journal of Materials Chemistry C* 5.46 (2017), pp. 11992–12022.
- [19] Wan-Shick Hong. “Thin Film Vacuum Process Technology via Chemical Vapor Deposition Methods”. In: *Vacuum Magazine* 1.3 (2014), pp. 9–13.
- [20] Luzhao Sun et al. “Chemical vapour deposition”. In: *Nature Reviews Methods Primers* 1.1 (2021), pp. 1–20.

- [21] 김무성. “MOCVD(유기금속 증착법)”. In: *The Magazine of the IEEE* 14.1 (1987), pp. 15–21.
- [22] Ryo Kitaura et al. “Chemical vapor deposition growth of graphene and related materials”. In: *Journal of the Physical Society of Japan* 84.12 (2015), p. 121013.
- [23] Yumeng Shi et al. “Synthesis of few-layer hexagonal boron nitride thin film by chemical vapor deposition”. In: *Nano letters* 10.10 (2010), pp. 4134–4139.
- [24] Zhepeng Zhang et al. “Direct chemical vapor deposition growth and band-gap characterization of MoS₂/h-BN van der Waals heterostructures on Au foils”. In: *ACS nano* 11.4 (2017), pp. 4328–4336.
- [25] GC Kallinteris et al. “Tight-binding interatomic potentials based on total-energy calculation: Application to noble metals using molecular-dynamics simulation”. In: *Physical Review B* 55.4 (1997), p. 2150.
- [26] ME Kassner and MT Pérez-Prado. “8–creep behavior of particle-strengthened alloys”. In: *Fundamentals of creep in metals and alloys. 2nd ed. Amsterdam: Elsevier* (2008), pp. 161–181.
- [27] William D Callister Jr and David G Rethwisch. *Fundamentals of materials science and engineering: an integrated approach*. John Wiley & Sons, 2020.
- [28] Saleem Hashmi. *Reference module in materials science and materials engineering*. Elsevier, 2015.
- [29] Paulo Rangel Rios et al. “Nucleation and growth during recrystallization”. In: *Materials Research* 8 (2005), pp. 225–238.
- [30] Sunghwan Jin et al. “Colossal grain growth yields single-crystal metal foils by contact-free annealing”. In: *Science* 362.6418 (2018), pp. 1021–1025.
- [31] Choi Byung-Sang Hussain Zahid Yang Hye-Won. “Synthesis of Three-Dimensionally Interconnected Hexagonal Boron Nitride Networked Cu-Ni Composite”. In: *Korean J. Met. Mater.* 59.7 (2021), pp. 505–513.

- [32] Gabor A Somorjai and Yimin Li. *Introduction to surface chemistry and catalysis*. John Wiley & Sons, 2010.
- [33] Joseph Goldstein. *Practical scanning electron microscopy: electron and ion microprobe analysis*. Springer Science & Business Media, 2012.
- [34] Joseph I Goldstein et al. “Electron-specimen interactions”. In: *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*. Springer, 1992, pp. 69–147.
- [35] Gillian McMahon. *Analytical instrumentation: a guide to laboratory, portable and miniaturized instruments*. John Wiley & Sons, 2008.
- [36] BJ Inkson. “Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) for materials characterization”. In: *Materials characterization using nondestructive evaluation (NDE) methods*. Elsevier, 2016, pp. 17–43.
- [37] Ray F Egerton et al. *Physical principles of electron microscopy*. Vol. 56. Springer, 2005.
- [38] Byung-Sang Choi. “Synthesis of large area· single layer/crystalline graphene”. In: *The Journal of the Korea institute of electronic communication sciences* 9.2 (2014), pp. 167–171.

부록 A: 시약 및 재료

실험에 사용된 시약과 재료는 Table A.1로 정리하였다.

Table A.1: 시약 및 재료

Reagents and materials	Quality
Copper foil	99.5%
Hydrochloric acid $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Assay above 35% , extra pure
Ethanol	99.5% purity
Acetone	99.5% purity

부록 B: 실험 장비

B.1 실험 장비

Table B.1은 실험에 사용된 장비의 모델명과 장비를 이용하여 사용된 방법을 나타내었다.

Table B.1: 실험 장비

Instrument	Model	Usage
Ultrasonic cleaner	BRANSON 2210R-DTH	Washing and cleaning
Drying oven	HANBAEK SCIENTIFIC CO.,LTD (HB-501M)	Drying
Vacuum glove box	JISICO J-924 AHO	Protection against moisture and oxidation
Polishing machine	ALLIED TWINPREP 3 7M	Surface polishing to reveal microstructure
적외선 가열로	ULVAC-QHC-E410	Synthesis of single crystal Cu
수평 관상전기로	RIND BURG BLUM M	Synthesis of hBN
저온순환조	JEIO TECH	for melting Decaborane
Spin coating machine	SHINKO DENSHICO.,LTD (AF-R220E-D)	Weighing the samples

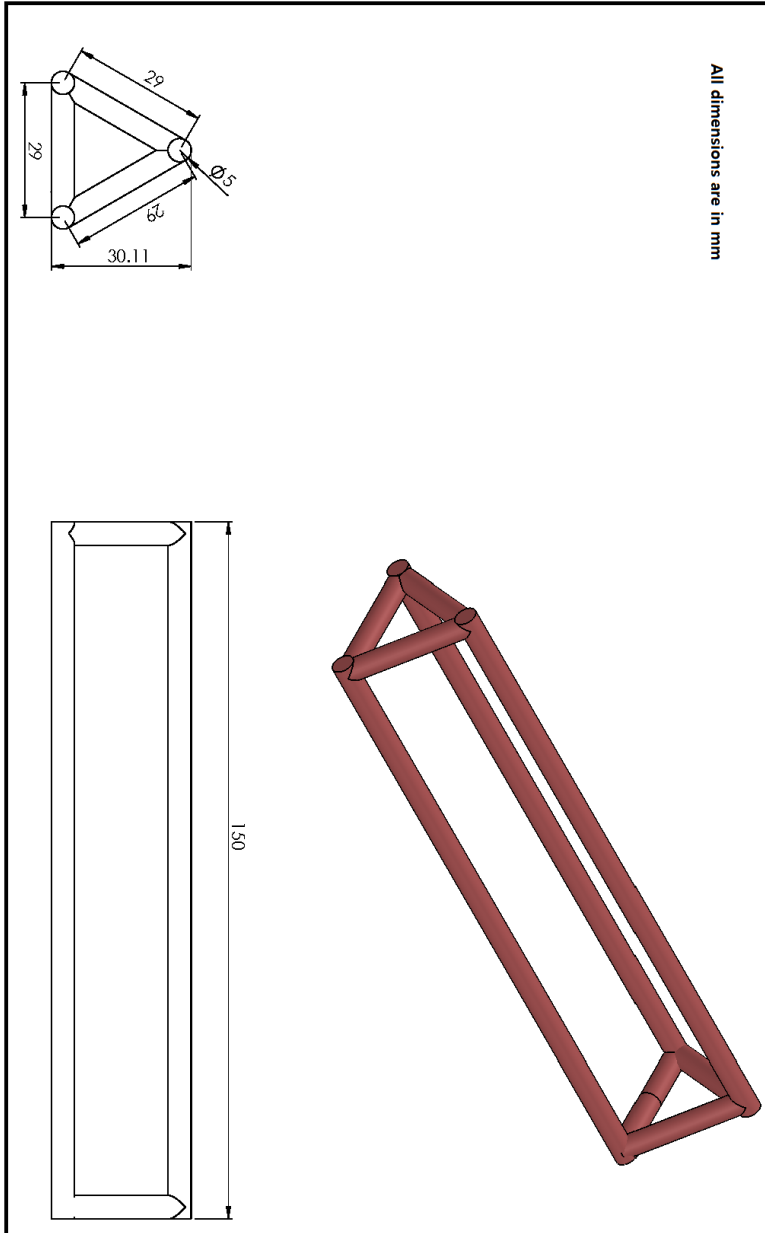
B.2 분석기술 장비

대면적/단결정 Cu 박판을 성장시켜 대면적/단결정 hBN을 합성하여 관찰과 분석에 사용한 장비는 Table B.2로 정리하였다.

Table B.2: 분석기술 장비

Instrument	Model
OM	NIKON
XRD	PANalytical CubiX3
SEM	HITACHI S-4800
TEM	TECNAI G20FEI

부록 C: Quartz Jig 1



부록 D: Quartz Jig 2

