



이차원 유전체 나노시트의 개발 동향

임해나¹, 최지원^{1,2} 

¹ 한국과학기술연구원 전자재료연구센터

² 과학기술연합대학원대학교 나노재료공학과

A Brief Review on 2-Dimensional Dielectric Nanosheets

Haena Yim¹ and Ji-Won Choi^{1,2}

¹ Electronic Materials Research Center, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 02792, Korea

² Department of Nanomaterials Science and Engineering, University of Science and Technology, Daejeon 34113, Korea

(Received November 22, 2021; Accepted December 2, 2021)

Abstract: Two-dimensional materials have shown a great promise for the next-generation electronic materials due to their unique optical, physical, and chemical properties that are distinct from their bulk counterparts. Their atomic-level thickness, the feature for flexible tenability, and exposed huge surface allow various approaches for high-performance nanoscale devices. Especially, this review highlights the recent progress on two-dimensional dielectric nanosheets, which are obtained by cheap and mass-producible solution-based exfoliation process, accompanied by the preparation methods, various deposition methods, and the characteristics of devices using a dielectric nanosheet thin films. We also present a perspective on the advantages offered by this two-dimensional dielectric nanosheets for the upcoming future nanoelectronics.

Keywords: Two-dimensional, Dielectrics, Nanosheets, Ferroelectrics, Solution-process

1. 서론

최근 빠른 속도로 발달하는 정보통신기술 및 차세대 소재 개발에 따라 저전력, 초소형 소자용 차세대 핵심 소재 기술로 이차원 소재가 주목받고 있다. 이차원 소재는 원자 층 두께로 이뤄진 매우 얇은 박막으로 한 층 내에서의 원자 들끼리는 매우 강한 결합력인 공유결합을 하고 있으며 각 층은 서로 약한 결합력을 가지고 있다. 따라서 이차원 소재 들은 수 나노 두께인 하나의 단일 층으로 쉽게 박리될 수 있어 차세대 소자에서 요구되는 핵심 특성인 얇은 두께, 투

명도 및 유연성을 가질 뿐만 아니라 벌크(bulk) 재료와는 다른 우수한 전자 이동도, 넓은 표면적, 뛰어난 열 전도성과 같은 흥미로운 특성을 나타낸다. 이차원 소재는 소재가 나타내는 성질에 따라 도체(conductor), 반도체(semiconductor), 절연체(insulator)로 구분되며 가장 대 표적으로 알려져 있는 도체 물질로는 그래핀(graphene [1])과 맥신(mxene [2]), 반도체 물질로는 다양한 전이금 속 칼코겐 화합물(transition metal dichalcogenides, TMDCs [3]), 절연체 물질로는 육방정계 질화붕소(hexagonal boron nitride, h-BN [4]), 페로브스카이트 나노시트(perovskite nanosheets [5]) 등이 있다(그림 1).

이러한 다양한 종류의 이차원 소재를 적층하여 전통적 인 반도체 특성을 뛰어넘을 수 있는 새로운 물리적 특성을 나타내는 고성능 반도체를 개발하려는 연구가 활발하게 시 도되고 있다. 그래핀 및 반도체 물질인 MoS₂, MoSe₂, WS₂,

✉ Ji-Won Choi; jwchoi@kist.re.kr

Copyright ©2022 KIEEME. All rights reserved.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

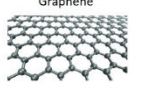
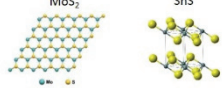
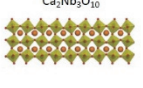
Conductor	Semiconductor	Insulator
 Graphene	 MoS ₂ SnS	 Ca ₂ Nb ₃ O ₁₀
Graphene, Mxene etc.	TMDCs (MoS ₂ , WS ₂ , etc.), Black phosphorus, Monochalcogenides (SnS, InSe, etc.)	h-BN, Ca ₂ Nb ₃ O ₁₀ , Sr ₂ Nb ₃ O ₁₀ , etc.

Fig. 1. 2-dimensional materials including conductor, semiconductor, and insulator.

WSe₂ 등을 사용하여 이종접합구조(van der Waals heterostructure) [6]를 형성하여 다양한 전계 효과 트랜지스터(field effect transistor, FET) 특성이 발표되었으며 PN 다이오드 [7], 나노전지 [8]로서의 응용 가능성도 보고되고 있다. 따라서 이차원 소재를 기반으로 한 소자는 차세대 전자 소자 분야의 핵심 기술로 각광받고 있다. 본 지에서는 다양한 이차원 소재 중에서도 절연체 특성을 나타내는 이차원 유전체 소재에 대한 소개와 합성방법, 다양한 종류의 증착 방법, 이차원 유전체 소재를 이용한 소자의 특성, 향후 차세대 소자 및 전자소자 응용에 대한 가능성을 대해 살펴보고자 한다.

2. 이차원 유전체 나노시트

이차원 유전체 나노시트는 1 nm 내외의 얇은 두께를 가지고 있기 때문에 다양한 전자 소자에 적용 시 소자의 스케일을 수 나노 수준으로 축소할 수 있게 한다. 또한 높은 분극성(polarizability)과 3~4 eV의 높은 밴드갭을 가지고 있어 우수한 절연 특성을 나타낸다. 현재 가장 활발하게 연구

되고 있는 유전체 나노시트는 크게 금속 산화물(Ti_{1-x}O₂, Nb₃O₈ 등)과 페로브스카이트 산화물(Sr₂Nb₃O₁₀, Ca₂Ta₃O₁₀ 등)이 있다. 또한 강유전체 나노시트는 Ca₂Na₂Nb₅O₁₆ 등 결정 내에 대칭 중심이 결여된 비중심대칭구조(noncentrosymmetric)를 가지는 물질이 개발되고 있다.

2.1 티타늄계 나노시트

가장 먼저 개발된 이차원 유전체 소재는 티타늄 계 나노시트로 1990년대 Sasaki 교수 연구팀에서 제안되었다 [9]. Ti_{0.87}O₂ 조성의 티타니아 나노시트는 벌크 조성인 TiO₂ 소재와 비슷한 특성을 나타내면서도 아주 얇은 두께를 가져 주목받기 시작했다. 우수한 절연성, 광학적 특성을 가지고 있는 TiO₂ 박막은 결정구조 및 증착 방법에 따라 다양한 유전율을 나타낸다. 아나타제(anatase) 구조 TiO₂의 경우 30~40 정도의 낮은 유전율을 나타내는 반면 루타일(rutile) 구조 TiO₂의 경우 80~100의 유전율로 2원계 산화물 중 가장 높은 값을 나타낸다. Ti_{0.87}O₂ 나노시트는 층층이 쌓여 있는 층상 구조인 TiO₂를 한 층씩 박리하여 단층(single layer)으로 합성한 소재이다. 한 층으로 박리된 Ti_{0.87}O₂ 나노시트는 TiO₆ 팔면체(octahedral)가 가장자리로 연결되어 있는 레피도크로사이트(lepidocrocite) 유형 구조를 나타내고 각 층에 티타늄 결함(titanium vacancy)이 존재하고 있기 때문에 산소 결함(oxygen vacancy)이 발생되지 않아 우수한 유전 특성을 나타낸다. Osada 그룹은 이러한 구조적 특성을 이용하여 Ti_{0.87}O₂ 나노시트의 electronic permittivity를 계산하였고 아나타제 및 루타일 구조보다 훨씬 큰 9.81 (anatase=6.05, rutile=8.22)의 값을 나타낸다고 보고하였다. 또한 그림 2에 나타난 바와 같이 다층으로 쌓인 Ti_{0.87}O₂ 나노시트 박막은 10 nm 이하의 얇은 두께에서

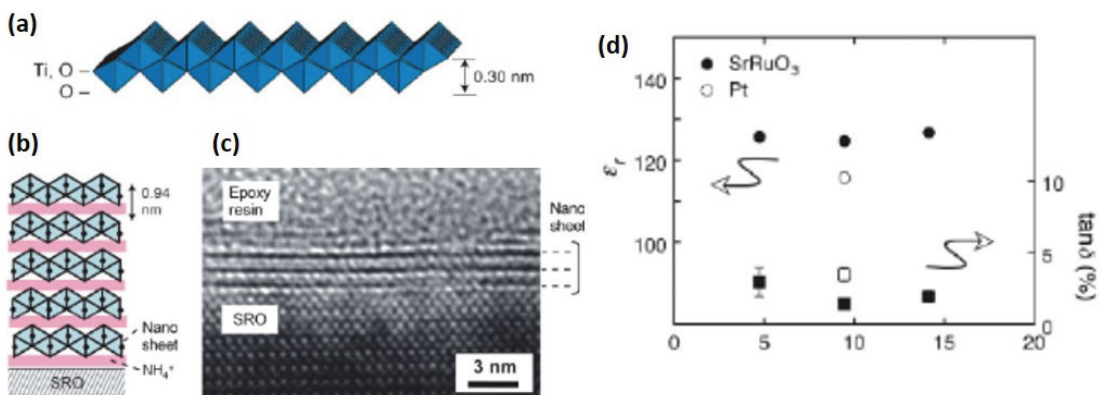


Fig. 2. (a) The crystal structure of Ti_{0.87}O₂ nanosheets, (b) the schematic diagram of nanosheets thin film, (c) TEM image of deposited thin film, and (d) its dielectric properties [10].

Table 1. The properties of titanium-based 2D nanosheets [10,11].

Materials	ϵ_r	Leakage current density (A/cm ²)	Breakdown (MV/cm)
Ti _{0.87} O ₂	125	3×10 ⁻⁸	3.8
Ti _{0.91} O ₂	90	6×10 ⁻⁶	3.2
TiNbO ₅	155	9×10 ⁻⁹	3.4
Ti ₂ NbO ₇	320	2×10 ⁻⁸	3.4
Ti ₅ NbO ₁₄	300	3×10 ⁻⁷	3.4

125 정도의 높은 유전특성을 나타낸다고 보고하였다 [10].

또한 이와 비슷한 티타늄 나이오베이트(titano-niobate) 구조 TiNbO₅, Ti₂NbO₇, Ti₅NbO₁₄ 나노시트가 보고되었는데 Nb 치환을 통하여 팔면체의 뒤틀림(octahedral distortion)을 증가시켜 큰 분극 특성을 유도하여 높은 유전율을 구현하였다. 나노시트를 박막화하게 유전율을 얻는 경우 조성에 따라 155에서 320의 높은 유전율을 얻었으며 Ti₂NbO₇ [Nb/(Ti+Nb)]=0.33 비율에서 가장 높은 유전율인 320의 특성이 보고되었다 (표 1).

다음으로 활발하게 연구되고 있는 나노시트는 페로브스카이트(perovskite) 구조의 나노시트이다. 페로브스카이트 구조 기반의 물질은 높은 유전율을 나타내기 때문에 다양한 분야의 전자소자의 유전체 재료로 사용된다. 그중에서도 이차원 나노시트화가 가능한 물질로는 Ca₂Nb₃O₁₀, LaNb₂O₇, La₂Ti₂NbO₁₀ 등의 조성을 가지는 Dion-Jacobson (DJ) 결정 구조 소재 및 Eu_{0.56}Ta₂O₇, Ca₂Ta₂TiO₁₀ 등의 조성을 가지는 Ruddlesden-Popper (RP) 결정 구조 층상 구조 페로브스카이트 물질이 알려져 있으며 나노시트 합성 수율이 높으면서도 높은 유전율을 나타내는 DJ 결정 구조 소재가 활발하게 연구되고 있다 [그림 3(a), (b)].

Table 2. The properties of Dion-jacobson phase based 2D nanosheets [13-15].

Materials	ϵ_r	Leakage current density (A/cm ²)	Breakdown (MV/cm)
Ca ₂ Nb ₃ O ₁₀	210	3×10 ⁻⁸	3.4-6.0
Sr ₂ Nb ₃ O ₁₀	240	3×10 ⁻⁸	3.4
La _{0.95} Nb ₂ O ₇	45	3×10 ⁻⁶	2.1
La _{0.9} Eu _{0.05} Nb ₂ O ₇	20	8×10 ⁻⁶	-
Eu _{0.56} Ta ₂ O ₇	12	6×10 ⁻⁷	-
Ca ₂ NaNb ₄ O ₁₃	320	3×10 ⁻⁹	3.3
Ca ₂ Na ₂ Nb ₅ O ₁₆	390	2×10 ⁻⁸	3.2
Ca ₂ Na ₃ Nb ₆ O ₁₉	470	1×10 ⁻⁷	3.0

DJ 구조 소재는 A'[A_{m-1}B_mO_{3m+1}] 형태로 A_{m-1}B_mO_{3m+1} 페로브스카이트 블록 사이에 단일가의 A' 양이온이 적층되어 있는 층상구조로 구성된다. DJ 구조 소재는 최외곽 d 궤도에 전자가 없는 Ti⁴⁺, Nb⁵⁺, Ta⁵⁺과 같은 d0 이온을 포함하고 있기 때문에 high-k 특성 및 우수한 화학적 특성을 가진다고 알려져 있으며 BO₆ 팔면체 유닛의 층수를 제어하여 유전특성을 조절할 수 있다고 알려져 있다. 일반적으로 BO₆ 팔면체 층수가 증가할수록 나노시트 내부에 발생하는 분극 특성이 향상되기 때문에 유전 상수가 증가한다. 예를 들어 BO₆ 팔면체가 두 층인 La_{0.95}Nb₂O₇ (m=2) 나노시트 박막은 ϵ_r =45로 보고되었으며 Ca₂Nb₃O₁₀ (m=3) 나노시트 박막은 ϵ_r =210, Ca₂NaNb₄O₁₃ (m=4) 나노시트 박막은 ϵ_r =320, Ca₂Na₂Nb₅O₁₆ (m=5) 나노시트 박막은 ϵ_r =390, Ca₂Na₃Nb₆O₁₉ (m=6) 나노시트 박막은 ϵ_r =470의 유전 상수를 나타낸다고 보고되었다 (표 2).

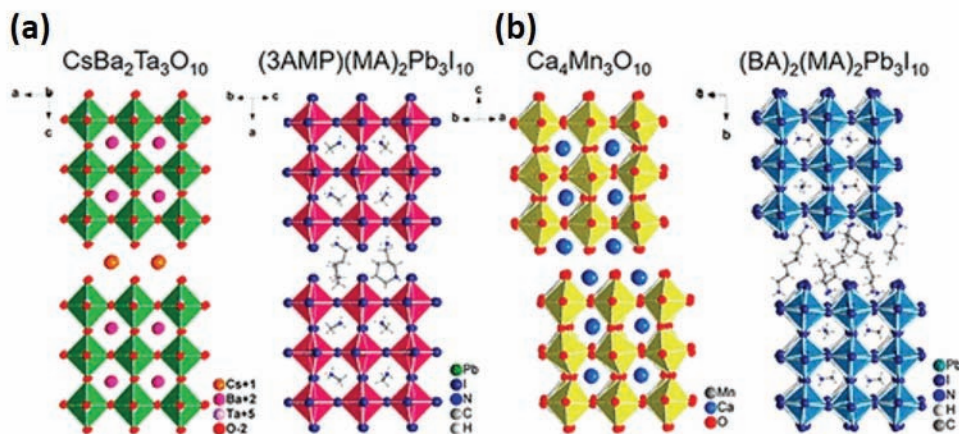


Fig. 3. (a) The crystal structure of Dion-Jacobson phase and (b) Ruddlesden-Popper phase [12].

이러한 $\text{Ca}_2\text{Na}_{m-3}\text{Nb}_m\text{O}_{3m+1}$ 나노시트의 BO_6 팔면체 층수에 따른 유전 특성의 변화를 Osada 그룹에서 DFT 시뮬레이션과 실험을 통하여 증명하였다. BO_6 팔면체 층수가 증가함에 따라 나노시트의 두께는 0.4 nm씩 증가하였다 [그림 4(a)]. 나노시트의 경우 모조성인 벌크 타입의 $\text{KCa}_2\text{Na}_{m-3}\text{Nb}_m\text{O}_{3m+1}$ 와는 달리 K^+ 층이 제거되면서 한 층의 페로브스카이트 나노시트층으로 형성되기 때문에 surface relaxation으로 인한 팔면체의 뒤틀림이 높아지게 된다. 또한 그림 4(b)에 나타난 바와 같이 나노시트의 층수가 증가함에 따라 c축으로 형성되어 있는 $-\text{O}^{2-}\text{Nb}^{5+}\text{O}^{2-}$ 결합이 증가하게 되고 Nb^{5+} 이온의 변위가 증가하여 높은 유전율을 나타내게 된다고 보고하였다. 또한 $m=5$ 인 경우 강유전 특성을 나타내는 것을 확인하였다. DFT 시뮬레이션에 따르면 $m=5$ 인 경우 the squares of the polar phonon frequencies (ω_{TO}) 값이 음수가 되어 나노시트 내부에 국부적인 강유전성 불안정성(ferroelectric instability)을 향상시킨 것을 확인하였다 [그림 4(c)]. 특히, $\text{Ca}_2\text{Na}_3\text{Nb}_5\text{O}_{19}$ 나노시트의 경우 현재 상용화되어 있는 세라믹 콘덴서보다 약 3배 더 큰 $203 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ 의 높은 커패시턴스 밀도를 나타내어 초소형 커패시터의 개발 가능성을 열었다.

3. 나노시트 합성 및 증착기술

다음으로 이차원 나노시트 소재의 합성법 및 증착 기술을 다뤄 보고자 한다. 다양한 종류의 이차원 페로브스카이트 나노시트를 합성하는 방법으로는 기계적 박리법, 용액 박리법, 수열합성법 등이 보고되어 있다. 그중에서도 위 언급된 나노시트를 얻는 가장 대표적인 방법은 높은 유전특성을 가지는 층상구조의 금속 산화물에 삽입되어 있는 양이온을 치환하는 방법을 통하여 나노시트를 얻는 용액 공정 기반의 용액 기반의 박리법이다. 용액 박리법은 대량의 원료를 사용하여 화학적 반응을 통하여 박리를 진행하기 때문에 대량 생산이 가능하다는 장점이 있으며 용액 내부에 기능기화를 통하여 표면개질을 용이하게 할 수 있다는 장점을 가지고 있다. 뿐만 아니라 상온, 상압에서 실시되는 공정으로 차세대 전자소자의 필요 특성인 유연 기판에도 증착이 가능하다는 점이 있어 이차원 소재의 산업 응용을 위한 합성법으로 주목받고 있다. 얻어진 나노시트는 스�핀코팅법 (spin-coating), 전기영동법(electrophoretic deposition), LB 증착법(Langmuir-Blodgett method) 등 다양한 박막 제조 방법으로 박막화될 수 있다.

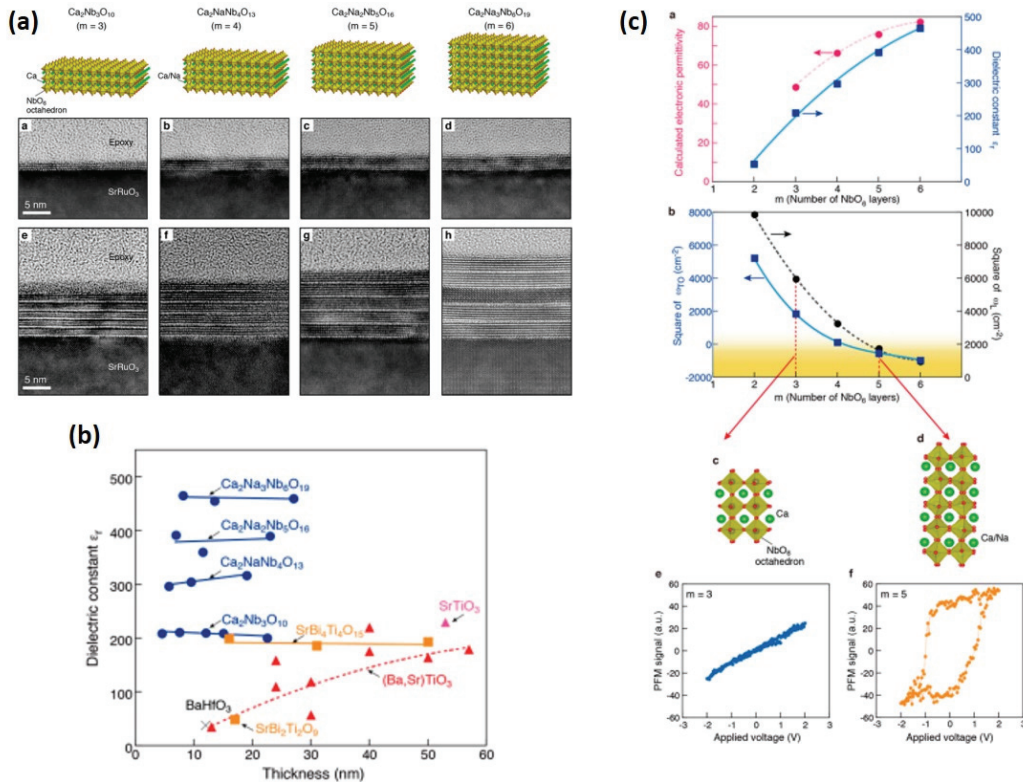


Fig. 4. (a) TEM images of $\text{Ca}_2\text{Na}_{m-3}\text{Nb}_m\text{O}_{3m+1}$ nanosheet thin films, (b) dielectric properties of dielectric thin films, and (c) electronic permittivity and PFM properties of $\text{Ca}_2\text{Na}_{m-3}\text{Nb}_m\text{O}_{3m+1}$ thin films.

3.1 용액 박리법을 통한 나노시트 합성

용액 박리법은 다양한 종류의 양이온 치환 공정으로 a, b축보다 c축의 결합이 상대적으로 매우 약한 층상 구조의 소재의 특성을 이용하여 각 나노시트층을 분리하는 방법이다. 화학적 박리법은 크게 층간 양이온 삽입 후 볼 밀링 또는 초음파 분쇄를 통한 박리법과 금속이온층의 부족한 전하를 보충하기 위해 이차원 나노시트 층 사이에 존재하는 K^+ , Cs^+ 등의 양이온을 치환하여 박리하는 박리법이 있다.

볼 밀링 또는 초음파 분쇄를 이용하는 박리법은 이차원 층상소재를 산화시켜 산소 관능기를 삽입하거나 Li^+ 이온 또는 전이금속 할로겐화물등의 금속 이온을 직접적으로 삽입시켜 각 층의 층간 간격을 증가시키는 방법으로 층간 반데르발스 힘을 감소시킨 뒤 기계적 힘인 볼 밀링 또는 초음

파를 가해 주어 박리를 유도하게 된다 (그림 5). 간단하면서도 공정 시간이 짧아 그래핀, 디칼코게나이드계 화학물 나노시트를 얻는 방법으로 널리 사용되고 있지만 분쇄를 실시하는 동안 나노시트끼리 충돌하며 입자의 크기가 점차적으로 감소하게 되고 표면에 결함이 발생할 수 있어 균일한 무결점의 나노시트를 얻기 어렵다는 단점을 가지고 있어 최근에는 양이온을 치환하여 박리하는 방법이 주로 실시되고 있다.

양이온을 치환하여 박리하는 방법은 층상 구조의 금속 산화물 소재에서 많이 사용되는 방법으로 나노시트의 손상이 적기 때문에 고품질의 나노시트를 대량으로 생각할 수 있는 방법이다. 그림 6(a)에 나타난 바와 같이 페로브스카이트층 사이에 K^+ , Cs^+ 등의 알칼리 양이온이 삽입되어 있는 층상 금속 산화물은 고농도의 산성 용액에서 삼투압

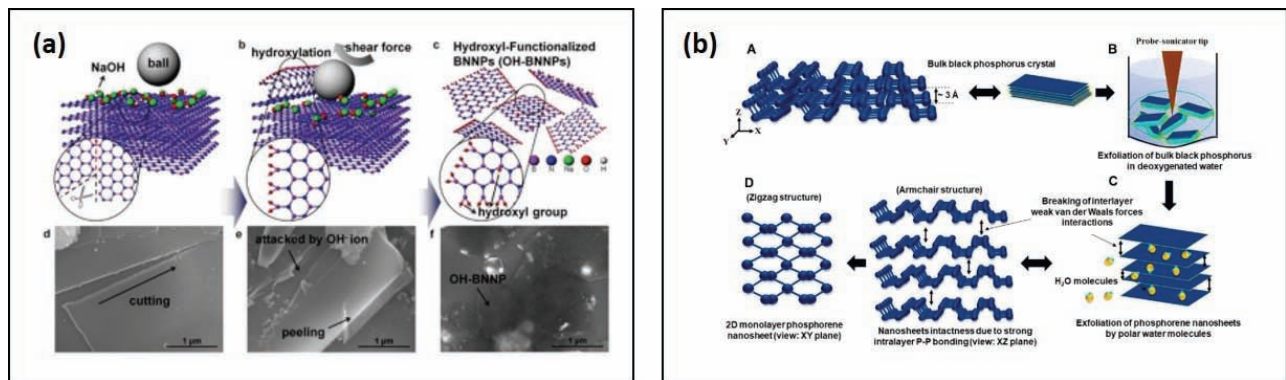


Fig. 5. (a) Exfoliation process by ball-milling [16] and (b) exfoliation process by sonication [17].

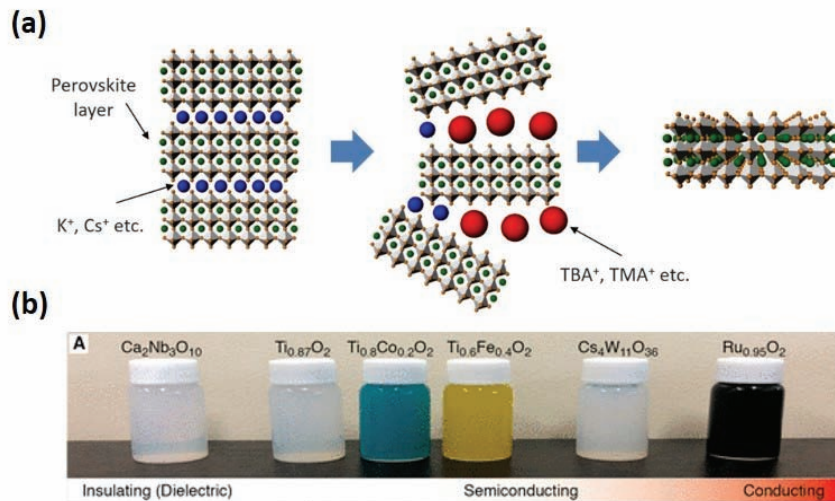


Fig. 6. (a) A schematic diagram of cation-exchange process and (b) photo images of various nanosheets solution [18].

현상(osmotic swelling)에 의해서 하이드로늄(H_3O^+) 이온이 층 사이에 삽입되며 알칼리 양이온과 치환된다. 이온 반경이 큰 하이드로늄 이온은 층간 간격을 늘리면서 인접한 층 사이의 분자 간 힘(intermolecular forces)을 약화시킨다. 층간 거리가 확장된 금속 산화물에 큰 이온 반경을 가지는 유기분자 수용액에 넣으면 거대 유기분자가 층간 거리를 더 확장시켜 나노시트가 한 층씩 박리되게 된다. 박리화 과정을 통하여 얻어진 나노시트 용액은 층간에 존재 하던 알칼리 양이온이 제거된 상태이기 때문에 표면에 음의 표면전하를 띠게 되며 염기성의 용액으로 형성된다. 이온 치환 과정에서 가장 흔하게 사용되는 유기분자 물질은 테트라부틸암모늄(tetrabutylammonium, TBA) 이온이다. 최근에는 나노시트의 사이즈를 조절하기 위하여 테트라메틸암모늄(tetramethylammonium, TMA), 테트라알킬암모늄(tetraalkylammonium, TAA) 등 다양한 이온을 사용하는 연구가 진행되고 있으며 하이드로늄 이온과 반응 시 산화물에 발생하는 기계적 응력 차이에 따라 다양한 크기의 나노시트를 제어할 수 있는 것이 보고되었다 [19].

3.2 스피ن코팅법

이렇게 합성한 나노시트를 증착하기 위한 첫 번째 방법으로 스피ن코팅(spin-coating)법이 있다 [20]. 스피ن코팅법은 기판의 중앙에 용액을 도포하고 고속으로 회전시킨 뒤 건조시켜 박막을 형성하는 방법이다. 원심력을 이용하여 용액이 기판 전체에 고루 퍼지게 한다. 박막의 두께와 밀도는 기판의 회전속도, 건조시간, 온도, 습도 등의 다양한 변

수에 의해 의존하게 된다. 회전 속도가 높으면 나노시트 필름이 더 촘촘하게 채워지지만 원심력에 의해 증발 속도가 더 빨라져 중첩되는 구간이 많이 생길 수 있다. 특히, 유전체 나노시트 용액의 경우 TBA 이온을 통하여 박리되는 경우가 대부분인데 나노시트 용액 안에 존재하는 큰 이온 반경을 가지며 높은 결합력을 가지고 있는 TBA 이온이 스피ن코팅을 하는 과정에서 나노시트를 균일한 단층(monolayer) 박막으로 형성되지 못하게 하고 중첩되게 하여 스피ن코팅을 통한 박막화에 어려움이 있었다. 이러한 한계를 극복하기 위해 분산성이 뛰어나고 느린 증발률을 가지는 디메틸설폭사이드(dimethyl sulfoxide, DMSO)를 용매로 사용하면 스피ن코팅 과정에서 나노시트가 너무 빨리 퍼지는 것을 방지하여 균일한 단층 박막을 얻을 수 있다.

3.3 액적증착법

스핀코팅법을 사용하였을 때 발생하는 나노시트의 소실 문제, 코팅에 적합한 농도를 만들기 위한 용액의 선택 문제 및 잔유물 문제 등을 해결하기 위한 방법으로 액적증착법이 제안되었다. 나노시트 용액을 코팅하고자 하는 기판에 떨어뜨려 증착 방법으로 공정 시간이 짧고 비용이 저렴하여 즉시 양산에 적용할 수 있다는 장점을 가지고 있다. 하지만 기존의 액적법은 나노시트 입자가 들어 있는 용액에 증발하면서 커피 링 효과로 인한 불균일한 나노시트 분포 문제를 가지고 있었는데 나고야 대학 Osada 교수 연구팀에서 액적법에 사용되는 피펫과 핫 플레이트 사이의 대류 현상을 제어하여 표면장력에 의존하는 마랑고니 대류의 특

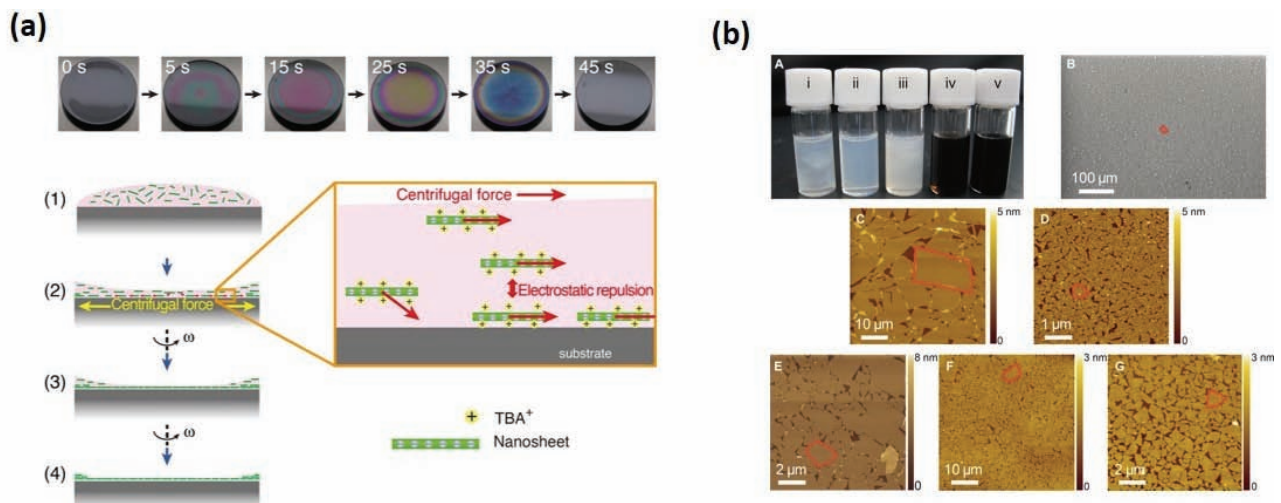


Fig. 7. (a) A schematic diagram and photo images of spin-coating deposition and (b) AFM images of nanosheets thin films deposited by spin-coating [20].

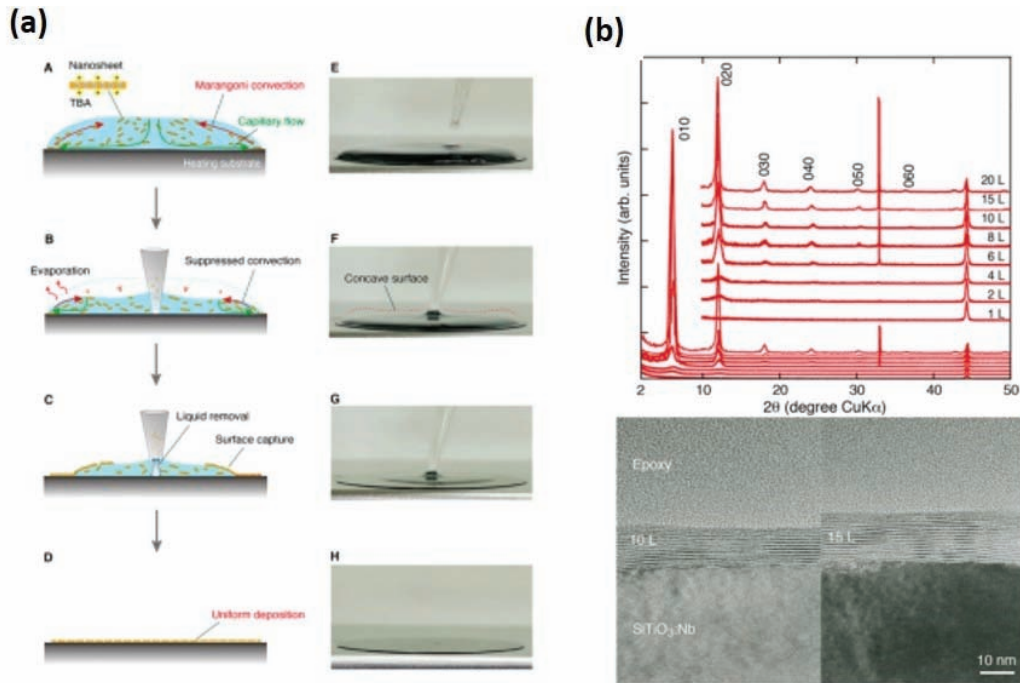


Fig. 8. A schematic diagram of droplet assembly, XRD and TEM of deposited $Ti_{0.87}O_2$ nanosheets thin film through droplet assembly [18].

성을 이용한 균일성 있는 $Ti_{0.87}O_2$ 나노시트 단층막을 증착하는 데 성공하였다 [18]. 표면장력의 불균일한 분포에 의해 발생하는 마랑고니 대류 현상을 이용하기 위하여 나노시트 용액 내 열대류의 방향을 용액 방울 외부에서 가운데 방향으로 회전하도록 유도하고 증착이 모두 끝날 때까지 용액 방울 바깥쪽에 이르는 표면이 오목한 형상을 이루도록 팁의 높이를 조절하여 균일한 나노시트를 증착하는 기술을 정립하였다.

3.4 전기영동법

전기영동법(electrophoretic deposition, EPD)은 수용

액 또는 유기용매 내에 존재하는 대전된 콜로이드 입자에 외부에서 전계를 인가하여 입자의 움직임을 제어하는 방법으로 박막을 형성하는 방법이다. 양이온 박리법을 통하여 합성된 음의 표면전하를 띠는 나노시트가 들어 있는 수용액에 기판과 상대 전극을 그림 9(a)에 나타난 바와 같이 위치시키고 양단에 DC 전압을 걸어 주게 되면 양의 전압이 가해지는 부분에 음의 표면전하를 띠는 나노시트가 증착되게 된다. 이러한 방법을 이용하면 다양한 나노시트를 빠르고 간단한 공정으로 그림 9(b)와 같이 균일하게 증착할 수 있다 [21].

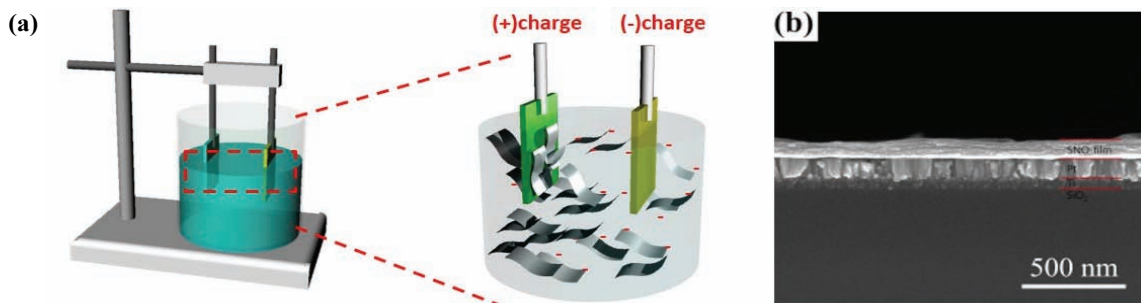


Fig. 9. (a) A schematic diagram of electrophoretic deposition (EPD) and (b) SEM image of $Sr_2Nb_3O_{10}$ thin film deposited by EPD [21].

3.5 랑뮤어블로젯법

마지막으로 랑뮤어블로젯법(Langmuir-Blodgett method, LB법)은 랑뮤어 트러프에 DI water 등의 용매를 채우고 양친매성 분자 또는 나노시트 입자들을 수면상에 분산한 뒤, 양 단에 있는 배리어를 움직임으로써 물리적인 방법으로 압축하며 충분한 표면압력을 지니는 단층막을 형성하고, 형성된 단층막을 고체 기판 위에 한 층씩 전이시켜 박막을 형성하는 증착 방법이다. 배리어가 움직이며 나노시트의 밀도에 따라 표면압력을 측정하여 원하는 패킹 밀도에서 박막을 전이시킬 수 있다는 장점을 가지고 있으며 MicroBAM 비디오투영을 연결하면 직관적으로 나노시트의 움직임을 관찰하며 박막을 증착할 수 있다. 따라서 박막의 두께, 분자 방향 및 패킹 밀도를 정밀하게 제어하여 단층 및 다층 필름을 만들 수 있는 장점을 가지며 다양한 종류의 기판을 사용할 수 있다.

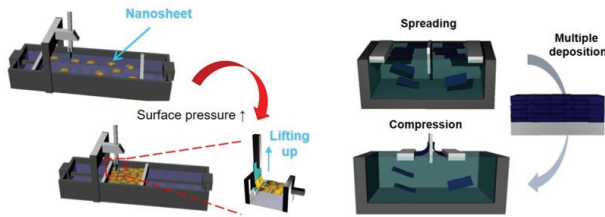


Fig. 10. A schematic diagram of Langmuir-Blodgett deposition.

4. 나노시트 소재 응용 소자

이차원 나노시트의 경우 기존 벌크 소재와는 다른 독특한 특성을 나타낼 뿐만 아니라 다양한 증착방법을 통하여 서로 다른 특성을 나타내는 이종의 나노시트를 한 층씩 적층할 수 있기 때문에 자연에는 존재하기 어려운 물질로 조합되어 있는 다양한 조합의 초격자(superlattice) 구조를 형성할 수 있어 기존의 소자 방식을 뛰어넘는 신개념의 차세대 소자를 구현할 수 있다.

대표적인 전자소자로의 응용은 이차원 유전체 나노시트를 이용한 초소형, 고용량 유전체 캐패시터의 개발이다. 유전체 캐패시터의 캐패시턴스를 증가시키기 위해서는 높은 유전율을 가지면서도 얇은 두께의 유전체막이 요구되는데 기존 구형의 입자를 사용하는 경우 얇은 박막을 구현하기 위해서는 나노 수준의 입자를 합성해야 한다. 하지만 나노 크기의 입자를 균일하게 합성하는 데에는 높은 가격과 복잡한 공정이 요구될 뿐만 아니라 얇게 박막을 구현하는 경우에도 후열처리 과정에 발생하는 크랙 등의 문제로 높은 누설전류 특성을 나타내게 된다. 하지만 이차원 유전체 나노시트를 사용하는 경우 한 층의 나노시트가 1~2 nm 수준이기 때문에 얇은 박막을 구현하는 것이 가능하고 박막화 공정이 상온, 상압이기 때문에 후열처리 과정들이 필요 없어지게 된다. 이러한 장점을 토대로 Muhammad S. K. et al.은 $\text{Ca}_2\text{NaNb}_3\text{O}_{13}$ 유전체 나노시트 및 $\text{Ru}_{0.95}\text{O}_2$ 전도체 나노시트를 적층해 적층 나노시트 캐패시터를 개발하여 기존 상용화되어 있는 적층 세라믹 캐패시터보다 5,000배 이상의 성능을 구현하였다 [22]. 이때 이종의 나노시트 적층수를 제어함으로써 누설전류 및 항복전압을 제어할 수 있다는 것을 보고하였다.

Multilayer nanosheet capacitor

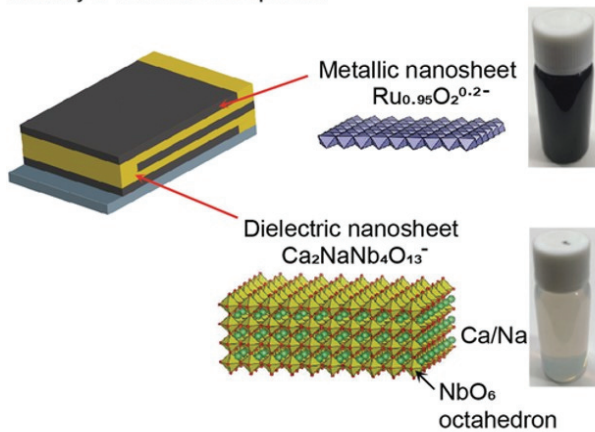
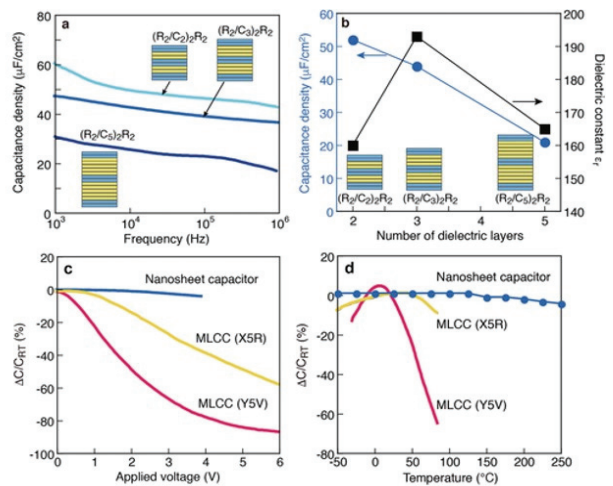


Fig. 11. Multilayer dielectric capacitor with 2D dielectric and conductor [22].



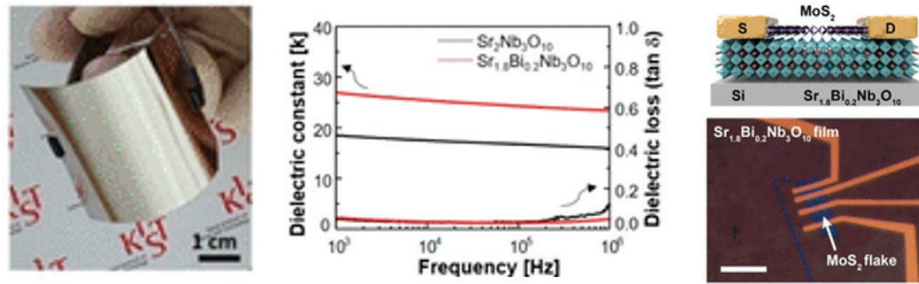


Fig. 12. Field-effect transistor with 2D dielectric and semiconductor [23].

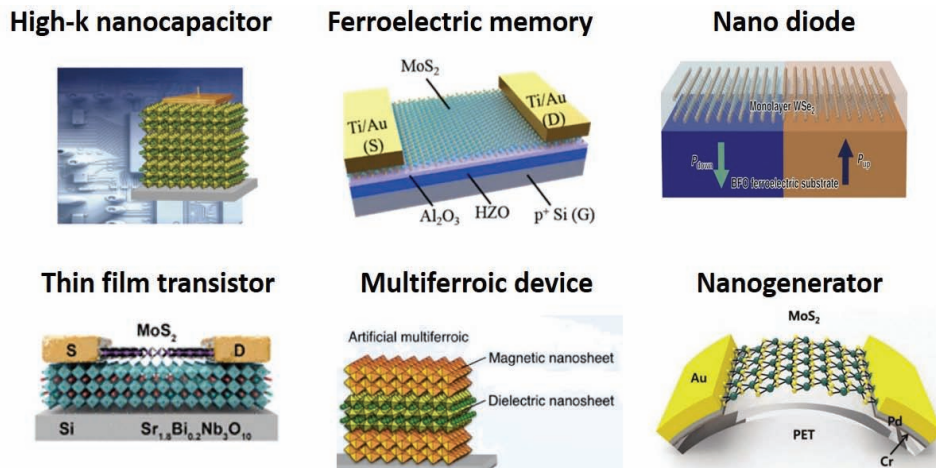


Fig. 13. Various application based on 2D materials [23-28].

다음으로는 이차원 소재를 적층한 트랜지스터가 활발하게 연구되고 있다. 이차원 반도체 소재는 기존의 실리콘과 비교했을 때 우수한 이동도, 불포화 결합이 없다는 특성을 토대로 차세대 트랜지스터 물질로 주목받고 있다. 최근 A-site 치환을 통하여 높은 유전율을 구현한 Sr_{1.8}Bi_{0.2}Nb₃O₁₀ 유전체 나노시트 및 MoS₂ 나노시트를 이용한 이차원 소재 적층형 전계효과 트랜지스터가 개발되었다. 이 소자는 1 V 이하의 낮은 구동 전압, 60 cm²·V⁻¹·S⁻¹의 이동도, 10⁵의 점멸비가 구현되었다. 이차원 적층형 소자는 상온, 상압에서 구현이 가능하며 대면적 유연 기판에도 소자 제작이 가능하기 때문에 유연하고 투명한 차세대 전자 소자 응용에 대한 가능성을 보여주었다.

또한, 이차원 나노시트를 이용하는 경우 이종의 나노시트를 교대로 적층할 수 있기 때문에 강자성 특성을 나타내는 Ti_{0.8}Co_{0.2}O₂ 나노시트와 유전특성을 나타내는 Ca₂Nb₃O₁₀ 나노시트를 적층하여 multiferroics 특성을 가지는 나노 박

막을 구현할 수 있음이 제안되었다. 이종의 나노시트를 사용한 초격자 구조의 층수 및 조성 제어를 통하여 박막의 전자기 커플링(magnetoelectric coupling)을 제어할 수 있음을 시사하였다. 위와 같이 이차원 소재를 이용하는 경우 다양한 조합의 소재를 개발할 수 있을 뿐만 아니라 소자를 구현함에 있어 기존의 틀을 뛰어넘는 새로운 접근법을 제시하기 때문에 흥미로운 특성의 차세대 소재 설계의 새로운 가능성을 제공할 수 있을 것이다.

5. 결론

다양한 종류의 고성능 소자 개발 및 차세대 플렉서블, 투명 소자 개발에 대한 요구에 대응하기 위하여 이차원 소재의 개발은 어느 때보다 부각되고 있다. 이차원 소재의 경우 원자 단위의 얇은 두께를 가지기 때문에 유연성 및 우수한

투과도를 가지고 있을 뿐만 아니라 기존 벌크 재료와는 다른 새로운 특성들을 나타낸다. 또한, 다양한 종류의 이차원 소재를 원자 단위로 적층하는 것이 가능하기 때문에 수직적으로 집적도를 크게 향상시킬 수 있다는 혁신적인 강점을 가지고 있다. 따라서 실리콘 기반의 소자를 대체할 수 있는 미래 소자 개발을 위해서는 다양한 이차원 물질의 개발 및 증착 공정 개발이 필수적이다. 실제 산업에 적용하기 위한 대면적 증착 기술, 이차원 소재에 최적화된 소자 설계 공정 등의 기술 개발이 이루어지면, 이차원 기반 소재를 이용한 신개념의 차세대 소자의 실용화를 앞당겨 다가오는 미래 산업에 큰 경제적 가치를 창출할 것으로 기대해 본다.

ORCID

Ji-Won Choi

<https://orcid.org/0000-0002-7701-3227>

REFERENCES

- [1] J. K. Wassei and R. B. Kaner, *Mater. Today*, **13**, 52 (2010). [DOI: [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(10\)70034-1](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(10)70034-1)]
- [2] A. Iqbal, P. Sambyal, and C. M. Koo, *Adv. Funct. Mater.*, **30**, 2000883 (2020). [DOI: <https://doi.org/10.1002/adfm.202000883>]
- [3] S. Manzeli, D. Ovchinnikov, D. Pasquier, O. V. Yazyev, and A. Kis, *Nat. Rev. Mater.*, **2**, 17033 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2017.33>]
- [4] R. Kumar, S. Sahoo, E. Joanni, R. K. Singh, R. M. Yadav, R. K. Verma, D. P. Singh, W. K. Tan, A. P. del Pino, S. A. Moshkalev, and A. Matsuda, *Nano Res.*, **12**, 2655 (2019). [DOI: <https://doi.org/10.1007/s12274-019-2467-8>]
- [5] M. Osada and T. Sasaki, *Adv. Mater.*, **24**, 210 (2012). [DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.201103241>]
- [6] C. Wang, B. Fu, and Y. An, *Physica E*, **136**, 115001 (2022). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.physe.2021.115001>]
- [7] J. Ahn, P. J. Jeon, S.R.A. Raza, A. Pezeshki, S. W. Min, D. K. Hwang, and S. Im, *2D Mater.*, **3**, 045011 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1088/2053-1583/3/4/045011>]
- [8] M. Wu, Y. Zhao, B. Sun, Z. Sun, C. Li, Y. Han, L. Xu, Z. Ge, Y. Ren, M. Zhang, Q. Zhang, Y. Lu, W. Wang, Y. Ma, and Y. Chen, *Nano Energy*, **70**, 104498 (2020). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2020.104498>]
- [9] T. Sasaki, F. Izumi, and M. Watanabe, *Chem. Mater.*, **8**, 777 (1996). [DOI: <https://doi.org/10.1021/cm950463h>]
- [10] M. Osada, Y. Ebina, H. Funakubo, S. Yokoyama, T. Kiguchi, K. Takada, and T. Sasaki, *Adv. Mater.*, **18**, 1023 (2006). [DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.200501224>]
- [11] M. Osada, G. Takanashi, B. W. Li, K. Akatsuka, Y. Ebina, K. Ono, H. Funakubo, K. Takada, and T. Sasaki, *Adv. Funct. Mater.*, **21**, 3482 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.1002/adfm.201100580>]
- [12] J. Gong, M. Flatken, A. Abate, J. P. Correa-Baena, I. Mora-Seró, M. Saliba, and Y. Zhou, *ACS Energy Lett.*, **4**, 861 (2019). [DOI: <https://doi.org/10.1021/acscenergylett.9b00477>]
- [13] M. Osada and T. Sasaki, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, **9**, 29 (2012). [DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1744-7402.2011.00713.x>]
- [14] M. Osada, K. Akatsuka, Y. Ebina, H. Funakubo, K. Ono, K. Takada, and T. Sasaki, *Acs Nano*, **4**, 5225 (2010). [DOI: <https://doi.org/10.1021/nn101453v>]
- [15] B. W. Li, M. Osada, Y. H. Kim, Y. Ebina, K. Akatsuka, and T. Sasaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **139**, 10868 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.1021/jacs.7b05665>]
- [16] D. Lee, B. Lee, K. H. Park, H. J. Ryu, S. Jeon, and S. H. Hong, *Nano Lett.*, **15**, 1238 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1021/nl504397h>]
- [17] A. H. Phakatkar, E. Firlar, L. Alzate, B. Song, S. Narayanan, R. Rojaee, T. Foroozan, R. Deivanayagam, D. J. Banner, R. Shahbazian-Yassar, and T. Shokuhfar, *Int. J. Nanomed.*, **15**, 3071 (2020). [DOI: <https://doi.org/10.2147/ijn.S237816>]
- [18] Y. Shi, M. Osada, Y. Ebina, and T. Sasaki, *Acs Nano*, **14**, 15216 (2020). [DOI: <https://doi.org/10.1021/acsnano.0c05434>]
- [19] R. Ma and T. Sasaki, *Acc Chem. Res.*, **48**, 136 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1021/ar500311w>]
- [20] K. Matsuba, C. Wang, K. Saruwatari, Y. Uesusuki, K. Akatsuka, M. Osada, Y. Ebina, R. Ma, and T. Sasaki, *Sci. Adv.*, **3**, e1700414 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.1126/sciadv.1700414>]
- [21] Y. S. Lee, H. Yim, S. Y. Yoo, B. K. Ju, and J. W. Choi, *J. Alloys Compd.*, **711**, 51 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.03.342>]
- [22] M. S. Khan, H. J. Kim, Y. H. Kim, Y. Ebina, W. Sugimoto, T. Sasaki, and M. Osada, *Small*, **16**, 2003485 (2020). [DOI: <https://doi.org/10.1002/sml.202003485>]
- [23] H. Yim, S. Y. Yoo, Y. H. Kim, K. H. Chae, Y. H. Kim, S. K. Kim, S. H. Baek, C. H. Lee, and J. W. Choi, *Chem. Mater.*, **33**, 8685 (2021). [DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.1c02604>]
- [24] S. A. Han, T. H. Kim, S. K. Kim, K. H. Lee, H. J. Park, J. H. Lee, and S. W. Kim, *Adv. Mater.*, **30**, 1800342 (2018). [DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.201800342>]
- [25] B. W. Li, M. Osada, Y. Ebina, S. Ueda, and T. Sasaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **138**, 7621 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1021/jacs.6b02722>]
- [26] S. Zhang, Y. Liu, J. Zhou, M. Ma, A. Gao, B. Zheng, L. Li, X. Su, G. Han, J. Zhang, Y. Shi, X. Wang, and Y. Hao, *Nanoscale Res. Lett.*, **15**, 157 (2020). [DOI: <https://doi.org/10.1186/s11671-020-03384-z>]
- [27] J. W. Chen, S. T. Lo, S. C. Ho, S. S. Wong, T.H.Y. Vu, X. Q. Zhang, Y. D. Liu, Y. Y. Chiou, Y. X. Chen, J. C. Yang, Y. C. Chen, Y. H. Chu, Y. H. Lee, C. J. Chung, T. M. Chen, C. H. Chen, and C. L. Wu, *Nat. Commun.*, **9**, 3143 (2018). [DOI: <https://doi.org/10.1038/s41467-018-05326-x>]
- [28] M. Osada and T. Sasaki, *APL Mater.*, **7**, 120902 (2019). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.5129447>]