

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2019년 6월 6일 (06.06.2019)



(10) 국제공개번호
WO 2019/106644 A1

(51) 국제특허분류:
C22F 1/00 (2006.01) C21D 9/46 (2006.01)
C21D 1/40 (2006.01) C22F 1/14 (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/IB2018/059992

(22) 국제출원일: 2018년 12월 13일 (13.12.2018)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2017-0160210 2017년 11월 28일 (28.11.2017) KR

(71) 출원인: 기초과학연구원 (INSTITUTE FOR BASIC SCIENCE) [KR/KR]; 34126 대전시 유성구 엑스포로 55, Daejeon (KR). 울산과학기술원 (UNIST(ULSAN NATIONAL INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY)) [KR/KR]; 44919 울산시 울주군 언양읍 유니스트길 50, Ulsan (KR).

(72) 발명자: 로드니루오프 (RODNEY S., Ruoff); 44919 울산시 울주군 언양읍 유니스트길 50, 101-411, Ulsan (KR). 진성환 (JIN, Sunghwan); 44919 울산시 울주군 언양읍 유니스트길 50, 101-406, Ulsan (KR).

(74) 대리인: 특허법인 플러스 (PLUS INTERNATIONAL IP LAW FIRM); 35209 대전시 서구 한밭대로 809 10층, Daejeon (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU,

ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

규칙 4.17에 의한 선언서:

— 신규성을 해치지 아니하는 개시 또는 신규성 상실의 예외에 관한 선언 (규칙 4.17(v))

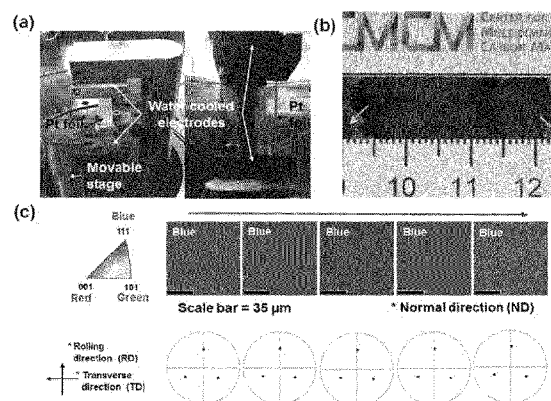
공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))
— 청구범위 보정 기한 만료 전의 공개이며, 보정서를 접수하는 경우 그에 관하여 별도 공개함 (규칙 48.2(h))
— 하나 또는 그 이상의 우선권주장과 관련된 우선권 회복 신청에 관한 정보와 함께 (규칙 26의2.3 및 48.2(b)(vii))

(54) Title: MONOCRYSTALLINE METAL FOIL AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR

(54) 발명의 명칭: 단결정 금속포일 및 이의 제조방법

[도 1]



(57) Abstract: The present invention relates to a method for manufacturing a monocrystalline metal foil and a monocrystalline metal foil manufactured thereby, the method comprising the steps of: fixing both ends of a polycrystalline metal foil to electrodes; and heat-treating the fixed polycrystalline metal foil to manufacture a monocrystalline metal foil.

(57) 요약서: 본 발명은 다결정 금속포일의 양 말단을 전극으로 각각 고정하는 단계 및 상기 고정된 다결정 금속포일을 열처리하여 단결정 금속포일을 제조하는 단계를 포함하는 단결정 금속포일의 제조방법과 이로부터 제조된 단결정 금속포일에 관한 것이다.



WO 2019/106644 A1

명세서

발명의 명칭: 단결정 금속포일 및 이의 제조방법

기술분야

- [1] 본 발명은 단결정 금속포일과 이의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게, 다결정 금속포일에 가해지는 응력을 최소화한 조건에서 열처리하여 대면적으로 단결정 금속포일을 제조하는 방법과 이로부터 제조된 단결정 금속포일에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 단결정 금속은 샘플전체가 결정립계 (grain boundary)가 없는 단일 결정으로 이루어져 있는 물질을 의미하며, 다결정 금속 대비 특수한 성질을 나타내는 것으로 알려져 있다. 단결정 구리의 경우, 결정립계에서 전자산란이 없기 때문에, 다결정 구리 및 은보다도 더 높은 전기전도도를 가지는 것으로 보고된 바 있으며, 단결정 초합금 (superalloy)의 경우, 결정립계 슬립 (slip) 현상이 없기 때문에 우수한 크리프 (creep) 저항성 특성을 가지는 것으로 보고된 바 있다. 또한 균일한 표면결정방향으로 인해 일산화탄소 산화 (CO oxidation), 산소 환원 (O_2 reduction) 등 다양한 화학반응을 위한 촉매로 쓰일 수 있다. 특히 최근에는 단결정 금속을 그래핀을 포함한 2차원 나노소재의 성장을 위한 촉매로써 활용하는 것이 많은 연구자들의 관심을 받고 있다.
- [3] 한편, 그래핀은 우수한 전하이동도, 광학적 투명도, 기계적 강도 및 유연성, 내환경성 등의 특성을 가진 2차원 나노물질로서, 다기능성 나노복합소재, 투명 전극 소재, 차세대 반도체 소자 등 다양한 분야에 응용될 수 있는 소재이다.
- [4] 이와 같은 그래핀을 대면적으로 제조하기 위한 방법으로 화학기상증착법 (chemical vapor deposition, CVD)이 널리 쓰이고 있다. CVD를 통한 그래핀의 제조방법은 고온에서 전이금속 촉매층을 이용하여 탄소함유 전구체로부터 그래핀을 합성하는 방법이다.
- [5] CVD를 통한 그래핀을 제조 시, 그래핀은 전이금속층의 원자구조와 에피택시 (epitaxy) 성장을 나타낼 수 있는 것으로 알려져 있다. 주로 상업적으로 쉽게 구할 수 있는 다결정 (poly-crystalline) 전이금속층이 주로 사용되기 때문에, 대부분의 경우 다결정 그래핀이 얻어진다. 다결정 그래핀은 단결정 그래핀에 비해, 결정립계에서 전하 (carrier) 및 포논 (phonon)의 산란, 응력집중 현상이 발생하여, 상대적으로 더 낮은 물성을 나타내게 된다.
- [6] 따라서 대면적 단결정 그래핀을 합성하기 위해서는, 대면적의 단결정 금속층을 형성할 수 있는 방법의 개발이 선행되어야 할 필요가 있다.
- [7] 단결정 금속을 제조하기 위해서, 열증발법 (thermal evaporation), 전자 빔 증발법 (electron beam evaporation), 스퍼터링 증착법 등을 통해 단결정 사파이어 기판 위에 금속을 에피택시 성장시키고, 이를 바탕으로 그래핀을 합성하는

기술이 보고된 바 있으나, 해당 기술은 고가의 단결정 기판을 사용해야 하므로, 면적이 제한적이고 경제성이 떨어지는 단점이 있다(대한민국 공개특허공보 제10-2013-0020351호).

- [8] 값비싼 단결정 기판 위에 금속층을 형성하는 방법 대신, 상업적으로 쉽게 구할 수 있는 다결정 금속박막을 수소 또는 수소-아르곤 혼합 기체의 주입량, 주입속도, 온도, 압력 및 열처리 시간 등을 조절하여 단결정 금속박막으로 변환하는 방법이 보고된 바 있다(대한민국 공개특허공보 제10-2014-0137301호).
- [9] 그러나, 대한민국 공개특허공보 제10-2014-0137301호의 경우, 다결정 구리박막의 두께가 18 μm 를 초과하면 열처리를 최적의 조건에서 수행함에도 불구하고 구리박막에 결정립(grain)과 결정립계(grain boundary)가 그대로 남아 제대로 된 단결정 구리박막을 제조할 수 없어, 사용 가능한 다결정 구리박막의 두께가 5 내지 18 μm 로, 매우 좁은 범위로 제한되는 문제점이 있었다.
- [10] 또한, 기판 없이 열처리를 수행하는 경우, 챔버에 다결정 구리박막을 그대로 장입하여 챔버 바닥면과 다결정 구리박막이 접촉된 상태로 열처리가 수행됨에 따라, 구리박막의 접촉 부분을 중심으로 결정립 성장 피닝(grain growth pinning) 현상이 발생하거나, 또는 고온 열처리에 의한 금속박막의 열변형에 의해 응력이 발생하여 효과적으로 단결정화가 이루어지지 않음으로써, 다결정의 구리박막이 형성되는 문제점이 있었다.
- [11] 이에, 본 발명자들은 열변형에 의한 응력 발생을 억제하여 대면적의 단결정 금속포일을 제조하고자 지속적으로 연구를 거듭한 끝에 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [12] 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여 본 발명은 다결정 금속포일에 가해지는 응력을 최소화한 조건에서 열처리하여 대면적 단결정 금속포일을 제조하는 방법과 이로부터 제조된 단결정 금속포일을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제 해결 수단

- [13] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 일 양태는 a) 다결정 금속포일의 양 말단을 전극으로 각각 고정하는 단계; 및 b) 상기 고정된 다결정 금속포일을 열처리하여 단결정 금속포일을 제조하는 단계;를 포함하는 단결정 금속포일의 제조방법에 관한 것이다.
- [14] 상기 일 양태에 있어, 상기 열처리는 저항가열에 의해 수행되는 것일 수 있다.
- [15] 상기 일 양태에 있어, 상기 a)단계는, 상기 다결정 금속포일의 양 말단을 고정하는 각각의 전극 중 하나 이상의 전극을 이동시켜 다결정 금속 포일을 곧게 펴는 단계를 더 포함하여 수행되는 것일 수 있다.
- [16] 상기 일 양태에 있어, 상기 b)단계는, i) 상기 전극에 전류를 인가하여 다결정 금속포일을 승온하는 1차 열처리 단계; 및 ii) 최종 승온된 온도에서 일정 시간

동안 어닐링(annealing) 하는 2차 열처리 단계;를 포함하여 수행되는 것일 수 있다.

[17] 또한, 상기 일 양태에 있어, 상기 b)단계의 열처리시 열팽창에 의해 길이가 늘어난 다결정 금속포일을 곧게 펴는 것을 특징으로 하는 것일 수 있다.

[18] 상기 일 양태에 있어, 상기 i)단계는 상기 다결정 금속포일의 양 말단을 고정하는 각각의 전극 중 하나 이상의 전극을 이동시켜 길이가 늘어난 다결정 금속포일을 곧게 펴는 것일 수 있다.

[19] 또한, 상기 일 양태에 있어, 상기 i)단계는 하기 관계식 1을 만족하도록 수행되는 것일 수 있다.

[20] [관계식 1]

$$[21] \quad (L_1 - L_0) \times 0.5 \leq M_{Elo} \leq (L_1 - L_0) \times 1.5$$

[22] (상기 관계식 1에서, M_{Elo} 은 상기 다결정 금속포일의 양 말단을 고정하는 각각의 전극 중 하나 이상의 전극을 이동시켜 증가된 변위이며, L_0 는 1차 열처리 전 다결정 금속포일의 길이이고, L_1 은 1차 열처리를 통한 열팽창에 의해 길이가 늘어난 다결정 금속포일의 길이이다.)

[23] 또한, 상기 일 양태에 있어, 상기 i)단계에서 1차 열처리는 상기 ii)단계의 2차 열처리 온도까지 승온시키는 것일 수 있으며, 상기 2차 열처리 온도는 하기 관계식 2를 만족하도록 수행되는 것일 수 있다.

[24] [관계식 2]

$$[25] \quad 0.3 \times T_m \leq T < T_m$$

[26] (상기 관계식 2에서, T 는 2차 열처리 온도(°C)이며, T_m 은 다결정 금속포일의 금속의 융점 온도(°C)이다.)

[27] 또한, 상기 일 양태에 있어, 상기 다결정 금속포일의 두께는 5 내지 200 μm 일 수 있으며, 상기 다결정 금속포일의 금속은 구리(Cu), 니켈(Ni), 코발트(Co), 철(Fe), 루테튬(Ru), 로듐(Rh), 팔라듐(Pd), 백금(Pt), 은(Ag), 레늄(Re), 이리듐(Ir), 금(Au), 타이타늄(Ti), 지르코늄(Zr), 하프늄(Hf), 바나듐(V), 니오븀(Nb), 탄탈륨(Ta), 크로미늄(Cr), 몰리브덴(Mo), 텅스텐(W), 알루미늄(Al), 아연(Zn), 망간(Mn) 또는 주석(Sn)일 수 있다.

[28] 또한, 상기 일 양태에 있어, 상기 단결정 금속포일은 양면이 동일한 결정면을 가지는 것일 수 있으며, 상기 단결정 금속포일은 평면의 수직방향을 기준으로 (110), (111), (001), (112), (123) 또는 (0001) 결정면을 가지는 것일 수 있다.

[29] 또한, 상기 일 양태에 있어, 상기 열처리하는 수소 기체 분위기, 아르곤 기체 분위기 또는 수소-아르곤 혼합 기체 분위기 하에서 수행되는 것일 수 있다.

[30] 또한, 본 발명의 다른 일 양태는 전술한 단결정 금속포일의 제조방법을 통해 제조된 단결정 금속포일에 관한 것이다.

[31] 또한, 본 발명의 또 다른 일 양태는 양면이 동일한 결정면을 가지며 두께가 5 내지 200 μm 인 단결정 금속포일에 관한 것이다.

[32] 상기 또 다른 일 양태에 있어, 상기 단결정 금속포일은 하기 관계식 3을

만족하는 것일 수 있다.

[33] [관계식 3]

[34] $95 \leq (A_{\text{normal}}/A_{\text{total}}) \times 100$

[35] (상기 관계식 3에서, A_{total} 은 전극에 의해 고정된 영역을 제외한 시편의 전체 면적이며, A_{normal} 은 시편 내 수직면 기준 동일 결정면을 가진 결정립의 면적이다. 이때 상기 동일 결정면은 (110), (111), (001), (112), (123) 또는 (0001) 결정면이다.)

[36] 또한, 본 발명의 또 다른 일 양태는 단결정 금속포일을 제조하기 위한 단결정 금속포일의 제조장치에 관한 것으로, 챔버 및 금속포일 가열부를 포함하며, 상기 챔버는 서로 이격 위치하며 다결정 금속포일의 고정을 위한 제1고정부 및 제2고정부; 상기 제1고정부, 제2고정부, 또는 제1고정부 및 제2고정부와 연결되어 상기 제1고정부와 제2고정부 간의 이격 거리를 조절하는 거리 조절부;를 포함하는 것일 수 있다.

[37] 상기 또 다른 일 양태에 있어, 상기 제1고정부 및 제2고정부는 통전될 수 있도록 각각 제1전극 및 제2전극을 포함하고, 상기 금속포일 가열부가 제1전극 및 제2전극에 연결되어 상기 제1전극 및 제2전극에 열을 가하는 것일 수 있다.

[38] 상기 또 다른 일 양태에 있어, 상기 금속포일 가열부는 상기 제1고정부 및 제2고정부와 분리되어 상기 챔버 내부 또는 외부에 위치하는 히터를 포함하는 것일 수 있다.

[39] 상기 또 다른 일 양태에 있어, 상기 금속포일 가열부는 저항가열(resistive heating)을 통해 열을 가하는 것일 수 있다.

[40] 상기 또 다른 일 양태에 있어, 상기 금속포일 가열부는 냉각장치를 더 포함하는 것일 수 있다.

[41] 상기 또 다른 일 양태에 있어, 상기 단결정 금속포일 제조장치는 상기 챔버로 기체를 주입하는 기체 유입구; 및 상기 챔버에서 기체를 배출하는 기체 배출구를 더 포함하는 것일 수 있다.

[42] 상기 또 다른 일 양태에 있어, 상기 단결정 금속포일 제조장치는 상기 챔버에 연결된 압력조절부를 더 포함하는 것일 수 있다.

발명의 효과

[43] 본 발명에 따른 단결정 금속포일의 제조방법은 다결정 금속포일의 양 말단이 전극에 의해 각각 고정됨으로써, 단결정화될 금속포일 영역(전극에 의해 고정된 말단부를 제외한 영역)이 챔버 등의 다른 물질과 접촉하지 않도록 하여 접촉 부분을 중심으로 결정립 성장 피닝 현상이 발생하는 것을 최소화 할 수 있다.

[44] 아울러, 다결정 금속포일의 양 말단이 전극에 의해 각각 고정됨과 동시에 열처리를 통한 열팽창에 의해 다결정 금속포일의 길이가 늘어나더라도, 전극의 위치를 이동시켜 다결정 금속포일이 다시 곧게 펴진 상태가 되도록 한 후 열처리를 수행함에 따라 응력 발생을 억제하여 대면적의 단결정 금속포일을 제조할 수 있다는 장점이 있다.

- [45] 또한, 다결정 금속포일의 일면이 챔버 등의 다른 물질과 서로 닿지 않아 다결정 금속포일의 양면이 동일한 조건에서 열처리됨으로써 보다 효과적으로 단결정화가 이루어지도록 할 수 있으며, 이에 따라 제조된 단결정 금속포일은 양면이 동일한 결정면을 가질 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [46] 도 1의 (a)는 본 발명의 일 예에 따라 1차 열처리를 통한 열팽창에 의해 다결정 백금포일의 길이가 늘어난 만큼 하부 전극을 아래로 이동시켜 단결정 백금포일을 제조하는 방법을 나타낸 사진이다. 도 1의 (b)는 동일 조건에서 2차 열처리까지 수행한 후의 단결정 백금포일 사진으로, 도 2의 백금포일 대비 포일의 굽힘 발생이 최소화되어 결정립계가 형성되지 않은 것을 확인할 수 있다. 단, 시편 양 말단, 즉 양 전극과 근접한 화살표로 표시된 영역은 다결정 영역으로, 이는 냉각장치를 구비하고 있는 가열부에 의한 전극 주변부의 온도 강하에서 기인한 것이다. 도 1의 (c)는 도 1의 (b)에서 제조된 단결정 백금포일의 EBSD(electron backscatter diffraction)의 IPF(inverse pole figure) 맵 분석결과이다.
- [47] 도 2의 (a)는 1차 열처리를 통한 열팽창에 의해 다결정 백금포일의 길이가 늘어난 만큼 하부 전극을 아래로 이동시키지 않아, 다결정 백금포일의 중간 부분에서 응력집중에 의한 굽힘 혹은 휘어짐이 발생한 것을 나타낸 사진이다. 도 2의 (b)는 동일 조건에서 2차 열처리까지 수행한 후의 백금포일 사진으로, 굽힘 혹은 휘어짐이 발생한 부분에서 결정립계가 형성된 것을 확인할 수 있다. 도 2의 (c)는 도 2의 (b)에서 제조된 백금포일의 EBSD(electron backscatter diffraction)의 IPF(inverse pole figure) 맵 분석결과이다.
- [48] 도 3의 (a), (b), (c)는 각각 다결정 니켈(a), 팔라듐(b), 코발트(c) 금속포일을 본 발명에서 제시된 방법을 통해 1380°C에서 3시간, 1400°C에서 3시간, 1400°C에서 6시간동안 열처리하여 제조된 단결정 금속포일들의 사진이다.
- [49] 도 1 내지 3의 단결정 금속포일 사진에서 각각의 붉은 점선은 단결정 영역과 다결정 영역 간의 결정립계 혹은 수 cm 수준의 크기를 가지는 단결정 영역 간 결정립계를 나타낸다.

발명의 실시를 위한 형태

- [50] 이하 첨부한 도면들을 참조하여 본 발명에 따른 단결정 금속포일과 이의 제조방법에 대하여 상세히 설명한다.
- [51] 다음에 소개되는 도면들은 당업자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 예로서 제공되는 것이다. 따라서, 본 발명은 이하 제시되는 도면들에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있으며, 이하 제시되는 도면들은 본 발명의 사상을 명확히 하기 위해 과장되어 도시될 수 있다. 이때, 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가지며, 하기의 설명 및 첨부 도면에서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지

기능 및 구성에 대한 설명은 생략한다.

[52] 본 발명은 다결정 금속포일에 가해지는 응력을 최소화한 조건에서 열처리하여 대면적 단결정 금속포일을 제조하는 방법과 이로부터 제조된 단결정 금속포일에 관한 것이다.

[53] 기존 단결정 금속포일의 제조방법의 경우, 다결정 구리포일의 두께가 18 μm 를 초과하면 열처리를 최적의 조건에서 수행함에도 불구하고 구리포일에 결정립(grain)과 결정립계(grain boundary)가 그대로 남아 제대로 된 단결정 구리포일을 제조할 수 없어, 사용 가능한 다결정 구리포일의 두께가 5 내지 18 μm 로, 매우 좁은 범위로 제한되는 문제점이 있었다.

[54] 또한, 기판 없이 열처리를 수행하는 경우, 챔버에 다결정 구리포일을 그대로 장입하여 챔버 바닥면과 다결정 구리포일이 접촉된 상태로 열처리가 수행됨에 따라, 구리포일의 접촉 부분을 중심으로 결정립 성장 피닝(grain growth pinning) 현상이 발생하거나, 또는 고온 열처리에 의한 금속포일의 열변형에 의해 응력이 발생하여 효과적으로 단결정화가 이루어지지 않음으로써, 다결정의 구리포일이 형성되는 문제점이 있었다.

[55] 이에, 본 발명자들은 열변형에 의한 응력 발생을 억제하여 대면적의 단결정 금속포일을 제조하고자 지속적으로 연구를 거듭한 끝에 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

[56] 상세하게, 본 발명의 일 양태는 a) 다결정 금속포일의 양 말단을 전극으로 각각 고정하는 단계; 및 b) 상기 고정된 다결정 금속포일을 열처리하여 단결정 금속포일을 제조하는 단계;를 포함하는 단결정 금속포일의 제조방법에 관한 것이다.

[57] 본 발명은 다결정 금속포일의 양 말단이 전극에 의해 각각 고정됨으로써, 단결정화될 금속포일 영역(전극에 의해 고정된 말단부를 제외한 영역)이 챔버 등의 다른 물질과 접촉하지 않도록 하여 접촉 부분을 중심으로 결정립 성장 피닝 현상이 발생하는 것을 최소화 할 수 있다.

[58] 아울러, 다결정 금속포일의 일면이 챔버 등의 다른 물질과 서로 접촉하지 않아 다결정 금속포일의 양면이 동일한 조건에서 열처리됨으로써 보다 효과적으로 단결정화가 이루어지도록 할 수 있으며, 이에 따라 제조된 단결정 금속포일은 양면이 동일한 결정면을 가질 수 있다. 특히, 단결정 금속포일이 수평면(in-plane) 및 수직면(plane normal) 양쪽에서 각각 동일한 결정면을 가질 수 있음에 따라 고품질의 단결정 금속포일을 제조할 수 있다. 구체적으로 단결정 금속포일은 수직면을 기준으로 (110), (111), (001), (112), (123) 또는 (0001) 결정면을 가질 수 있다.

[59] 이하, 본 발명의 일 양태에 따른 단결정 금속포일의 제조방법에 대하여 보다 구체적으로 설명한다.

[60]

[61] 먼저, 본 발명의 일 양태에 따른 단결정 금속포일의 제조방법은 a) 다결정

금속포일의 양 말단을 전극으로 각각 고정하는 단계를 수행할 수 있다.

[62] 이때, 다결정 금속포일의 양 말단을 전극으로 각각 고정하는 방법은 특별히 제한하지 않으며, 예를 들면 두 개의 바 사이에 다결정 금속포일을 위치시킨 후 볼트로 고정하거나 또는 롤 형태의 전극에 다결정 금속포일을 감는 등의 방법으로 다결정 금속포일을 고정할 수 있다. 그러나 이는 하나의 일 구현예일 뿐 다결정 금속포일을 고정할 수 있는 형태라면 특별히 한정하지 않으며, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.

[63] 보다 상세하게, 본 발명의 일 양태에 따른 a)단계에 있어, 상기 a)단계는, 상기 다결정 금속포일의 양 말단을 고정하는 각각의 전극 중 하나 이상의 전극을 이동시켜 다결정 금속 포일을 곧게 펴는 단계를 더 포함할 수 있다. 상기 곧게 펴는 단계는 상기 다결정 금속포일의 양 말단이 고정된 상태에서 하나 이상의 전극을 이동시켜 수행될 수 있으며, 상기 전극의 이동은 하나의 전극 또는 두 개의 전극을 모두 이동시키는 것을 포함할 수 있다. 상기 곧게 펴는 단계를 포함함으로써, 다결정 금속포일의 양 말단을 전극으로 고정하여 곧게 펴진 상태로 열처리를 수행할 수 있으며, 다결정 금속포일에 가해지는 응력을 최소화하고, 이로부터 대면적의 단결정 금속포일을 제조할 수 있다.

[64] 이때, 다결정 금속포일은 다결정 금속포일의 양 말단이 서로 이격 위치하는 두 전극에 의해 고정되어 곧게 펴진 상태를 유지할 수 있으며, 두 전극에 의해 고정되는 영역을 제외한 비고정부는 다른 물질과 전혀 접촉하지 않은 상태일 수 있다. 즉, 상기 비고정부는 완전히 개방된 상태일 수 있으며, 이에 따라 열처리 시 다결정 금속포일과 다른 물질과의 접촉에 의해 발생하는 결정립 성장 피닝 현상 및 열변형에 의한 응력을 방지할 수 있다. 이때 상기 '곧게 펴진'이란 용어는 다결정 금속포일이 주름이나 구김 또는 굴곡 없이 실질적으로 완전히 평평하게 펴진 상태를 의미한다.

[65] 아울러, 본 발명의 일 양태에 따른 다결정 금속포일의 제조방법은 다결정 금속포일의 양 말단을 전극으로 고정하여 곧게 펴진 상태를 유지한 채 열처리를 수행하여 단결정 금속포일을 제조하는 것임에 따라, 다결정 금속포일과 바닥면이 이루는 각도는 전혀 중요하지 않으며, 다결정 금속포일이 곧게 펴진 상태를 유지할 수 있다면 다결정 금속포일과 바닥면이 어떤 각도를 이루든 무방하다.

[66] 한편, 본 발명의 일 양태에 있어, 보다 효과적으로 단결정화가 이루어지도록 하기 위해서는 다결정 금속포일의 두께를 적절하게 조절해주는 것이 바람직하다.

[67] 일 양태로, 다결정 금속포일의 두께는 5 내지 200 μm 일 수 있으며, 바람직하게는 10 내지 100 μm , 비한정적인 일 예로 20 내지 100 μm 일 수 있다. 상기 범위에서 단결정 금속포일을 효과적으로 제조할 수 있으나 이는 비한정적인 일예일 뿐 상기 두께에 제한받지 않는다. 이와 같은 범위 내에서 다결정 금속포일에 가해지는 응력을 최소화함으로써 단결정 금속포일을 대면적으로 제조할 수

있으며, 또한 시편 취급이 용이하다. 두께가 너무 얇은 경우, 표면에너지에 의해 수직면 기준 (111) 결정면을 가진 단결정 금속포일이 쉽게 만들어질 수 있으나, 열처리 시 변형에 의한 응력 발생의 증가로 결정립계의 형성이 많아질 수 있어 좋지 않다. 반대로, 금속포일의 두께가 너무 두꺼운 경우, 결정립의 성장이 제한될 수 있어 단결정 금속포일을 대면적으로 제조함에 있어 어려움이 있을 수 있다.

[68] 다결정 금속포일은 전이금속이라면 특별히 한정하지 않고 사용할 수 있으며, 보다 구체적으로 예를 들면, 다결정 금속포일의 금속은 구리(Cu), 니켈(Ni), 코발트(Co), 철(Fe), 루테튬(Ru), 로듐(Rh), 팔라듐(Pd), 백금(Pt), 은(Ag), 레늄(Re), 이리듐(Ir), 금(Au), 타이타늄(Ti), 지르코늄(Zr), 하프늄(Hf), 바나듐(V), 니오븀(Nb), 탄탈륨(Ta), 크로미늄(Cr), 몰리브덴(Mo), 텅스텐(W), 알루미늄(Al), 아연(Zn), 망가니즈(Mn) 또는 주석(Sn) 등일 수 있다.

[69] 일 양태로, 면심입방구조(face centered cubic, FCC)나 육방밀집구조(hexagonal close packing, HCP)와 같이 조밀충전구조를 가진 전이금속포일은 FCC의 경우 (111) 결정면이, HCP의 경우 (0001) 결정면이 가장 낮은 표면에너지를 가진다. 이러한 이유로, 다른 물질과의 접촉에 의한 결정립 성장 피닝 및 서로 다른 열팽창계수에 의한 열응력 발생 등 추가적인 외력이 없는 조건 하에서 금속의 용점 근처에서 열처리를 행하게 되면, FCC 금속의 경우 (111) 결정면을, HCP 금속의 경우 (0001) 결정면을 가지도록 자발적으로 재결정화 되어 대면적 단결정 금속포일을 형성할 수 있다.

[70] 본 발명의 일 양태에 있어, 상기 b)단계에서는 상기 곧게 펴진 다결정 금속포일을 열처리하여 단결정 금속포일을 제조하는 단계를 포함할 수 있다.

[71] 보다 구체적인 일 양태로, 상기 b)단계는, i) 상기 전극에 전류를 인가하여 다결정 금속포일을 승온하는 1차 열처리 단계; 및 ii) 최종 승온된 온도에서 일정 시간 동안 어닐링(annealing) 하는 2차 열처리 단계;를 포함하여 수행될 수 있다.

[72] 다결정 금속포일을 열처리할 시 열에 의한 팽창에 의해 다결정 금속포일의 길이가 늘어남으로 인하여 다결정 금속포일에 응력이 가해질 수 있다. 그러나, 본 발명의 일 양태에 따른 단결정 금속포일의 제조방법은 길이가 늘어난 다결정 금속포일을 다시 곧게 펴 열처리를 수행함으로써 다결정 금속포일에 가해지는 응력을 최소화할 수 있으며, 이를 통해 결정립 성장 피닝 현상의 발생을 방지하여 대면적의 단결정 금속포일을 효과적으로 제조할 수 있다.

[73] 상세하게, 본 발명의 일 양태에 따른 상기 i)단계는 우선적으로 단결정 금속포일의 제조를 위한 열처리 조건으로 온도를 승온시킨 후 길이가 변화된 다결정 금속포일을 다시 곧게 펴는 단계로, 상기 i)단계는 상기 다결정 금속포일의 양 말단을 고정하는 각각의 전극 중 하나 이상의 전극을 이동시켜 길이가 늘어난 다결정 금속포일을 곧게 펼 수 있다. 단결정 금속포일의 제조를 위한 열처리 조건의 온도로 승온시킬 시 다결정 금속포일의 길이가 열팽창 현상에 의해 늘어날 수 있으며, 이 경우 도 2의 (a)에 도시된 바와 같이 다결정

금속포일의 길이가 늘어남에 따라 다결정 금속포일의 일부 영역에 휘어짐이 발생할 수 있다. 이에 따라, 열처리를 수행하여 다결정 금속포일의 길이가 늘어남과 동시에 길이가 늘어난 다결정 금속포일을 다시 곧게 펴는 과정을 수행하여 다결정 금속포일의 곧게 펴진 상태를 지속적으로 유지할 수 있도록 하여 주는 것이 매우 중요하다.

- [74] 본 발명의 일 양태에 따른 상기 i)단계에 있어, 길이가 늘어난 다결정 금속포일을 다시 곧게 펴는 방법은 특별히 한정되진 않으나, 바람직하게, 상기 다결정 금속포일의 양 말단을 고정하는 각각의 전극 중 어느 하나의 전극, 또는 양 전극을 이동시켜 길이가 늘어난 다결정 금속포일을 다시 곧게 펼 수 있다.
- [75] 이와 같이, 다결정 금속포일의 양 말단이 전극에 의해 각각 고정됨과 동시에 열처리를 통한 열팽창에 의해 다결정 금속포일의 길이가 늘어나더라도, 전극의 위치를 이동시켜 다결정 금속포일이 다시 곧게 펴진 상태가 되도록 한 후 열처리를 수행함에 따라 응력 발생을 억제하여 대면적의 단결정 금속포일을 제조할 수 있다는 장점이 있다.
- [76] 보다 상세하게, 상기 i)단계에서 열처리 조건 시 열팽창 현상에 따른 다결정 금속포일의 일부 영역의 휘어짐 현상은 대면적 단결정 금속포일의 제조에서 반드시 제거되어야 하므로 하나 이상의 전극을 이동하여 다결정 금속 포일이 곧게 펴진 상태로 유지되어야 한다. 그러나 상기 i)단계의 열처리를 수행하더라도 대면적으로 단결정 금속포일이 제조되지 않을 수 있으므로, 단결정 금속포일의 대면적화를 위해 상기 ii)단계의 열처리를 수행함으로써 효과적으로 단결정 금속포일을 대면적으로 제조할 수 있다.
- [77] 상기 다결정 금속포일의 열처리 시, 상기 i)단계와 ii)단계는 냉각단계 없이 연속적으로 수행되는 것일 수 있으며, 연속적으로 수행됨에 따라 공정이 간단해지며, 추가적인 전극의 이동이 없이 용이하게 단결정 금속포일을 제조할 수 있는 장점이 있다.
- [78] 본 발명의 일 양태에 있어, 금속포일을 곧게 펴기 위해 전극의 이동을 상세하게 예를 들면, 상기 i)단계는 하기 관계식 1을 만족하도록 수행될 수 있다.
- [79] [관계식 1]
- [80] $(L_1 - L_0) \times 0.5 \leq M_{Elo} \leq (L_1 - L_0) \times 1.5$
- [81] (상기 관계식 1에서, M_{Elo} 은 상기 다결정 금속포일의 양 말단을 고정하는 각각의 전극 중 어느 하나의 전극을 이동시켜 증가된 변위이며, L_0 는 1차 열처리 전 다결정 금속포일의 길이이고, L_1 은 1차 열처리를 통한 열팽창에 의해 길이가 늘어난 다결정 금속포일의 길이이다.)
- [82] 보다 바람직하게는 $(L_1 - L_0) \times 0.8 \leq M_{Elo} \leq (L_1 - L_0) \times 1.2$ 을, 더욱 바람직하게는 $(L_1 - L_0) \times 0.9 \leq M_{Elo} \leq (L_1 - L_0) \times 1.1$ 을, 가장 바람직하게는 $(L_1 - L_0) = M_{Elo}$ 를 만족하도록 c)단계를 수행하는 것이 응력 발생을 최소화함에 있어 가장 좋다.
- [83] 즉, 다결정 금속포일의 길이가 늘어난 만큼 두 개의 전극 중 어느 하나의 전극을 다른 전극의 반대 방향으로 이동시켜 두 전극 간의 이격 거리가 더욱 벌어지도록

하거나, 또는 양 전극을 서로의 반대 방향으로 이동시켜 두 전극 간의 이격 거리가 더욱 벌어지도록 할 수 있으며, 이 이격 거리는 다결정 금속포일이 열팽창에 의해 늘어난 길이만큼 더 벌어질 수 있다. 비한정적인 일 구현 예로, 다결정 금속포일이 열팽창에 의해 늘어난 길이($L_1 - L_0$)가 1 mm일 경우, 전극의 이동 거리(M_{elo})는 0.5 내지 1.5 mm, 보다 바람직하게는 0.8 내지 1.2 mm, 더욱 바람직하게는 0.9 내지 1.1 mm, 가장 바람직하게는 1 mm일 수 있다.

[84]

[85] 한편, 본 발명의 일 양태에 있어, 상기 i)단계의 1차 열처리는 단결정 금속포일의 제조를 위한 열처리 조건의 온도로 온도를 승온시키는 것일 수 있으며, 구체적으로 예를 들면 i)단계에서 1차 열처리는 상기 ii)단계의 2차 열처리 온도까지 승온시키는 것일 수 있다. 이때, ii)단계의 2차 열처리 온도는 ii)단계의 설명에서 구체적으로 후술하도록 한다.

[86] 아울러, 본 발명의 일 양태에 있어, i)단계의 1차 열처리 수행 시간은 특별히 한정하지 않으며, ii)단계의 2차 열처리 온도까지 승온되는 시간이면 족하다. 구체적으로 예를 들면, i)단계의 1차 열처리 수행 시간은 3 내지 30분, 보다 좋게는 5 내지 20분일 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.

[87] 다음으로, i)단계에 의해 다결정 금속포일이 다시 곧게 펴진 상태가 되면, ii)단계에서 상기 다시 곧게 펴진 다결정 금속포일을 2차 열처리하여 단결정 금속포일을 제조하는 단계를 수행할 수 있다.

[88] 이때, 상기 2차 열처리는 앞서 언급한 바와 같이 1차 열처리에 의해 승온된 온도와 동일한 온도 조건에서 수행될 수 있다.

[89] 구체적인 일 양태로, 상기 2차 열처리 온도는 하기 관계식 2를 만족하도록 수행될 수 있다.

[90] [관계식 2]

$$[91] \quad 0.3 \times T_m \leq T < T_m$$

[92] (상기 관계식 2에서, T는 2차 열처리 온도(°C)이며, T_m 은 다결정 금속포일의 금속의 융점 온도(°C)이다.)

[93] 이와 같이 금속포일의 종류에 따라 열처리 조건을 달리 수행함으로써 단결정 금속포일을 효과적으로 제조할 수 있다. 보다 구체적으로 예를 들면, 융점의 온도가 3422°C로 가장 높은 텅스텐의 경우, 약 3400°C의 온도에서 열처리를 수행할 수 있다. 보다 좋게는 $0.6 \times T_m \leq T < T_m$ 온도 조건에서 2차 열처리를 수행할 수 있으며, 금속의 융점보다는 낮은 온도에서 수행하는 것이 대면적의 단결정 금속포일을 효과적으로 제조함에 있어 바람직하다.

[94] 아울러, 본 발명의 일 양태에 있어, 2차 열처리 시간은 특별히 한정하지 않으나, 구체적으로 예를 들면 0.5 내지 100 시간, 좋게는 10 내지 60 시간 동안 수행하는 것이 대면적의 단결정 금속포일을 효과적으로 제조함에 있어 바람직하다.

[95] 한편, 본 발명의 일 양태에 따른 단결정 금속포일의 제조방법에 있어, 상기 열처리, 구체적으로 1차 열처리 및 2차 열처리는 다결정 금속포일의 양 말단에

고정된 전극에 의해 수행될 수 있으며, 구체적으로 예를 들면 상기 열처리하는 저항가열(resistive heating)에 의해 수행될 수 있다. 이때 저항가열은 저항에 의해 발생하는 줄열에 의해 가열되는 줄 가열(Joule heating)을 의미하는 것일 수 있다.

[96] 또한, 본 발명의 일 양태에 따른 단결정 금속포일의 제조방법에 있어, 상기 열처리하는 수소 기체 분위기, 아르곤 기체 분위기 또는 수소-아르곤 혼합 기체 분위기 하에서 수행되는 것이 바람직하며, 상기 수소 기체 분위기, 아르곤 기체 분위기 혹은 수소-아르곤 혼합 기체는 1 내지 500 sccm으로 주입될 수 있다. 수소-아르곤 혼합 기체를 주입할 경우, 수소 : 아르곤 기체의 혼합 비율(sccm 비율)은 1 : 0.1 내지 10일 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다. 수소 기체 분위기 또는 수소-아르곤 혼합 기체 분위기 하에서 열처리를 수행함으로써 금속포일의 산화를 방지할 수 있으며, 금속원자의 이동(migration)이 가속되어 결정성장을 촉진할 수 있다.

[97] 또한, 본 발명은 전술한 단결정 금속포일의 제조방법을 통해 제조된 단결정 금속포일을 제공한다.

[98] 구체적으로, 본 발명의 일 양태에 따른 단결정 금속포일은 양면이 동일한 결정면을 가지며 두께가 5 내지 200 μm 인 것일 수 있으며, 보다 구체적으로는 하기 관계식 3을 만족하는 것일 수 있다. 이때, 상기 관계식 3을 산출하기 위한 시편의 크기는 특별히 한정되진 않으나, 일 양태에서 $A_{\text{normal}}/A_{\text{total}}$ 는 1 cm $\times$ 4 cm의 크기를 가진 시편을 기준으로 측정될 수 있다.

[99] [관계식 3]

$$[100] \quad 95 \leq (A_{\text{normal}}/A_{\text{total}}) \times 100$$

[101] (상기 관계식 3에서, A_{total} 은 전극에 의해 고정된 영역을 제외한 시편의 전체 면적이며, A_{normal} 은 시편 내 수직면 기준 동일 결정면을 가진 결정립의 면적이다. 이때 상기 동일 결정면은 (110), (111), (001), (112), (123) 또는 (0001) 결정면이다.)

[102] 앞서 언급한 바와 같이, 본 발명은 다결정 금속포일의 양 말단이 전극에 의해 각각 고정됨으로써, 단결정화될 금속포일 영역(전극에 의해 고정된 말단부를 제외한 영역)이 챔버 등의 다른 물질과 접촉하지 않도록 하여 접촉 부분을 중심으로 결정립 성장 피닝 현상이 발생하는 것을 최소화 할 수 있다.

[103] 아울러, 다결정 금속포일의 양 말단이 전극에 의해 각각 고정됨과 동시에 열처리를 통한 열팽창에 의해 다결정 금속포일의 길이가 늘어나더라도, 전극의 위치를 이동시켜 다결정 금속포일이 다시 곧게 펴진 상태가 되도록 한 후 열처리를 수행함에 따라 응력 발생을 억제하여 대면적의 단결정 금속포일을 확보할 수 있다는 장점이 있다.

[104] 또한, 다결정 금속포일의 일면이 챔버 등의 다른 물질과 서로 닿지 않아 다결정 금속포일의 양면이 동일한 조건에서 열처리됨으로써 보다 효과적으로 단결정화가 이루어지도록 할 수 있으며, 이에 따라, 제조된 단결정 금속포일은 양면이 동일한 결정면을 가질 수 있다. 특히, 단결정 금속포일이 수평면 (in-plane) 및 수직면 (plane normal) 양쪽에서 각각 동일한 결정면을 가질 수 있음에 따라

고품질의 단결정 금속포일을 제조할 수 있다. 구체적으로 단결정 금속포일은 수직면을 기준으로 (110), (111), (001), (112), (123) 또는 (0001) 결정면을 가질 수 있다.

- [105] 이처럼 본 발명에 따른 고품질, 대면적의 단결정 금속포일은, 기존 다결정 또는 단결정 금속포일이 사용되던 분야라면 특별히 그 분야를 한정하지 않고 사용될 수 있다. 일 양태로, 다결정 금속 대비 단결정 금속이 가지는 우수한 전기전도성 및 열전도성을 바탕으로 인쇄회로기판, 방열판 등의 전기전자 제품 분야 전반에 걸쳐 고성능 금속부품소재로 활용될 수 있다. 특히나 이는 전기, 전자 제품의 소형화 및 고집적화 추세에 적합한 고효율 부품을 제공할 수 있다. 또한 본 발명에 의해 제조된 단결정 금속포일이 가진 균일한 표면 결정성은 그래핀 및 2차원 나노소재의 합성 및 각종 화학반응을 위한 촉매로 광범위하게 활용되어 질 수 있다.
- [106] 또한, 본 발명은 전술한 단결정 금속포일을 제조할 수 있는 단결정 금속포일의 제조장치를 제공한다.
- [107] 상세하게, 본 발명의 일 양태에 따른 단결정 금속포일 제조장치는 챔버 및 금속포일 가열부를 포함하며, 상기 챔버는 서로 이격 위치하며 다결정 금속포일의 고정을 위한 제1고정부 및 제2고정부; 상기 제1고정부, 제2고정부, 또는 제1고정부 및 제2고정부와 연결되어 상기 제1고정부와 제2고정부 간의 이격 거리를 조절하는 거리 조절부;를 포함하는 것일 수 있다.
- [108] 구체적으로, 본 발명의 일 양태에 있어, 상기 제1고정부 및 제2고정부는 통전될 수 있도록 각각 제1전극 및 제2전극을 포함하고, 상기 금속포일 가열부가 제1전극 및 제2전극에 연결되어 상기 제1전극 및 제2전극에 열을 가하는 것일 수 있다.
- [109] 본 발명의 일 양태에 있어, 상기 제1전극과 제2전극은 도 1의 (a)에 도시된 바와 같이 서로 이격되게 다결정 금속포일의 양 말단에 각각 구비되되, 다결정 금속포일을 고정시킬 수 있는 형태일 수 있다. 예를 들면 두 개의 바 사이에 다결정 금속포일을 위치시킨 후 볼트로 고정한 형태 또는 롤 형태의 전극에 포일이 감겨져 고정된 형태 등을 가진 것일 수 있다. 그러나 이는 하나의 일 구현예일 뿐 다결정 금속포일을 고정할 수 있는 형태라면 특별히 한정하지 않으며, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.
- [110] 상기 제1전극 및 제2전극은 당업계에 통상적으로 사용되는 것일 수 있으며, 비 한정적인 일 구체예로, 제1전극 및 제2전극은 서로 독립적으로 금(Au) 전극, 은(Ag) 전극, 구리(Cu) 전극, 철(Fe) 전극 또는 이들의 합금 전극 등일 수 있으며, 상기 제1전극 및 제2전극은 서로 독립적으로 금, 은, 백금, 구리, 철, 니켈 등의 전도성이 우수한 금속 및 합금, 그들에 의해 도금된 형태까지 포함할 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.
- [111] 본 발명의 일 양태에 있어, 상기 금속포일 가열부는 제1전극 및 제2전극으로 열을 전달하여 다결정 금속포일의 온도를 높여 단결정화를 수행하기 위한

것으로, 상기 금속포일 가열부는 상기 제1고정부 및 제2고정부와 분리되어 상기 챔버 내부 또는 외부에 위치하는 히터를 포함하는 것일 수 있다. 구체적으로, 상기 금속포일 가열부는 제1전극 및 제2전극으로 열을 전달하여 다결정 금속포일의 온도를 원하는 온도로 올릴 수 있는 것이라면 특별히 한정하지 않고 사용할 수 있으며, 구체적으로 예를 들면 금속포일 가열부는 저항가열 (resistive heating)을 통해 열을 가하는 것일 수 있다.

[112] 또한, 본 발명의 일 양태에 있어, 상기 금속포일 가열부는 냉각장치를 더 포함할 수 있다. 상기 냉각장치는 열처리 중 다결정 또는 단결정 금속포일에서 발생하는 고열에 의한 전극의 변형, 전극과 다결정 또는 단결정 금속포일 간의 접합 및 각종 화학반응을 방지하기 위해 포함될 수 있다. 상기 냉각장치는 챔버 내에 포함되어 챔버의 온도를 떨어뜨릴 수 있는 공지의 수단이라면 제한받지 않고 사용될 수 있다.

[113] 한편, 본 발명의 일 양태에 있어, 상기 거리 조절부는 제1고정부, 제2고정부, 또는 제1고정부 및 제2고정부의 위치를 조절하여 제1고정부와 제2고정부 간의 이격 거리를 조절함으로써 다결정 금속포일이 곧게 펴진 상태를 유지할 수 있도록 하는 것으로, 제1고정부, 제2고정부, 또는 제1고정부 및 제2고정부의 위치를 조절할 수 있다면 그 형태 및 재질은 한정하지 않고 사용할 수 있다. 일 구현예로, 거리 조절부는 도 1의 (a)에 도시된 바와 같이, 하부측의 전극과 접하여 연결되는 이동식 스테이지 등의 형태를 가진 것일 수 있으며, 이동식 스테이지를 상하로 이동시켜 제1고정부와 제2고정부 간의 이격 거리를 조절할 수 있다. 그러나, 이는 하나의 예시일 뿐 제1고정부 또는 제2고정부의 위치를 이동시킬 수 있다면 거리 조절부의 형태 및 재질은 특별히 한정하지 않으며, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.

[114] 또한, 본 발명의 일 구현예에 따른 단결정 금속포일 제조장치는 챔버로 기체를 주입하는 기체 유입구; 상기 챔버에서 기체를 배출하는 기체 배출구를 더 포함할 수 있다. 상기 기체 유입구는 열처리 시 챔버 내의 열처리 분위기를 조절할 수 있는 기체를 주입하기 위한 것으로, 구체적으로 수소, 아르곤 또는 수소-아르곤 혼합 기체를 챔버 내부로 주입하기 위한 것일 수 있으며, 상기 기체 배출구는 이들 수소, 아르곤 또는 수소-아르곤 혼합 기체, 또는 이들을 챔버로 주입하기 전 챔버 내부에 채워져 있던 공기를 배출하기 위한 것일 수 있다.

[115] 또한, 본 발명의 일 구현예에 따른 단결정 금속포일 제조장치는 상기 챔버에 연결된 압력조절부를 더 포함할 수 있다. 상기 압력조절부는 챔버 내부의 압력을 적절하게 조절하여 주기 위한 것으로, 압력조절부는 상기 기체 유입구 또는 기체 배출구를 통해 유입 또는 배출되는 기체의 양 및 속도를 조절하여 챔버 내부의 압력을 조절할 수 있다. 즉, 챔버 내부의 압력이 낮을 시 기체 유입구를 통해 챔버 내부로 기체를 유입하여 챔버 내부의 압력을 증가시킬 수 있으며, 챔버 내부의 압력이 높을 시 기체 배출구를 통해 챔버 내부의 기체를 배출하여 챔버 내부의 압력을 낮출 수 있다.

[116]

[117] 이하, 실시예를 통해 본 발명에 따른 단결정 금속포일과 이의 제조방법에 대하여 더욱 상세히 설명한다. 다만 하기 실시예는 본 발명을 상세히 설명하기 위한 하나의 참조일 뿐 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니며, 여러 형태로 구현될 수 있다.

[118] 또한 달리 정의되지 않은 한, 모든 기술적 용어 및 과학적 용어는 본 발명이 속하는 당업자 중 하나에 의해 일반적으로 이해되는 의미와 동일한 의미를 갖는다. 본원에서 설명에 사용되는 용어는 단지 특정 실시예를 효과적으로 기술하기 위함이고 본 발명을 제한하는 것으로 의도되지 않는다. 또한 명세서에서 특별히 기재하지 않은 첨가물의 단위는 중량%일 수 있다.

[119] **[실시예 1]**

[120] 도 1의 (a)에 도시된 바와 같이, 상하로 위치 변경이 가능한 하부전극 및 상부전극이 각각 구비된 장치를 준비한 후, 두께 50 μm , 너비 1 cm x 길이 5 cm의 다결정 백금포일이 곧게 펴진 상태가 되도록 상부전극과 하부전극의 사이에 고정시켰다. 이때 각 전극은 니켈이 도금된 구리가 사용되었으며, 포일 양 말단의 너비 1 cm x 길이 0.5 cm 영역은 포일을 전극에 고정하기 위해 두 개의 바로 구성된 전극에서 볼트를 통해 고정되었다.

[121] 다음으로, 저항가열 (줄가열: Joule heating)의 방법으로 1610°C까지 16분에 걸쳐 (분당 100°C) 두 전극과 다결정 백금포일의 온도를 승온시켰으며, 그에 따른 다결정 백금포일의 열팽창에 의한 길이 변화만큼 하부전극을 아래로 이동시켜 다결정 백금포일이 곧게 펴진 상태를 유지하게 하였다.

[122] 이후, 1610°C에서 다결정 백금포일이 펴진 상태를 유지한 채 약 12시간 동안 열처리를 수행하여 단결정 백금포일을 제조하였으며, 열처리 후 온도를 상온(약 25°C)으로 낮추는 동안, 하부전극을 원위치 시켜 단결정 백금포일이 곧게 펴진 상태를 유지하게 하였다. 그 결과 수직방향 및 수평방향이 모두 같은 방향을 가지는 대면적의 단결정 백금포일을 제조할 수 있었다.

[123] 도 1의 백금포일은 수직 방향으로 이격되어 있기는 하나, 수평으로 이격 혹은 그 밖에 다른 각도로 이격되더라도, 두 전극 간 이격 거리의 제어를 통해 다결정 금속포일이 곧게 펴진 상태를 유지할 수 있다면, 결정립 없이 단결정 금속포일이 형성될 수 있음을 유추해볼 수 있다.

[124] **[비교예 1]**

[125] 실시예 1과 달리 하부전극을 이동시키지 않고 위치를 고정된 상태로 열처리를 수행한 것 외, 모든 공정을 실시예 1과 동일하게 진행하였다.

[126] 그 결과, 도 2에 도시된 바와 같이, 열팽창에 의해 다결정 백금포일의 길이가 늘어나 다결정 백금포일의 중간 부분에서 휘어지는 변형이 발생하는 것을 확인할 수 있으며, 이 변형 부분 주위에서 결정립계가 형성되어 단결정 금속포일의 면적이 매우 협소해지는 것을 확인할 수 있었다.

[127] **[실시예 2]**

- [128] 열처리 온도를 달리한 것 외 실시예 1과 유사한 방법을 통해 니켈, 팔라듐, 코발트 다결정 포일을 각각 단결정 포일로 변환하였다. 두께 100 μm , 너비 1 cm x 길이 5 cm의 다결정 니켈 포일을 1380°C에서 3시간, 두께 75 μm , 너비 1 cm x 길이 5 cm의 다결정 팔라듐 포일을 1400°C에서 3시간, 두께 50 μm , 너비 1 cm x 길이 5 cm의 다결정 코발트 포일을 1400°C에서 6시간동안 열처리하여, 도 3에 보여지는 것과 같이 니켈, 팔라듐, 코발트 단결정 금속포일을 제조할 수 있다.
- [129] 이상과 같이 특정된 사항들과 한정된 실시예를 통해 본 발명이 설명되었으나, 이는 본 발명의 보다 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것일 뿐, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다.
- [130] 따라서, 본 발명의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.
- [131]
- [132]

청구범위

- [청구항 1] a) 다결정 금속포일의 양 말단을 전극으로 각각 고정하는 단계; 및
b) 상기 고정된 다결정 금속포일을 열처리하여 단결정 금속포일을 제조하는 단계;
를 포함하는 단결정 금속포일의 제조방법.
- [청구항 2] 제 1항에 있어서,
상기 열처리는 저항가열에 의해 수행되는 것인, 단결정 금속포일의 제조방법.
- [청구항 3] 제 1항에 있어서,
상기 a)단계는, 상기 다결정 금속포일의 양 말단을 고정하는 각각의 전극 중 하나 이상의 전극을 이동시켜 다결정 금속 포일을 곧게 펴는 단계를 더 포함하는, 단결정 금속포일의 제조방법.
- [청구항 4] 제 1항에 있어서,
상기 b)단계는, i) 상기 전극에 전류를 인가하여 다결정 금속포일을 승온하는 1차 열처리 단계; 및 ii) 최종 승온된 온도에서 일정 시간 동안 어닐링(annealing) 하는 2차 열처리 단계;를 포함하여 수행되는, 단결정 금속포일의 제조방법.
- [청구항 5] 제 4항에 있어서,
상기 b)단계의 열처리시 열팽창에 의해 길이가 늘어난 다결정 금속포일을 곧게 펴는 것을 특징으로 하는, 단결정 금속포일의 제조방법.
- [청구항 6] 제 4항에 있어서,
상기 i)단계는 상기 다결정 금속포일의 양 말단을 고정하는 각각의 전극 중 하나 이상의 전극을 이동시켜 길이가 늘어난 다결정 금속포일을 곧게 펴는 것인, 단결정 금속포일의 제조방법.
- [청구항 7] 제 4항에 있어서,
상기 i)단계는 하기 관계식 1을 만족하도록 수행되는 것인, 단결정 금속포일의 제조방법.
[관계식 1]

$$(L_1 - L_0) \times 0.5 \leq M_{Elo} \leq (L_1 - L_0) \times 1.5$$
(상기 관계식 1에서, M_{Elo} 은 상기 다결정 금속포일의 양 말단을 고정하는 각각의 전극 중 하나 이상의 전극을 이동시켜 증가된 변위이며, L_0 는 1차 열처리 전 다결정 금속포일의 길이이고, L_1 은 1차 열처리를 통한 열팽창에 의해 길이가 늘어난 다결정 금속포일의 길이이다.)
- [청구항 8] 제 4항에 있어서,
상기 i)단계에서 1차 열처리는 상기 ii)단계의 2차 열처리 온도까지 승온시키는 것인, 단결정 금속포일의 제조방법.
- [청구항 9] 제 8항에 있어서,

상기 2차 열처리 온도는 하기 관계식 2를 만족하도록 수행되는 것인,
단결정 금속포일의 제조방법.

[관계식 2]

$$0.3 \times T_m \leq T < T_m$$

(상기 관계식 2에서, T는 2차 열처리 온도(°C)이며, T_m은 다결정 금속포일의 금속의 융점 온도(°C)이다.)

- [청구항 10] 제 1항에 있어서,
상기 다결정 금속포일의 두께는 5 내지 200 μm 인, 단결정 금속포일의 제조방법.
- [청구항 11] 제 1항에 있어서,
상기 다결정 금속포일의 금속은 구리(Cu), 니켈(Ni), 코발트(Co), 철(Fe), 루테튬(Ru), 로듐(Rh), 팔라듐(Pd), 백금(Pt), 은(Ag), 레늄(Re), 이리듐(Ir), 금(Au), 타이타늄(Ti), 지르코늄(Zr), 하프늄(Hf), 바나듐(V), 니오븀(Nb), 탄탈륨(Ta), 크로미늄(Cr), 몰리브덴(Mo), 텅스텐(W), 알루미늄(Al), 아연(Zn), 망간(Mn) 또는 주석(Sn)인, 단결정 금속포일의 제조방법.
- [청구항 12] 제 1항에 있어서,
상기 단결정 금속포일은 양면이 동일한 결정면을 가지는, 단결정 금속포일의 제조방법.
- [청구항 13] 제 1항에 있어서,
상기 단결정 금속포일은 평면의 수직방향을 기준으로 (110), (111), (001), (112), (123) 또는 (0001) 결정면을 가지는, 단결정 금속포일의 제조방법.
- [청구항 14] 제 1항에 있어서,
상기 열처리는 수소 기체 분위기, 아르곤 기체 분위기 또는 수소-아르곤 혼합 기체 분위기 하에서 수행되는 것인, 단결정 금속포일의 제조방법.
- [청구항 15] 제 1항 내지 제 14항에서 선택되는 어느 한 항의 단결정 금속포일의 제조방법을 통해 제조된 단결정 금속포일.
- [청구항 16] 양면이 동일한 결정면을 가지며 두께가 5 내지 200 μm 인 단결정 금속포일.
- [청구항 17] 제 16항에 있어서,
상기 단결정 금속포일은 하기 관계식 3을 만족하는 것인 단결정 금속포일.

[관계식 3]

$$95 \leq (A_{\text{normal}}/A_{\text{total}}) \times 100$$

(상기 관계식 3에서, A_{total}은 전극에 의해 고정된 영역을 제외한 시편의 전체 면적이며, A_{normal}은 시편 내 수직면 기준 동일 결정면을 가진 결정립의 면적이다. 이때 상기 동일 결정면은 (110), (111), (001), (112), (123) 또는 (0001) 결정면이다.)

- [청구항 18] 챔버 및 금속포일 가열부를 포함하며,
상기 챔버는 서로 이격 위치하며 다결정 금속포일의 고정을 위한

제1고정부 및 제2고정부; 상기 제1고정부, 제2고정부, 또는 제1고정부 및 제2고정부와 연결되어 상기 제1고정부와 제2고정부 간의 이격 거리를 조절하는 거리 조절부;를 포함하는, 단결정 금속포일 제조장치.

[청구항 19] 제 18항에 있어서,

상기 제1고정부 및 제2고정부는 통전될 수 있도록 각각 제1전극 및 제2전극을 포함하고, 상기 금속포일 가열부가 제1전극 및 제2전극에 연결되어 상기 제1전극 및 제2전극에 열을 가하는, 단결정 금속포일 제조장치.

[청구항 20] 제 18항에 있어서,

상기 금속포일 가열부는 상기 제1고정부 및 제2고정부와 분리되어 상기 챔버 내부 또는 외부에 위치하는 히터를 포함하는, 단결정 금속포일 제조장치.

[청구항 21] 제 18항 내지 제 20항에서 선택되는 어느 한 항에 있어서,

상기 금속포일 가열부는 저항가열(resistive heating)을 통해 열을 가하는 것인, 단결정 금속포일 제조장치.

[청구항 22] 제 18항에 있어서,

상기 금속포일 가열부는 냉각장치를 더 포함하는, 단결정 금속포일 제조장치.

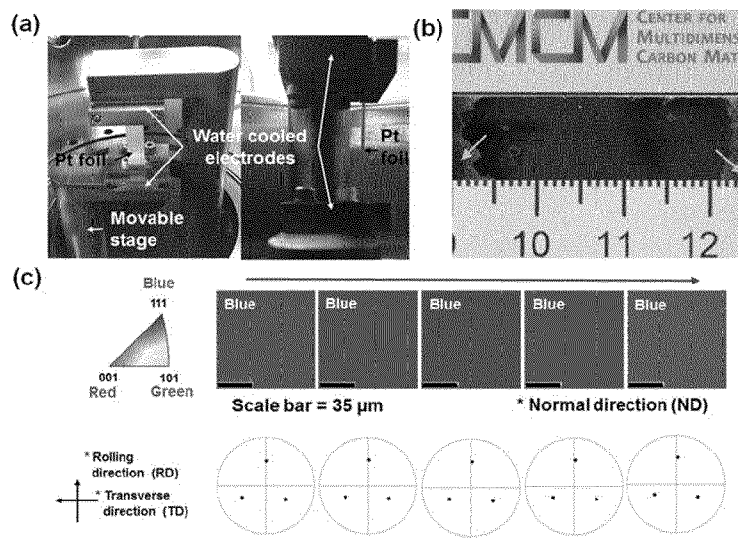
[청구항 23] 제 18항에 있어서,

상기 단결정 금속포일 제조장치는 상기 챔버로 기체를 주입하는 기체 유입구; 및 상기 챔버에서 기체를 배출하는 기체 배출구를 더 포함하는, 단결정 금속포일 제조장치.

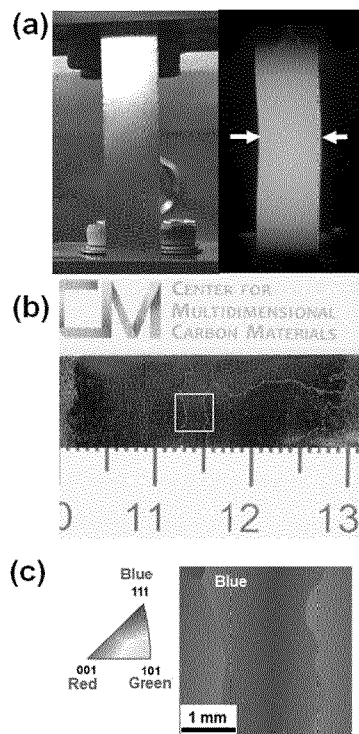
[청구항 24] 제 18항에 있어서,

상기 단결정 금속포일 제조장치는 상기 챔버에 연결된 압력조절부를 더 포함하는, 단결정 금속포일 제조장치.

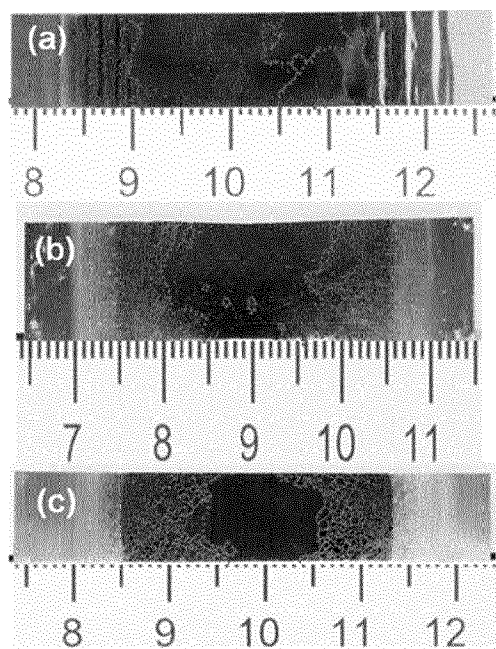
[도1]



[도2]



[도3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/IB2018/059992

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C22F 1/00(2006.01)i, C21D 1/40(2006.01)i, C21D 9/46(2006.01)i, C22F 1/14(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C22F 1/00; C23C 16/00; C23C 26/00; C30B 1/02; C30B 1/06; C30B 17/00; C30B 23/02; C30B 29/36; C30B 29/64; C21D 1/40; C21D 9/46; C22F 1/14

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: single crystal, electrode, movement, metal, copper, foil, graphene, thermal treatment, polycrystal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KUMAR, A. et al., Rapid Synthesis of Few-layer Graphene over Cu Foil, CARBON, 2012, Vol. 50, pages 1546-1553 See abstract, page 1547 and figure 1.	18-22,24
Y		1-17,23
Y	KR 10-2015-0141139 A (IUCF-HYU (INDUSTRY-UNIVERSITY COOPERATION FOUNDATION HANYANG UNIVERSITY)) 17 December 2015 See paragraphs [0028]-[0029], [0048], [0057] and claims 7, 13-14.	1-17
Y	KR 10-1425498 B1 (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY et al.) 01 August 2014 See paragraphs [0035], [0077]-[0079] and claim 1.	23
A	JP 10-298000 A (DOWA MINING CO., LTD.) 10 November 1998 See paragraphs [0014]-[0016] and figure 1.	1-24
A	US 7922812 B2 (CIULIK et al.) 12 April 2011 See claims 1, 2, 7.	1-24
PX	KR 10-2018-0007334 A (INSTITUTE FOR BASIC SCIENCE et al.) 22 January 2018 See paragraphs [0043]-[0069] and claims 1-16.	1-24



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T"

later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&"

document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

01 APRIL 2019 (01.04.2019)

Date of mailing of the international search report

01 APRIL 2019 (01.04.2019)

Name and mailing address of the ISA/KR


 Korean Intellectual Property Office
 Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsu-ro, Seo-gu,
 Daejeon, 35208, Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/IB2018/059992

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	JIN et al., Colossal Grain Growth Yields Single-crystal Metal Foils by Contact-free Annealing, Science, 30 November 2018, Vol. 362, pages 1021-1025 See pages 1021-1025.	1-24

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/IB2018/059992

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2015-0141139 A	17/12/2015	KR 10-1767242 B1 US 2017-0191187 A1 WO 2015-190739 A1	10/08/2017 06/07/2017 17/12/2015
KR 10-1425498 B1	01/08/2014	CA 2759530 A1 CA 2759530 C CN 102405310 A CN 102405310 B EP 2410082 A1 EP 2410082 B1 JP 5257959 B2 JP W02010-122801 A1 KR 10-2012-0022782 A RU 2485219 C1 US 2012-0039789 A1 US 8641821 B2 WO 2010-122801 A1	28/10/2010 20/01/2015 04/04/2012 21/05/2014 25/01/2012 16/12/2015 07/08/2013 25/10/2012 12/03/2012 20/06/2013 16/02/2012 04/02/2014 28/10/2010
JP 10-298000 A	10/11/1998	JP 3674736 B2	20/07/2005
US 7922812 B2	12/04/2011	CN 101213318 A CN 101213318 B EP 1888802 A2 EP 1888802 A4 EP 1888802 B1 JP 2008-540319 A JP 5106387 B2 KR 10-1009314 B1 KR 10-2008-0019224 A US 2009-0120351 A1 WO 2006-124266 A2 WO 2006-124266 A3	02/07/2008 17/10/2012 20/02/2008 01/07/2009 18/12/2013 20/11/2008 26/12/2012 18/01/2011 03/03/2008 14/05/2009 23/11/2006 08/02/2007
KR 10-2018-0007334 A	22/01/2018	AU 2017-297850 A1 CA 3029783 A1 KR 10-1878465 B1 KR 10-2018-0022728 A WO 2018-012864 A1	31/01/2019 18/01/2018 13/07/2018 06/03/2018 18/01/2018

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) C22F 1/00(2006.01)i, C21D 1/40(2006.01)i, C21D 9/46(2006.01)i, C22F 1/14(2006.01)i																										
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) C22F 1/00; C23C 16/00; C23C 26/00; C30B 1/02; C30B 1/06; C30B 17/00; C30B 23/02; C30B 29/36; C30B 29/64; C21D 1/40; C21D 9/46; C22F 1/14 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 단결정, 전극, 이동, 금속, 구리, 포일, 그래핀, 열처리, 다결정																										
C. 관련 문헌 <table border="1"> <thead> <tr> <th>카테고리*</th> <th>인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재</th> <th>관련 청구항</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>A. Kumar et al., Rapid synthesis of few-layer graphene over Cu foil, CARBON 2012, Vol. 50, pages 1546-1553 요약, 페이지 1547 및 도면 1 참조.</td> <td>18-22, 24</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td></td> <td>1-17, 23</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>KR 10-2015-0141139 A (한양대학교 산학협력단) 2015.12.17 단락 [0028]-[0029], [0048], [0057] 및 청구항 7, 13-14 참조.</td> <td>1-17</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>KR 10-1425498 B1 (도꾸리쓰교세이호진 상교기쥬쥬 소고갱쥬쥬 등) 2014.08.01 단락 [0035], [0077]-[0079] 및 청구항 1 참조.</td> <td>23</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 10-298000 A (DOWA MINING CO., LTD.) 1998.11.10 단락 [0014]-[0016] 및 도면 1 참조.</td> <td>1-24</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US 7922812 B2 (CIULIK 등) 2011.04.12 청구항 1, 2, 7 참조.</td> <td>1-24</td> </tr> <tr> <td>PX</td> <td>KR 10-2018-0007334 A (기초과학연구원 등) 2018.01.22 단락 [0043]-[0069] 및 청구항 1-16 참조.</td> <td>1-24</td> </tr> </tbody> </table>			카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항	X	A. Kumar et al., Rapid synthesis of few-layer graphene over Cu foil, CARBON 2012, Vol. 50, pages 1546-1553 요약, 페이지 1547 및 도면 1 참조.	18-22, 24	Y		1-17, 23	Y	KR 10-2015-0141139 A (한양대학교 산학협력단) 2015.12.17 단락 [0028]-[0029], [0048], [0057] 및 청구항 7, 13-14 참조.	1-17	Y	KR 10-1425498 B1 (도꾸리쓰교세이호진 상교기쥬쥬 소고갱쥬쥬 등) 2014.08.01 단락 [0035], [0077]-[0079] 및 청구항 1 참조.	23	A	JP 10-298000 A (DOWA MINING CO., LTD.) 1998.11.10 단락 [0014]-[0016] 및 도면 1 참조.	1-24	A	US 7922812 B2 (CIULIK 등) 2011.04.12 청구항 1, 2, 7 참조.	1-24	PX	KR 10-2018-0007334 A (기초과학연구원 등) 2018.01.22 단락 [0043]-[0069] 및 청구항 1-16 참조.	1-24
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항																								
X	A. Kumar et al., Rapid synthesis of few-layer graphene over Cu foil, CARBON 2012, Vol. 50, pages 1546-1553 요약, 페이지 1547 및 도면 1 참조.	18-22, 24																								
Y		1-17, 23																								
Y	KR 10-2015-0141139 A (한양대학교 산학협력단) 2015.12.17 단락 [0028]-[0029], [0048], [0057] 및 청구항 7, 13-14 참조.	1-17																								
Y	KR 10-1425498 B1 (도꾸리쓰교세이호진 상교기쥬쥬 소고갱쥬쥬 등) 2014.08.01 단락 [0035], [0077]-[0079] 및 청구항 1 참조.	23																								
A	JP 10-298000 A (DOWA MINING CO., LTD.) 1998.11.10 단락 [0014]-[0016] 및 도면 1 참조.	1-24																								
A	US 7922812 B2 (CIULIK 등) 2011.04.12 청구항 1, 2, 7 참조.	1-24																								
PX	KR 10-2018-0007334 A (기초과학연구원 등) 2018.01.22 단락 [0043]-[0069] 및 청구항 1-16 참조.	1-24																								
☒ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. ☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.																										
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: “A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신구성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌																										
국제조사의 실제 완료일 2019년 04월 01일 (01.04.2019)		국제조사보고서 발송일 2019년 04월 01일 (01.04.2019)																								
ISA/KR의 명칭 및 우편주소  대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578		심사관 김진호 전화번호 +82-42-481-8699 																								

C (계속). 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
PX	Jin et al., Colossal grain growth yields single-crystal metal foils by contact-free annealing, Science, 2018.11.30., Vol. 362, pages 1021-1025 페이지 1021-1025 참조.	1-24

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2015-0141139 A	2015/12/17	KR 10-1767242 B1 US 2017-0191187 A1 WO 2015-190739 A1	2017/08/10 2017/07/06 2015/12/17
KR 10-1425498 B1	2014/08/01	CA 2759530 A1 CA 2759530 C CN 102405310 A CN 102405310 B EP 2410082 A1 EP 2410082 B1 JP 5257959 B2 JP WO2010-122801 A1 KR 10-2012-0022782 A RU 2485219 C1 US 2012-0039789 A1 US 8641821 B2 WO 2010-122801 A1	2010/10/28 2015/01/20 2012/04/04 2014/05/21 2012/01/25 2015/12/16 2013/08/07 2012/10/25 2012/03/12 2013/06/20 2012/02/16 2014/02/04 2010/10/28
JP 10-298000 A	1998/11/10	JP 3674736 B2	2005/07/20
US 7922812 B2	2011/04/12	CN 101213318 A CN 101213318 B EP 1888802 A2 EP 1888802 A4 EP 1888802 B1 JP 2008-540319 A JP 5106387 B2 KR 10-1009314 B1 KR 10-2008-0019224 A US 2009-0120351 A1 WO 2006-124266 A2 WO 2006-124266 A3	2008/07/02 2012/10/17 2008/02/20 2009/07/01 2013/12/18 2008/11/20 2012/12/26 2011/01/18 2008/03/03 2009/05/14 2006/11/23 2007/02/08
KR 10-2018-0007334 A	2018/01/22	AU 2017-297850 A1 CA 3029783 A1 KR 10-1878465 B1 KR 10-2018-0022728 A WO 2018-012864 A1	2019/01/31 2018/01/18 2018/07/13 2018/03/06 2018/01/18