



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0133959
(43) 공개일자 2016년11월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 31/04 (2006.01)

(52) CPC특허분류
C01B 31/0484 (2013.01)
C01P 2006/40 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2015-0067245

(22) 출원일자 2015년05월14일
심사청구일자 2015년05월14일

(71) 출원인

경희대학교 산학협력단

경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 (서천동, 경희대학교 국제캠퍼스내)

(72) 발명자

최석호

경기도 수원시 영통구 매영로 366, 726동 1103호 (영통동, 현대아파트)

장찬욱

부산광역시 부산진구 해맞이로 23, 107동 101호(양정동, 거제유림아시아드)

김성

경기도 수원시 영통구 영통로200번길 239, 101동 1103(영통동, 영통 이-편한세상)

(74) 대리인

김연권

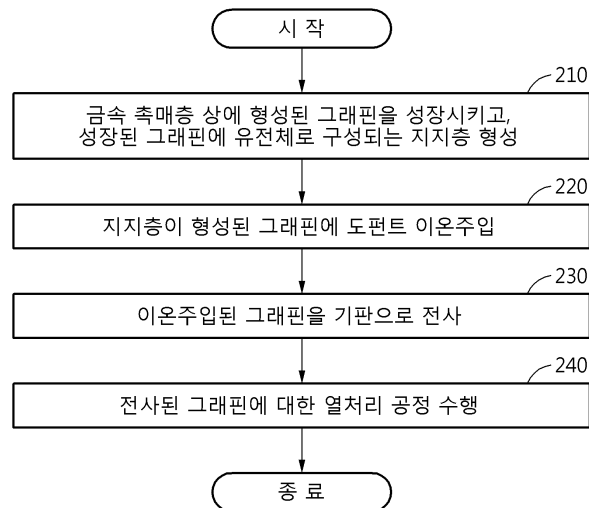
전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 발명의 명칭 **이온주입을 통한 지지층 기반의 그래핀의 도핑 방법**

(57) 요약

이온주입법을 이용하여 도펀트 이온을 지지층이 코팅된 그래핀에 주입하고, 도펀트 이온이 주입된 그래핀을 열처리하여 그래핀에 도펀트 이온을 도핑하는 이온주입을 통한 지지층 기반의 그래핀의 도핑 방법에 관한 것으로, 성장된 그래핀에 지지층을 덮어 강한 이온 빔 에너지에 의한 그래핀 층의 손상을 최소화할 수 있고, 도펀트 이온들이 얇은 그래핀을 뚫고 지나가는 것을 차단할 수 있으며, 그래핀 표면에 도펀트 이온들을 최대한 분포시켜 넓은 면적에 균일하게 도핑할 수 있어, 차세대 광전자 소자 및 전자 소자 산업에 도핑된 그래핀의 응용 가능성을 높일 수 있다.

대표도 - 도11



(52) CPC특허분류

C01P 2006/60 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2011-0017373

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 도전과제

연구과제명 그래핀 기반 융복합 나노구조의 특성 및 소자 응용 연구

기 여 율 1/1

주관기관 경희대학교 산학협력단

연구기간 2011.05.01 ~ 2016.04.30

명세서

청구범위

청구항 1

금속 촉매층 상에 형성된 그래핀을 성장시키고, 상기 성장된 그래핀에 유전체(dielectric material)로 구성되는 지지층을 형성하는 단계;

상기 지지층이 형성된 그래핀에 도펀트를 이온주입하는 단계;

상기 이온주입된 그래핀을 기판으로 전사하는 단계; 및

상기 전사된 그래핀에 대한 열처리 공정을 수행하는 단계

를 포함하는 이온주입을 통한 지지층 기반의 그래핀의 도핑 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 열처리 공정이 수행된 후의 그래핀에 포함된 도펀트 농도는 상기 열처리 공정의 수행 이전의 그래핀에 포함된 도펀트의 농도 대비 10배 내지 13배의 범위로 증가하는 것을 특징으로 하는 이온주입을 통한 지지층 기반의 그래핀의 도핑 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

도펀트를 이온주입하는 상기 단계는,

붕소 이온을 도펀트로 하여 35keV 이온주입에너지로, 도즈량은 $1 \times 10^{10}/\text{cm}^2$ 내지 $50 \times 10^{10}/\text{cm}^2$ 범위로 이온주입하는 것을 특징으로 하는 이온주입을 통한 지지층 기반의 그래핀의 도핑 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 도펀트의 농도의 증가에 따라 상기 열처리 공정이 수행된 그래핀의 캐리어(carrier)에 대한 이동도(mobility)는 증가하는 것을 특징으로 하는 이온주입을 통한 지지층 기반의 그래핀의 도핑 방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

열처리 공정을 수행하는 상기 단계는

지지층을 제거하는 단계

를 포함하는 이온주입을 통한 지지층 기반의 그래핀의 도핑 방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 유전체는

폴리비닐 피롤리돈(Polyvinyl Pyrrolidone, PVP), 폴리메틸메타크릴레이트(Polymethylmethacrylate, PMMA), 폴리비닐알코올(Polyvinyl Alcohol, PVA) 및 포토아크릴(Photoacryl)로 이루어진 군에서 선택된 적어도 어느 하나인 것을 특징으로 하는 이온주입을 통한 지지층 기반의 그래핀의 도핑 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 이온주입을 통한 지지층 기반의 그래핀의 도핑 방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 이온주입법을 이용하여 지지층이 코팅된 그래핀에 도펀트 이온을 주입하고, 이온 주입된 그래핀을 열처리하여 도펀트 이온을 그래핀에 균일하게 도핑하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 그래핀은 이차원 평면에 탄소 원자들이 육각형 벌집 모양 구조로 이루어져 있고, 여러 가지 우수한 물리적 특성을 포함하고 있어 이를 활용하기 위한 많은 연구가 진행되고 있다.

[0003] 원자 한 층의 아주 얇은 두께를 가진 그래핀은 매우 우수한 광투과도, 전기전도도, 열전도도, 기계적 강도 및 유연성을 가진 물질로서 차세대 광전자 소자 및 전자 소재 산업에 응용 가능성이 높은 물질로 주목 받고 있다.

[0004] 그래핀을 소자에 응용하기 위해서 그래핀이 가진 우수한 물리적 특성들을 조절하는 것이 중요하고, 물리적 특성을 조절하기 위한 여러 가지 방법들이 제시되고 있다.

[0005] 그 중에서 그래핀에 도펀트를 첨가하여 전기적 및 광학적 특성의 조절이 가능하고, 페르미 준위(Fermi level)를 이동시키는 도핑 방법이 주로 사용되고 있다.

[0006] 현재 실리콘이 주력인 반도체 산업에서 많이 사용하는 이온주입법은 도펀트 이온을 반도체에 직접 주입하는 방법으로서, 도핑 방법 중 다른 방법보다 넓은 면적에 도펀트를 균일하게 분포시킬 수 있고, 도펀트의 양을 정확하게 제어하는 것이 가능하여 생산성이 높다는 장점이 있다.

[0007] 그러나, 종래의 반도체 산업에서 사용하던 이온주입법을 이용한 도핑방법을 그래핀에 적용하는 경우, 강한 이온 빔 에너지에 의하여 그래핀 층이 손상되어 많은 결함이 생성되거나, 도펀트 이온들이 얇은 그래핀층을 투과하여 도펀트의 양을 정확하게 제어하기 힘든 문제점이 있었다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 한국공개특허 제2014-0128735호(발명의 명칭: 이온 주입법에 의한 그래핀의 두께 조절 방법 및 그래핀의 제조방법)

(특허문헌 0002) 한국등록특허 제10-1084759호(발명의 명칭: 그래핀 제조방법)

(특허문헌 0003) 한국등록특허 제10-1350378호(발명의 명칭: 그래핀 기관 제조 방법 및 그에 의한 그래핀 기관)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명은 성장된 그래핀에 지지층을 덮어 강한 이온 빔 에너지에 의한 그래핀 층의 손상을 최소화할 수 있는 이온주입을 통한 지지층 기반의 그래핀의 도핑 방법을 제공하고자 한다.

[0010] 또한, 본 발명은 지지층이 형성된 그래핀에 도펀트 이온을 주입하여 도펀트 이온들이 얇은 그래핀을 투과하는 것을 차단할 수 있고, 도펀트 이온의 양을 정확하게 제어할 수 있는 이온주입을 통한 지지층 기반의 그래핀의 도핑 방법을 제공하고자 한다.

[0011] 또한, 본 발명은 그래핀 표면에 도펀트 이온들을 최대한 분포시켜 넓은 면적에 균일하게 도핑할 수 있는 이온주입을 통한 지지층 기반의 그래핀의 도핑 방법을 제공하고자 한다.

[0012] 또한, 본 발명은 지지층이 형성된 그래핀에 도펀트 이온을 주입한 p형 그래핀을 제작할 수 있는 이온주입을 통한 지지층 기반의 그래핀의 도핑 방법을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

- [0013] 본 발명의 실시예에 따른 이온주입을 통한 지지층 기반의 그래핀의 도핑 방법은 금속 촉매층 상에 형성된 그래핀을 성장시키고, 상기 성장된 그래핀에 유전체(dielectric material)로 구성되는 지지층을 형성하는 단계, 상기 지지층이 형성된 그래핀에 도펀트를 이온주입하는 단계, 상기 이온주입된 그래핀을 기판으로 전사하는 단계 및 상기 전사된 그래핀에 대한 열처리 공정을 수행하는 단계를 포함한다.
- [0014] 상기 열처리 공정이 수행된 후의 그래핀에 포함된 도펀트 농도는 상기 열처리 공정의 수행 이전의 그래핀에 포함된 도펀트의 농도 대비 10배 내지 13배의 범위로 증가하는 것을 특징으로 할 수 있다.
- [0015] 도펀트를 이온주입하는 상기 단계는 붕소 이온을 도펀트로 하여 35keV의 이온주입에너지로, 도즈량은 $1 \times 10^{10} / \text{cm}^2$ 내지 $50 \times 10^{10} / \text{cm}^2$ 범위로 이온주입하는 것을 특징으로 할 수 있다.
- [0016] 상기 도펀트의 농도의 증가에 따라 상기 열처리 공정이 수행된 그래핀의 캐리어(carrier)에 대한 이동도(mobility)는 증가하는 것을 특징으로 할 수 있다.
- [0017] 본 발명의 실시예에 따른 이온주입을 통한 지지층 기반의 그래핀의 도핑 방법은 열처리 공정을 수행하는 단계에서 지지층을 제거하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0018] 상기 유전체는 폴리비닐 피롤리돈(Polyvinyl Pyrrolidone, PVP), 폴리메틸메타크릴레이트(Polymethylmethacrylate, PMMA), 폴리비닐알코올(Polyvinyl Alcohol, PVA) 및 포토아크릴(Photoacryl)로 이루어진 군에서 선택된 적어도 어느 하나인 것을 특징으로 할 수 있다.

발명의 효과

- [0019] 본 발명의 실시예에 따르면, 성장된 그래핀에 지지층을 덮어 강한 이온 빔 에너지에 의한 그래핀 층의 손상을 최소화할 수 있다.
- [0020] 또한, 본 발명의 실시예에 따르면, 지지층이 형성된 그래핀에 도펀트 이온을 주입하여 도펀트 이온들이 얇은 그래핀을 투과하는 것을 차단할 수 있고, 도펀트 이온의 양을 정확하게 제어할 수 있다.
- [0021] 또한, 본 발명의 실시예에 따르면, 그래핀 표면에 도펀트 이온들을 최대한 분포시켜 넓은 면적에 균일하게 도핑할 수 있다.
- [0022] 또한, 본 발명의 실시예에 따르면, 지지층이 형성된 그래핀에 도펀트 이온을 주입한 p형 그래핀을 제작할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0023] 도 1a 내지 도 1d는 본 발명의 실시예에 따른 이온주입을 통한 지지층 기반의 그래핀의 도핑 방법을 설명하기 위해 도시한 단면도이다.
- 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 이온주입을 통한 지지층 기반의 그래핀의 도핑 방법을 이용하여 열처리 공정 전 후의 그래핀에 도핑된 붕소의 양을 측정한 그래프이다.
- 도 3a 내지 도 3d는 본 발명의 실시예에 따른 이온주입을 통한 지지층 기반의 그래핀의 도핑 방법을 통하여 도핑 처리된 그래핀의 표면 입자의 변화를 측정한 원자힘 현미경(AFM)의 이미지를 도시한 것이다.
- 도 4a 내지 도 4d는 본 발명의 실시예에 따른 이온주입을 통한 지지층 기반의 그래핀의 도핑 방법을 통하여 붕소 이온 주입에 따른 도핑 처리된 그래핀의 표면 전위의 변화를 측정한 전기력 현미경(EFM)의 이미지를 도시한 것이다.
- 도 5는 본 발명의 실시예에 따른 이온주입을 통한 지지층 기반의 그래핀의 도핑 방법의 붕소 이온 주입량에 따른 그래핀에 대한 표면 전위와 거칠기를 분석한 그래프를 도시한 것이다.
- 도 6은 본 발명의 실시예에 따른 이온주입을 통한 지지층 기반의 그래핀의 도핑 방법에 따라 도핑 처리된 그래핀에 대한 붕소 이온 주입량에 따른 라만 스펙트럼(Raman spectrum)을 도시한 그래프이다.
- 도 7은 본 발명의 실시예에 따른 이온주입을 통한 지지층 기반의 그래핀의 도핑 방법에 의한 붕소 이온 주입량에 따른 그래핀에 대한 면저항 변화를 도시한 그래프이다.

도 8 내지 도 10은 본 발명의 실시예에 따른 이온주입을 통한 지지층 기반의 그래핀의 도핑 방법에 따라 도핑 처리된 그래핀을 기반으로 하는 전계 효과 트랜지스터(FET)에 대한 특성을 분석한 그래프를 도시한 것이다.

도 11은 본 발명의 실시예에 따른 이온주입을 통한 지지층 기반의 그래핀의 도핑 방법을 도시한 흐름도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0024] 이하 첨부 도면들 및 첨부 도면들에 기재된 내용들을 참조하여 본 발명의 실시예를 상세하게 설명하지만, 본 발명이 실시예에 의해 제한되거나 한정되는 것은 아니다.
- [0025] 본 명세서에서 사용된 용어는 실시예들을 설명하기 위한 것이며 본 발명을 제한하고자 하는 것은 아니다. 본 명세서에서, 단수형은 문구에서 특별히 언급하지 않는 한 복수형도 포함한다. 명세서에서 사용되는 "포함한다(comprises)" 및/또는 "포함하는(comprising)"은 언급된 구성요소, 단계, 동작 및/또는 소자는 하나 이상의 다른 구성요소, 단계, 동작 및/또는 소자의 존재 또는 추가를 배제하지 않는다.
- [0026] 본 명세서에서 사용되는 "실시예", "예", "측면", "예시" 등은 기술된 임의의 양상(aspect) 또는 설계가 다른 양상 또는 설계들보다 양호하다거나, 이점이 있는 것으로 해석되어야 하는 것은 아니다.
- [0027] 또한, '또는' 이라는 용어는 배타적 논리합 'exclusive or' 이기보다는 포함적인 논리합 'inclusive or' 를 의미한다. 즉, 달리 언급되지 않는 한 또는 문맥으로부터 명확하지 않는 한, 'x가 a 또는 b를 이용한다' 라는 표현은 포함적인 자연 순열들(natural inclusive permutations) 중 어느 하나를 의미한다.
- [0028] 또한, 본 명세서 및 청구항들에서 사용되는 단수 표현("a" 또는 "an")은, 달리 언급하지 않는 한 또는 단수 형태에 관한 것이라고 문맥으로부터 명확하지 않는 한, 일반적으로 "하나 이상"을 의미하는 것으로 해석되어야 한다.
- [0029] 또한, 본 명세서 및 청구항들에서 사용되는 제1, 제2 등의 용어는 다양한 구성요소들을 설명하는데 사용될 수 있지만, 상기 구성요소들은 상기 용어들에 의해 한정되어서는 안 된다. 상기 용어들은 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다.
- [0030] 다른 정의가 없다면, 본 명세서에서 사용되는 모든 용어(기술 및 과학적 용어를 포함)는 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 공통적으로 이해될 수 있는 의미로 사용될 수 있을 것이다. 또 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 용어들은 명백하게 특별히 정의되어 있지 않는 한 이상적으로 또는 과도하게 해석되지 않는다.
- [0031] 한편, 본 발명을 설명함에 있어서, 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는, 그 상세한 설명을 생략할 것이다. 그리고, 본 명세서에서 사용되는 용어(terminology)들은 본 발명의 실시예를 적절히 표현하기 위해 사용된 용어들로서, 이는 사용자, 운용자의 의도 또는 본 발명이 속하는 분야의 관례 등에 따라 달라질 수 있다. 따라서, 본 용어들에 대한 정의는 본 명세서 전반에 걸친 내용을 토대로 내려져야 할 것이다.
- [0032] 도 1a 내지 도 1d는 본 발명의 실시예에 따른 이온주입을 통한 지지층 기반의 그래핀의 도핑 방법을 설명하기 위해 도시한 단면도이다.
- [0033] 도 1a를 참조하면, 본 발명의 실시예에 따른 이온주입을 통한 지지층 기반의 그래핀의 도핑 방법은 금속 촉매층(140) 상에 형성된 그래핀(120)을 성장시키고, 성장된 그래핀(120)에 유전체(dielectric material)로 구성되는 지지층(130)을 형성한다.
- [0034] 금속 촉매층(140)은 금속 촉매 물질인 구리 포일(Cu foil)로 형성된 기판일 수 있다. 또한, 금속 촉매 물질은 구리(Cu), 니켈(Ni), 코발트(Co), 알루미늄(Al), 철(Fe), 아연(Zn), 루테튬(Ru), 플래티늄(Pt) 중 적어도 어느 하나일 수 있다.
- [0035] 금속 촉매층(140)은 선정된 기판 상에 금속 촉매 물질을 스퍼터링(sputtering) 장치나 전자빔 증발 장치(e-beam evaporator) 등을 이용하여 기판에 증착함으로써 제조될 수 있다.
- [0036] 그래핀(120)은 화학기상증착법(Cheical Vapor Deposition, CVD)에 의해 금속 촉매층(140) 상에 성장될 수 있다.

- [0037] 화학기상증착법을 이용한 그래핀 제조는 촉매층으로 활용할 구리(또는 니켈)를 기판 위에 증착하고, 고온에서 메탄 및 수소의 혼합가스와 반응시켜 적절한 양의 탄소가 촉매층에 녹아 들어가거나 흡착되도록 하고, 냉각을 하여 촉매층에 포함되어 있던 탄소원자들이 표면에서 결정화되면서 그래핀 결정 구조를 금속 위에 형성한다.
- [0038] 이후, 합성된 그래핀 박막에서 촉매층을 제거함으로써 기판으로부터 분리시킨 후 그래핀을 제조할 수 있다.
- [0039] 이후, 폴리메타크릴산메틸(Poly(methyl methacrylate) 및 벤젠을 혼합한 PMMA를 합성된 그래핀 위에 스핀-코팅 하는데, PMMA의 코팅을 통하여 PMMA가 과황산암모늄(ammonium persulfate) 용액을 사용하여 구리 호일을 제거할 때 그래핀을 잡아서 고정시키는 역할을 하도록 할 수 있다.
- [0040] 이후, 과황산암모늄 용액에 구리 호일을 제거한 후, 그래핀 상에 잔존하는 과황산암모늄 용액을 초순수(DI water)로 세척하고, 세척된 그래핀을 금속 촉매층(140) 상에 전사하여 그래핀(120)을 형성할 수 있다.
- [0041] 다시 도 1a를 참조하면, 본 발명의 실시예에 따른 이온주입을 통한 지지층 기반의 그래핀의 도핑 방법은 금속 촉매층(140)의 표면에 성장된 그래핀(120)에 유전체로 구성되는 지지층(130)을 형성한다.
- [0042] 상기 유전체는 폴리비닐 피롤리돈(Polyvinyl Pyrrolidone, PVP), 폴리메틸메타크릴레이트(Polymethylmethacrylate, PMMA), 폴리비닐알코올(Polyvinyl Alcohol, PVA) 및 포토아크릴(Photoacryl)로 이루어진 군에서 선택된 적어도 어느 하나일 수 있다.
- [0043] 또한, 지지층(130)은 그래핀(120) 상에 스핀코팅(spincoating)을 통하여 약 300nm 두께로 형성될 수 있다.
- [0044] 도 1b를 참조하면, 본 발명의 실시예에 따른 이온주입을 통한 지지층 기반의 그래핀의 도핑 방법은 지지층(130)이 형성된 그래핀(120)에 도펀트(110)를 이온주입한다.
- [0045] 예를 들어, 지지층(130)이 형성된 그래핀(120)에 P형 그래핀의 제작을 위하여 붕소(B) 이온을 도펀트(110)로 하여 35keV의 이온주입에너지로, 도즈량은 $1 \times 10^{10} / \text{cm}^2$ 내지 $50 \times 10^{10} / \text{cm}^2$ 범위로 이온주입할 수 있다.
- [0046] 실시예에 따라서, 도펀트(110)는 붕소(B), 비소(As) 및 인(P) 중 적어도 어느 하나의 이온을 포함할 수 있다.
- [0047] 도 1c를 참조하면, 본 발명의 실시예에 따른 이온주입을 통한 지지층 기반의 그래핀의 도핑 방법은 이온주입된 그래핀(120)을 기판(150)으로 전사한다.
- [0048] 예를 들어, 지지층(130)이 올라간 그래핀(120)을 기판(150)으로 전사시키기 위해, 금속 촉매층 상에 이온주입된 그래핀(120)을 식각 용액에 담구어 금속 촉매층을 제거하는 습식 전사법(Wet Transferring)이 사용될 수 있다.
- [0049] 상기 식각 용액은 염화제이철(FeCl_3) 용액이 사용될 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니며, 철, 알루미늄 계열(예컨대, 염화알루미늄(AlCl_3))의 식각 용액이 사용될 수 있으며, 불산, 질산, 염산, 초산, 시트르산, 글루타르산, 글리콜산, 포름산, 락트산, 말산, 말레산, 옥살산, 프탈산, 숙신산, 타르타르산 및 프로피온 산 등을 포함하는 유기산 용액이 식각 용액으로 사용될 수도 있다.
- [0050] 실시예에 따라서, 금속 촉매층 상에 이온주입된 그래핀(120)에 식각 용액을 처리하는 시간은 5시간 내지 12 시간을 처리할 수 있고, 이에 한정되는 것은 아니며, 충분히 금속이 식각될 수 있는 시간이면 가능하다.
- [0051] 금속 촉매층을 제거한 후, 지지층(130) 및 도펀트(110) 이온이 주입된 그래핀(120)이 남게 되며, 그래핀(120)을 원하는 기판(150)에 전사시킬 수 있다.
- [0052] 기판(150)은 실리콘(Si) 표면에 이산화규소(SiO_2) 층이 형성된 SiO_2/Si 기판을 사용할 수 있으나 반드시 이에 한정되지는 않는다.
- [0053] 실시예에 따라서, 기판(150)은 실리콘 기판, SOI(Silicon On Insulator) 기판, 갈륨 비소 기판, 실리콘 게르마늄 기판, 세라믹 기판, 석영 기판, 또는 디스플레이용 유리 기판 등의 강성 기판이거나, 폴리이미드(polyimide), 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PolyEthylene Terephthalate, PET), 폴리에틸렌 나프탈레이트(PolyEthylene Napthalate, PEN), 폴리 메틸메타크릴레이트(Poly Methyl MethAcrylate, PMMA), 폴리카보네이트(PolyCarbonate, PC), 폴리에테르술폰(PES), 폴리에스테르(Polyester) 등의 가용성 플라스틱 기판일 수 있다.
- [0054] 또한, 실시예에 따라서, 기판(150)은 이산화 실리콘 층으로 이루어질 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니며, SiON , ZrO_2 , ZrSiO , ZrLaO , ZrAlO , ZrSiON , ZrLaON , ZrAlON , LaLuO , LaLuON 및 하프늄 기반의 재료로 구성된 기판이 사용될 수 있고, 기판(150)은 300nm의 두께일 수 있다.

- [0055] 도 1d를 참조하면, 본 발명의 실시예에 따른 이온주입을 통한 지지층 기반의 그래핀의 도핑 방법은 기판(150)에 전사된 그래핀(120)에 대한 열처리 공정을 수행한다.
- [0056] 본 발명의 그래핀의 도핑 방법의 열처리 공정을 통하여 도펀트(110)가 주입된 그래핀(120)에서의 도펀트(110)를 확산시킬 수 있다.
- [0057] 실시예에 따라서, 본 발명의 실시예에 따른 이온주입을 통한 지지층 기반의 그래핀의 도핑 방법은 급속 열처리(Rapid Thermal Annealing)을 통해 열처리할 수 있으나, 이에 한정하지 않고 다양한 열처리 방식을 이용할 수 있다.
- [0058] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 이온주입을 통한 지지층 기반의 그래핀의 도핑 방법은 진공 분위기에서 다양한 온도 범위로 열처리할 수 있으나, 반드시 진공 조건에서 열처리 하는 것에 한정되는 것은 아니며, 질소, 아르곤 등의 불활성 기체 하에서도 열처리하는 것이 가능할 수 있다.
- [0059] 또한, 일반적으로 본 발명의 실시예에 따른 이온주입을 통한 지지층 기반의 그래핀의 도핑 방법의 열처리 온도는 700 내지 1500℃의 범위에서 열처리할 수 있고, 보다 바람직하게는 900 내지 1100℃의 범위에서 열처리할 수 있다.
- [0060] 본 발명의 실시예에 따른 이온주입을 통한 지지층 기반의 그래핀의 도핑 방법은 열처리 공정을 통하여 도펀트(110) 이온주입에 의해 발생된 그래핀(120)의 격자 손상을 회복시킬 수 있고, 그래핀(120) 상의 도펀트(110)를 활성화시킬 수 있으며, 그래핀(120) 표면에 도펀트(110)를 최대한 분포시켜 넓은 면적에 균일하게 도핑할 수 있다.
- [0061] 후술하는 바와 같이 열처리 공정이 수행된 후의 그래핀(120)에 포함된 도펀트(110) 농도는 열처리 공정의 수행 이전의 그래핀(120)에 포함된 도펀트(110)의 농도 대비 10배 내지 13배의 범위로 증가할 수 있다.
- [0062] 또한, 도펀트(110)의 농도의 증가에 따라 열처리 공정이 수행된 그래핀(120)의 캐리어(carrier)에 대한 이동도(mobility)는 증가할 수 있다.
- [0063] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 이온주입을 통한 지지층 기반의 그래핀의 도핑 방법은 열처리 공정 수행 이후, 지지층(130)을 제거할 수 있다. 예를 들어, 지지층(130)이 PMMA 물질로 구성된 경우, 아세톤을 이용하여 제거할 수 있다.
- [0064] 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 이온주입을 통한 지지층 기반의 그래핀의 도핑 방법을 이용하여 열처리 공정 전 후의 그래핀에 도핑된 붕소의 양을 측정한 그래프이다.
- [0065] 보다 구체적으로는 도 2에 도시된 그래프는 습식 전사법을 이용하여 붕소를 도펀트로 하여 이온 주입된 그래핀을 300nm 두께의 SiO₂/Si 기판에 전사시킨 후 이차 이온 질량 분석기(Secondary Ion Mass Spectroscopy, SIMS)를 이용하여 열처리 공정 전 후의 붕소 이온의 양을 측정한 것이다.
- [0066] 도 2를 참고하면, 본 발명의 실시예에 따른 이온주입을 통한 지지층 기반의 그래핀의 도핑 방법의 열처리 공정 전에는 붕소 이온이 약 1.5×10^2 개가 측정되었고, 열처리 공정 후에는 붕소 이온이 약 1.9×10^3 개가 측정되어, 열처리 공정 후에 붕소 이온이 열처리 공정 전 대비 13배 정도 증가한 것을 확인할 수 있다.
- [0067] 본 발명의 실시예에 따른 이온주입을 통한 지지층 기반의 그래핀의 도핑 방법의 열처리 공정을 통하여 그래핀의 지지층에 있는 붕소 이온들이 그래핀으로 효율적으로 도핑되었음을 확인할 수 있다.
- [0068] 도 3a 내지 도 3d는 본 발명의 실시예에 따른 이온주입을 통한 지지층 기반의 그래핀의 도핑 방법을 통하여 도핑 처리된 그래핀의 표면 입자의 변화를 측정한 원자힘 현미경(AFM)의 이미지를 도시한 것이다.
- [0069] 보다 상세하게는 도 3a 내지 도 3d는 붕소 이온 주입 농도 별로 주입된 그래핀을 SiO₂/Si 기판에 전사시킨 후, 원자힘 현미경(AFM)을 이용하여 붕소 이온 주입량에 따른 그래핀의 표면 변화를 분석한 이미지로, 단위 면적당 붕소 이온 주입량의 증가에 대응하는 그래핀의 표면 입자의 변화를 도시한 것이다.
- [0070] 도 3a는 붕소 이온이 주입되지 않았을 때의 그래핀의 표면 입자의 이미지이고, 도 3b는 붕소 이온 주입 농도가

$1 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ 인 경우, 도 3c는 붕소 이온 주입 농도가 $5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ 인 경우, 도 3d는 붕소 이온 주입 농도가 $50 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ 인 경우를 도시한 그래핀의 표면 입자의 이미지를 도시한 것이다.

[0071] 도 3a 내지 도 3d를 참조하면, 붕소 이온이 그래핀에 주입된 후, 그래핀 표면에 아주 작은 입자들이 생겨나는 것을 확인할 수 있고, 붕소 이온의 주입량이 증가할수록 그래핀 표면의 거칠기가 점점 증가하는 것을 확인할 수 있다. 즉, 그래핀의 표면 변화에 의해 그래핀에 주입된 붕소 이온의 양이 증가하는 것을 확인할 수 있다.

[0072] 도 4a 내지 도 4d는 본 발명의 실시예에 따른 이온주입을 통한 지지층 기반의 그래핀의 도핑 방법을 통하여 붕소 이온 주입에 따른 도핑 처리된 그래핀의 표면 전위의 변화를 측정한 전기력 현미경(EFM)의 이미지를 도시한 것이다.

[0073] 보다 상세하게는 도 4a 내지 도 4d는 붕소 이온이 주입된 그래핀을 SiO_2/Si 기판에 전사시킨 후의 전기력 현미경(Electric Force Microscopy, EFM)을 이용하여 단위 면적당 붕소 이온량의 증가에 대응하는 그래핀의 표면 전위 변화를 도시한 것이다.

[0074] 도 4a는 붕소 이온이 주입되지 않았을 때의 그래핀의 표면 전위의 이미지이고, 도 4b는 붕소 이온 주입 농도가 $1 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ 인 경우, 도 4c는 붕소 이온 주입 농도가 $5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ 인 경우, 도 4d는 붕소 이온 주입 농도가 $50 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ 인 경우를 도시한 그래핀의 표면 전위의 이미지를 도시한 것이다.

[0075] 도 4a 내지 도 4d를 참조하면, 즉, 본 발명의 실시예에 따른 이온주입을 통한 지지층 기반의 그래핀의 도핑 방법을 통하여 그래핀 상의 늘어난 전하들에 의한 도핑효과에 의하여, 그래핀 표면에는 붕소 이온의 주입 전과는 다른 표면 전위가 나타나며, 붕소 이온 주입량이 증가할수록 표면 전위가 증가하고, 증가된 면적 역시 늘어남을 확인할 수 있다.

[0076] 도 5는 본 발명의 실시예에 따른 이온주입을 통한 지지층 기반의 그래핀의 도핑 방법의 붕소 이온 주입량에 따른 그래핀에 대한 표면 전위와 거칠기를 분석한 그래프를 도시한 것이다.

[0077] 보다 상세하게는 도 5는 붕소 이온 주입량에 따른 원자힘 현미경(AFM)을 이용하여 측정한 이미지와 전기력 현미경(EFM)을 이용하여 측정한 이미지를 분석하여 도출된 그래핀 표면 전위 및 거칠기를 분석한 그래프이다.

[0078] 도 5를 참조하면, 붕소 이온이 주입이 되지 않은 그래핀의 표면 전하(Potential)는 약 30mV이나, 아직 완벽히 제거 되지 않은 지지층(PMMA) 입자들에 의해 거칠기(Roughness)는 약 3.149nm 로서, 다소 높은 편임을 확인할 수 있다.

[0079] 또한, 도 5에 도시된 바와 같이 붕소 이온의 주입량이 증가할수록 그래핀의 표면 전위와 거칠기는 모두 증가하는 것을 확인할 수 있다. 이는 늘어난 전하들에 의한 도핑효과에 의한 것으로서, 본 발명의 실시예에 따른 이온주입을 통한 지지층 기반의 그래핀의 도핑 방법에 따라 그래핀에 대한 효과적인 도핑이 이루어짐을 확인할 수 있다.

[0080] 도 6은 본 발명의 실시예에 따른 이온주입을 통한 지지층 기반의 그래핀의 도핑 방법에 따라 도핑 처리된 그래핀에 대한 붕소 이온 주입량에 따른 라만 스펙트럼(Raman spectrum)을 도시한 그래프이다.

[0081] 보다 상세하게는 도 6은 붕소 이온 주입량에 따른 그래핀의 라만 G 피크 위치(G peak position) 및 2D 피크 위치(2D peak position)를 종합한 것으로, 붕소 이온 주입량이 증가할수록 G 피크의 위치가 높은 방향으로 증가한다.

[0082] 도 6에 도시된 바와 같이, 본 발명의 실시예에 따른 이온주입을 통한 지지층 기반의 그래핀의 도핑 방법에 따라 도핑 처리된 그래핀에서 강한 전자-포논 결합(phonon coupling)으로 인한 다양한 라만 피크(Raman peak)들이 관찰됨을 확인할 수 있다. 또한, 1580 cm^{-1} 부근의 G 피크와 2690 cm^{-1} 부근의 2D 피크는 포논과 관련된 것임을 확인할 수 있다.

[0083] 본 발명의 실시예에 따른 이온주입을 통한 지지층 기반의 그래핀의 도핑 방법에 따라 도핑 처리된 그래핀에 대

한 라만 피크의 변화는 이온 주입량이 증가함에 따라 변화되는 그래핀의 전자 구조에 의해 점차적으로 라만 산란 에너지가 증가하는 것임을 확인할 수 있다.

- [0084] 도 6을 참조하면, 붕소 이온 농도가 $0.5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ 으로 도핑 처리된 그래핀에 대한 라만 피크 점이 $\varepsilon(\%)$ 의 스트레인(strain) 방향으로 크게 이동한 후, 그 이상의 붕소 이온의 농도에서는 약간씩 더 이동하는 것을 알 수 있고($50 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ 에서는 다소 감소), 붕소 이온의 농도에 비례해서 라만 피크 점은 p-type으로 기재된 방향으로 매우 뚜렷하게 이동하고 있음을 확인할 수 있다.
- [0085] 또한, 라만 피크의 p-type 방향으로의 이동은 본 발명의 실시예에 따른 이온주입을 통한 지지층 기반의 그래핀의 도핑 방법에 의해서 실질적인 그래핀 도핑이 이루어지고 있음을 의미하며, 스트레인(strain) 방향의 이동은 도 10에서 설명할 이동도의 증가와 관련이 있다.
- [0086] 도 7은 본 발명의 실시예에 따른 이온주입을 통한 지지층 기반의 그래핀의 도핑 방법에 의한 붕소 이온 주입량에 따른 그래핀에 대한 면저항 변화를 도시한 그래프이다.
- [0087] 도 7을 참조하면, 이온주입이 되지 않은 순수한 그래핀의 면저항은 $952 \Omega/\text{sq}$ 이며, 붕소 이온 주입량이 많아질수록 면저항은 최대 $516 \Omega/\text{sq}$ 까지 감소하는 것을 확인할 수 있다.
- [0088] 즉, 본 발명의 실시예에 따른 이온주입을 통한 지지층 기반의 그래핀의 도핑 방법을 통하여 도핑된 그래핀은 화학적인 도핑법에 비해 향상된 특성을 나타내며, 그래핀 도핑의 안정성 향상에 기여함을 확인할 수 있다.
- [0089] 도 8 내지 도 10은 본 발명의 실시예에 따른 이온주입을 통한 지지층 기반의 그래핀의 도핑 방법에 따라 도핑 처리된 그래핀을 기반으로 하는 전계 효과 트랜지스터(FET)에 대한 특성을 분석한 그래프를 도시한 것이다.
- [0090] 도 8은 본 발명의 실시예에 따른 이온주입을 통한 지지층 기반의 그래핀의 도핑 방법에 의한 붕소 이온 주입량에 따른 그래핀 기반 전계효과트랜지스터(Field Effect Transistor, FET)의 전류-전압 곡선을 도시한 것이고, 도 9는 붕소 이온 주입량에 따른 전하 운반자의 농도 변화를 도시한 것이며, 도 10은 붕소 이온 주입량에 따른 전하의 이동도를 도시한 그래프이다.
- [0091] 도 8을 참조하면, 붕소 이온의 이온주입이 되지 않은 그래핀의 경우, 전류 최저점(디락점)이 0V 근처에 위치하고 있으며, 붕소 이온 주입량이 많아질수록 양의 게이트 전압 쪽으로 이동하여 최대 36.25V까지 증가한 것을 확인할 수 있다.
- [0092] 도 9를 참조하면, 붕소 이온 주입량에 따른 전하 운반자의 농도 변화는 이온 주입량이 증가할수록 전하 운반자의 농도도 같이 증가하는 것을 확인할 수 있다.
- [0093] 도 10은 도 8에 도시된 전류-전압 곡선을 분석하여 도출된 전하의 이동도(mobility)를 붕소 이온 주입량에 따라 분석한 것으로서, 도 10을 참조하면, 붕소 이온이 주입된 그래핀의 정공(Hole) 및 전하(Electron)의 이동도는 붕소 이온이 주입되지 않은 순수한 그래핀의 정공 및 전하의 이동도 보다 낮아졌지만, 붕소 이온 주입량이 증가할수록 그래핀의 정공 및 전하의 이동도는 같이 증가하는 것을 확인할 수 있다.
- [0094] 도 10의 그래핀의 정공 및 전하의 이동도의 증가 현상은 그래핀의 스트레인과 그래핀의 전자구조와의 상관관계에 대한 기존 연구결과를 참조하여 도 6에서 설명한 바와 같이, 이온주입 농도의 증가에 따른 스트레인의 증가와 밀접한 연관이 있는 것으로 해석할 수 있다.
- [0095] 도 11은 본 발명의 실시예에 따른 이온주입을 통한 지지층 기반의 그래핀의 도핑 방법을 도시한 흐름도이다.
- [0096] 도 11을 참조하면, 단계 210에서 금속 촉매층 상에 형성된 그래핀을 성장시키고, 성장된 그래핀에 유전체로 구성되는 지지층을 형성한다.
- [0097] 단계 210은 금속 촉매 물질인 구리 포일(Cu foil)로 형성된 기판을 금속 촉매층으로 사용하는 단계일 수 있다. 또한, 금속 촉매 물질은 구리(Cu), 니켈(Ni), 코발트(Co), 알루미늄(Al), 철(Fe), 아연(Zn), 루테튬(Ru), 플래티늄(Pt) 중 적어도 어느 하나일 수 있다.
- [0098] 단계 210은 화학기상증착법에 의해 금속 촉매층 상에 그래핀을 성장시키는 단계일 수 있다. 예를 들면, 단계 210은 탄소 소스를 포함하는 반응 가스를 주입하는 화학기상증착법에 의해 금속 촉매층 표면에 그래핀을 코팅하

는 단계일 수 있다.

- [0099] 단계 210에서 금속 촉매층의 표면에 성장된 그래핀에 유전체로 구성되는 지지층을 형성한다. 상기 유전체는 폴리비닐 피롤리돈(Polyvinyl Pyrrolidone, PVP), 폴리메틸메타크릴레이트(Polymethylmethacrylate, PMMA), 폴리비닐알코올(Polyvinyl Alcohol, PVA) 및 포토아크릴(Photoacryl)로 이루어진 군에서 선택된 적어도 어느 하나일 수 있다.
- [0100] 실시예에 따라서, 단계 210은 그래핀 상에 스핀코팅(spincoating)하여 지지층을 형성하는 단계일 수 있으며, 지지층은 약 300nm 두께로 코팅될 수 있다.
- [0101] 단계 220에서 지지층이 형성된 그래핀에 도펀트를 이온주입한다.
- [0102] 단계 220은 지지층이 형성된 그래핀에 붕소(B) 이온을 도펀트로 하여 35keV의 이온주입에너지로, 도즈량은 $1 \times 10^{10} / \text{cm}^2$ 내지 $50 \times 10^{10} / \text{cm}^2$ 범위로 이온주입하는 단계일 수 있다.
- [0103] 실시예에 따라서, 도펀트는 붕소(B), 비소(As) 및 인(P) 중 적어도 어느 하나의 이온을 포함할 수 있다.
- [0104] 단계 230에서 이온주입된 그래핀을 기판으로 전사한다.
- [0105] 단계 230은 지지층이 올라간 그래핀을 기판으로 전사시키기 위해, 식각 용액에 담구어 금속 촉매층을 제거하는 습식 전사법을 이용하는 단계일 수 있다.
- [0106] 실시예에 따라서, 상기 식각 용액은 염화제이철(FeCl_3) 용액이 사용될 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니며, 철, 알루미늄 계열(예컨대, 염화알루미늄(AlCl_3))의 식각 용액이 사용될 수 있으며, 불산, 질산, 염산, 초산, 시트르산, 글루타르산, 글리콜산, 포름산, 락트산, 말산, 말레산, 옥살산, 프탈산, 숙신산, 타르타르산 및 프로피온 산 등을 포함하는 유기산 용액이 식각 용액으로 사용될 수도 있다.
- [0107] 금속 촉매층을 제거한 후, 단계 230은 지지층 및 도펀트 이온이 주입된 그래핀을 원하는 기판에 전사시키는 단계일 수 있다. 예를 들면, 기판은 실리콘(Si) 표면에 이산화규소(SiO_2) 층이 형성된 SiO_2/Si 기판을 사용할 수 있으나, 반드시 이에 한정되지는 않는다.
- [0108] 실시예에 따라서, 기판은 실리콘 기판, SOI(Silicon On Insulator) 기판, 갈륨 비소 기판, 실리콘 게르마늄 기판, 세라믹 기판, 석영 기판, 또는 디스플레이용 유리 기판 등의 강성 기판이거나, 폴리이미드(polyimide), 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PolyEthylene Terephthalate, PET), 폴리에틸렌 나프탈레이트(PolyEthylene Napthalate, PEN), 폴리 메틸메타크릴레이트(Poly Methyl MethAcrylate, PMMA), 폴리카보네이트(PolyCarbonate, PC), 폴리에테르술폰(PES), 폴리에스테르(Polyester) 등의 가용성 플라스틱 기판일 수 있다.
- [0109] 또한, 실시예에 따라서, 기판은 이산화 실리콘 층으로 이루어질 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니며, SiON , ZrO_2 , ZrSiO , ZrLaO , ZrAlO , ZrSiON , ZrLaON , ZrAlON , LaLuO , LaLuON 및 하프늄 기반의 재료로 구성된 기판이 사용될 수 있고, 기판은 300nm의 두께일 수 있다.
- [0110] 단계 240에서 전사된 그래핀에 대한 열처리 공정을 수행한다.
- [0111] 단계 240은 도펀트가 이온주입된 그래핀에 열처리(Annealing) 공정을 수행하여 도펀트를 그래핀 상에 확산시키는 단계일 수 있다.
- [0112] 실시예에 따라서, 단계 240은 급속 열처리(Rapid Thermal Annealing)를 통해 열처리할 수 있으나, 이에 한정하지 않고 다양한 열처리 방식을 이용하는 단계일 수 있다.
- [0113] 본 발명의 실시예에 따른 이온주입을 통한 지지층 기반의 그래핀의 도핑 방법은 단계 240에서, 진공 분위기에서 다양한 온도 범위로 열처리할 수 있으나, 반드시 진공 조건에서 열처리 하는 것에 한정되는 것은 아니며, 질소, 아르곤 등의 불활성 기체 하에서도 열처리할 수 있다.
- [0114] 또한, 단계 240에서 일반적으로 열처리 온도는 700 내지 1500℃의 범위에서 열처리할 수 있으나, 보다 바람직하게는 900 내지 1100℃의 범위에서 열처리할 수 있고, 열처리 시간은 다양한 시간 범위로 조절할 수 있다.
- [0115] 단계 240은 급속 열처리를 이용하여 도펀트 이온주입에 의해 발생한 그래핀의 격자 손상을 회복시킬 수 있고, 그래핀 상의 도펀트를 활성화시킬 수 있으며, 그래핀 표면에 도펀트를 최대한 분포시켜 넓은 면적에 균일하게 도핑할 수 있는 단계일 수 있다.

[0116] 이상과 같이 실시예들이 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나, 해당 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 상기의 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다. 예를 들어, 설명된 기술들이 설명된 방법과 다른 순서로 수행되거나, 및/또는 설명된 시스템, 구조, 장치, 회로 등의 구성요소들이 설명된 방법과 다른 형태로 결합 또는 조합되거나, 다른 구성요소 또는 균등물에 의하여 대치되거나 치환되더라도 적절한 결과가 달성될 수 있다.

[0117]

[0118] 그러므로, 다른 구현들, 다른 실시예들 및 특허청구범위와 균등한 것들도 후술하는 특허청구범위의 범위에 속한다.

부호의 설명

[0119]

110: 도펀트

120: 그래핀

130: 지지층

140: 금속 촉매층

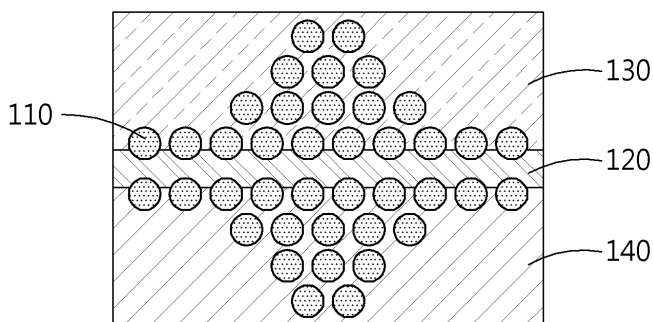
150: 기판

도면

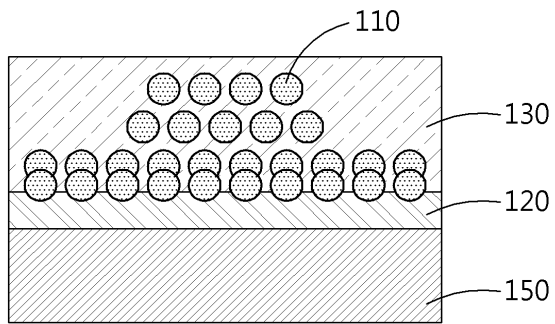
도면1a



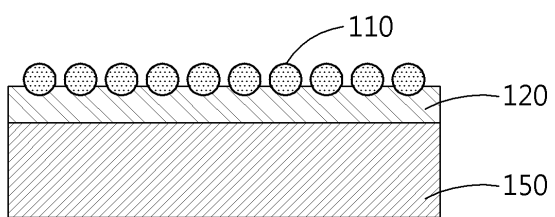
도면1b



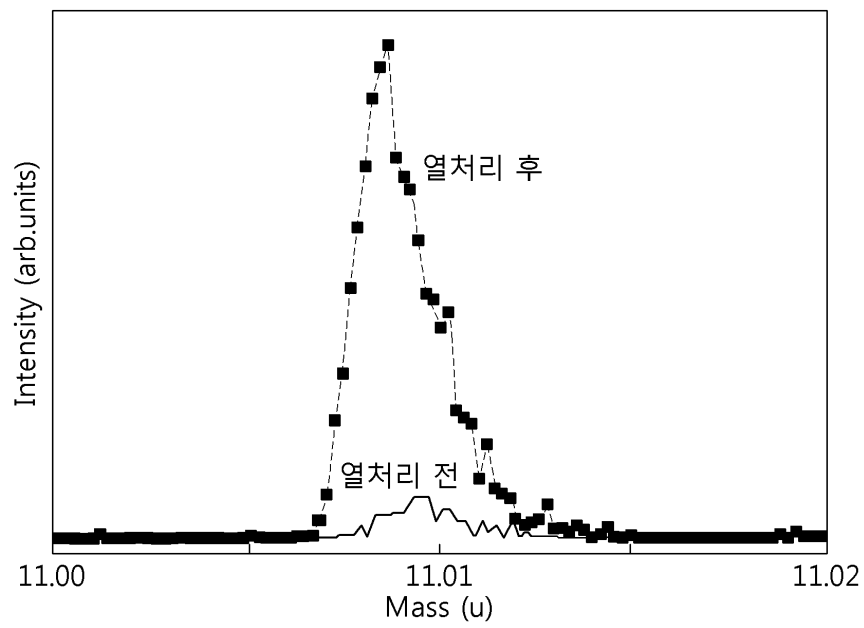
도면1c



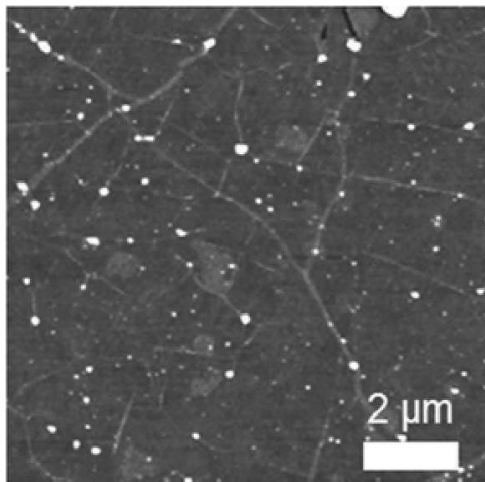
도면1d



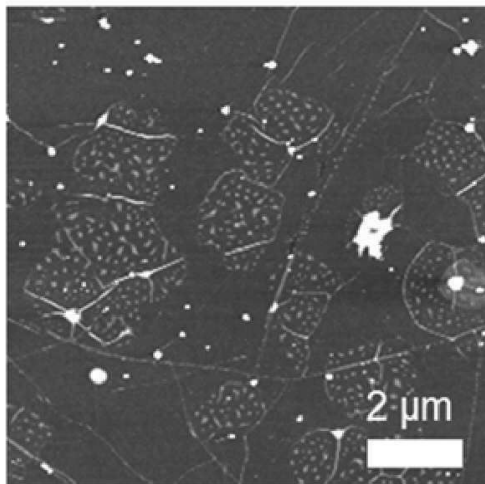
도면2



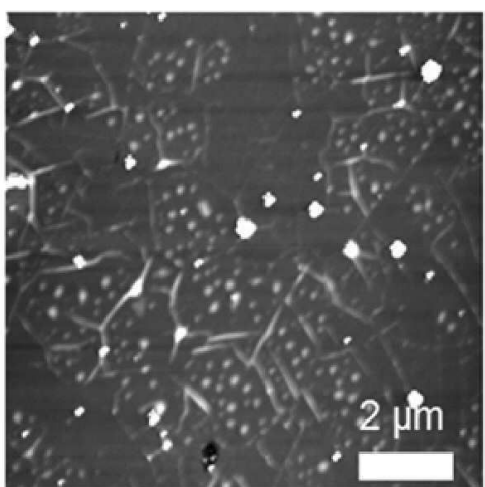
도면3a



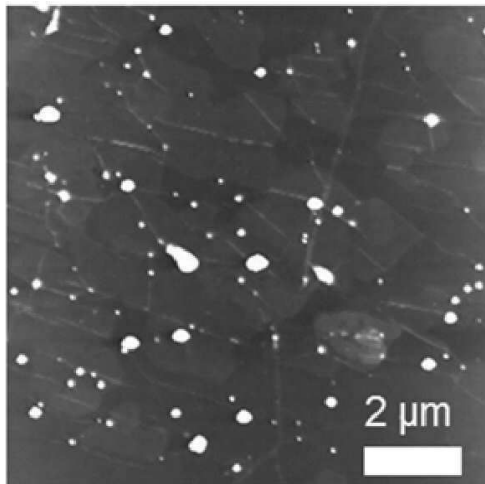
도면3b



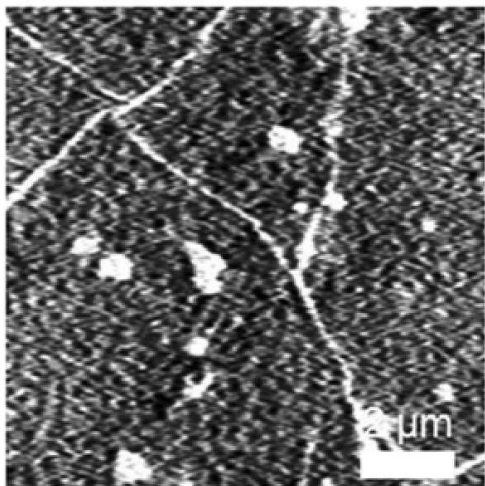
도면3c



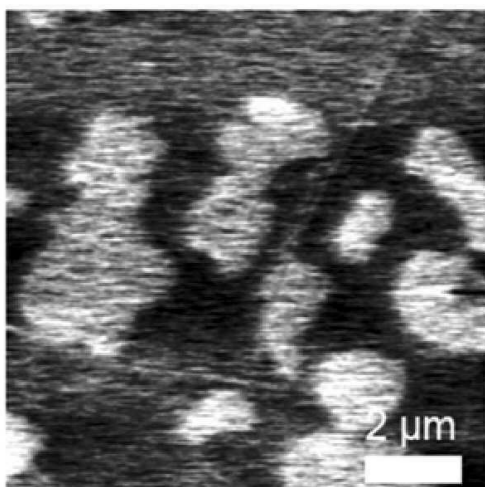
도면3d



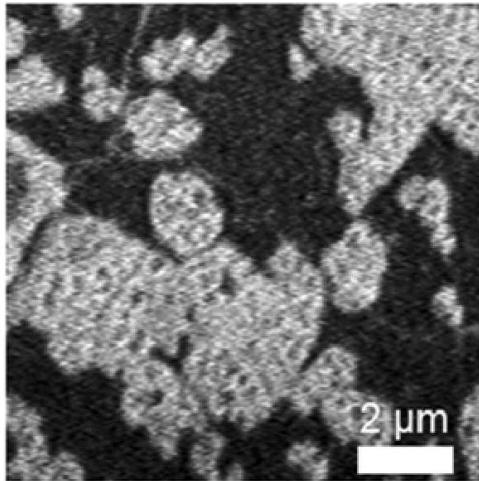
도면4a



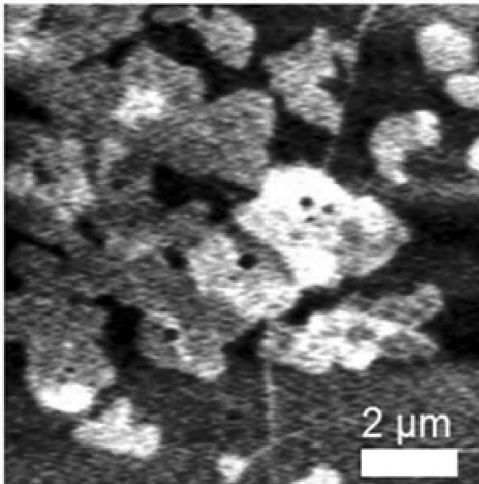
도면4b



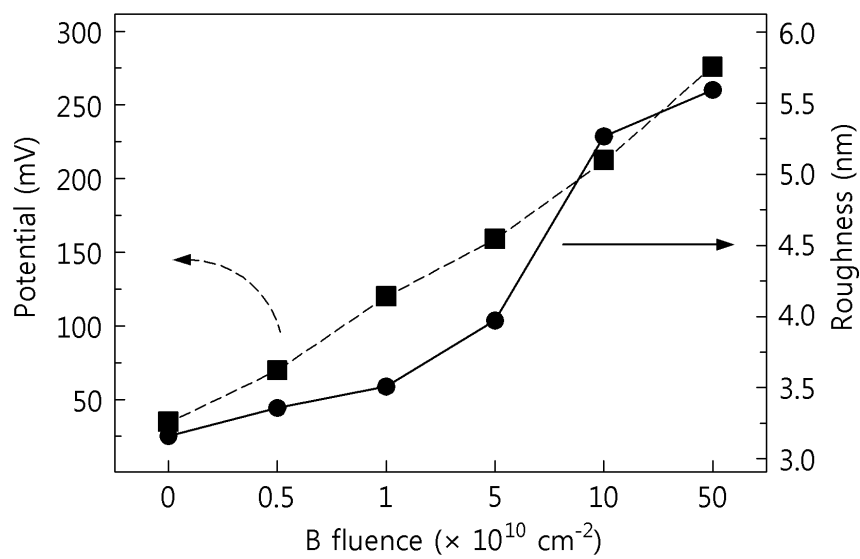
도면4c



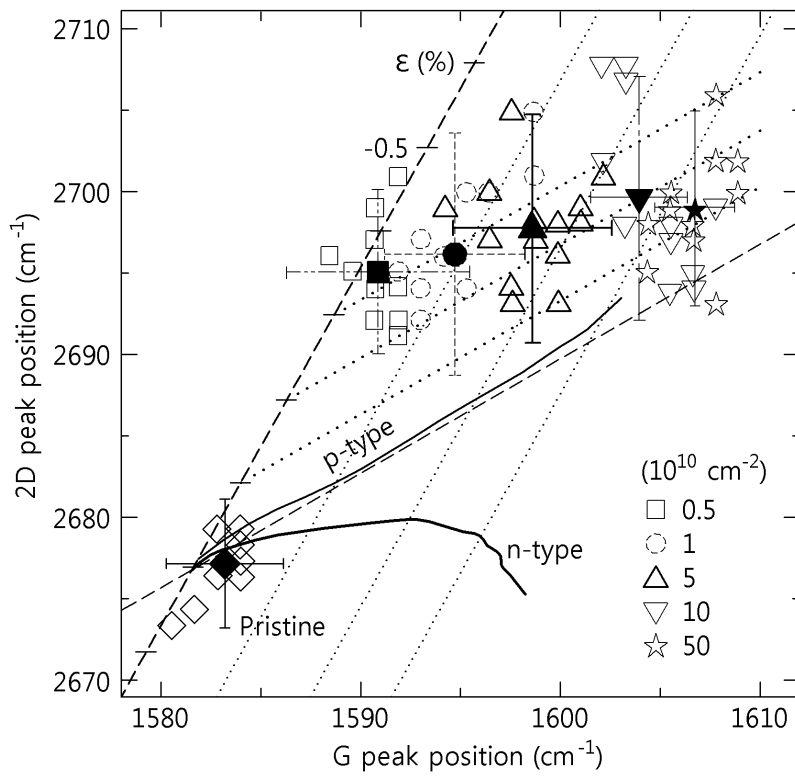
도면4d



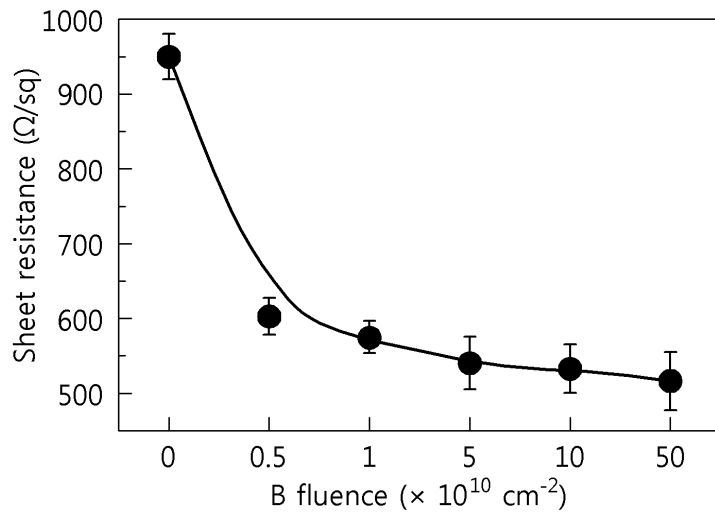
도면5



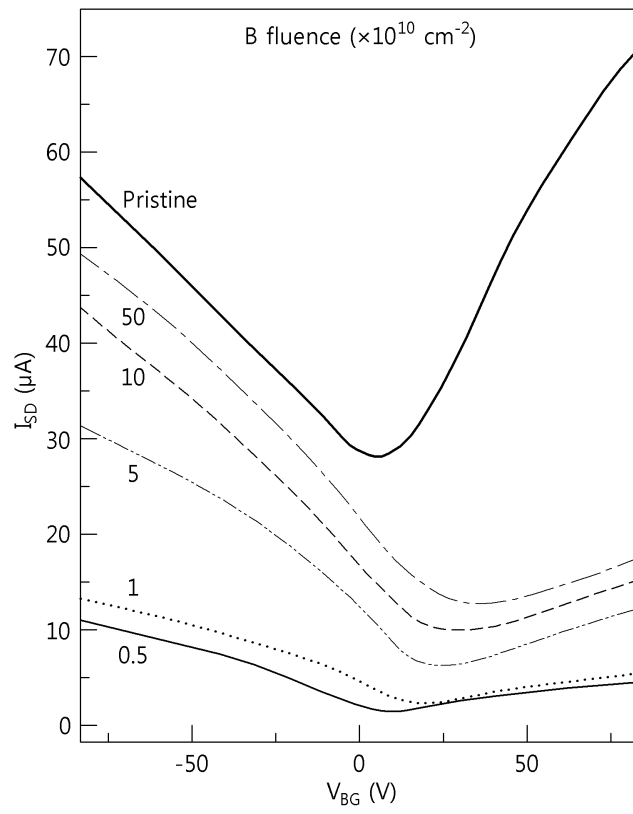
도면6



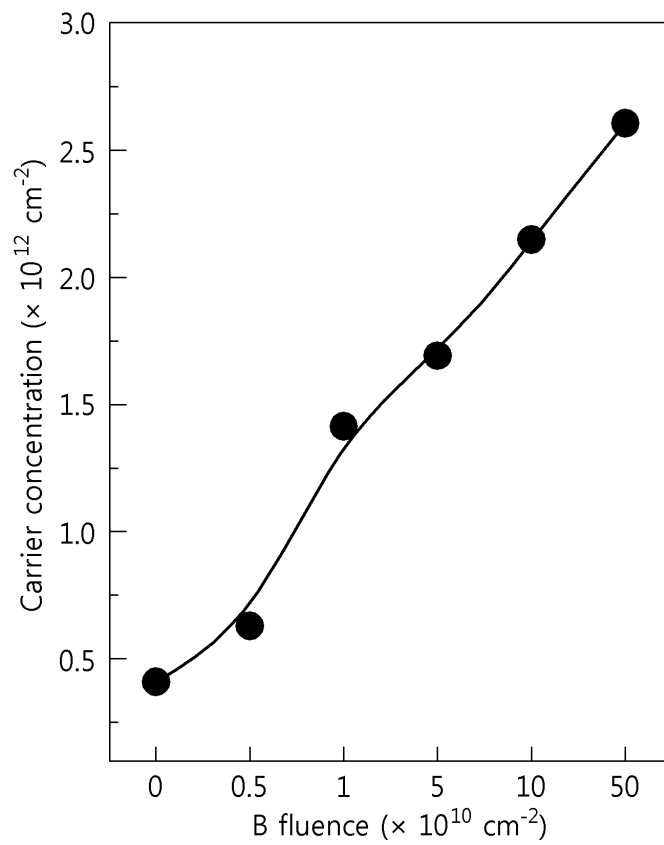
도면7



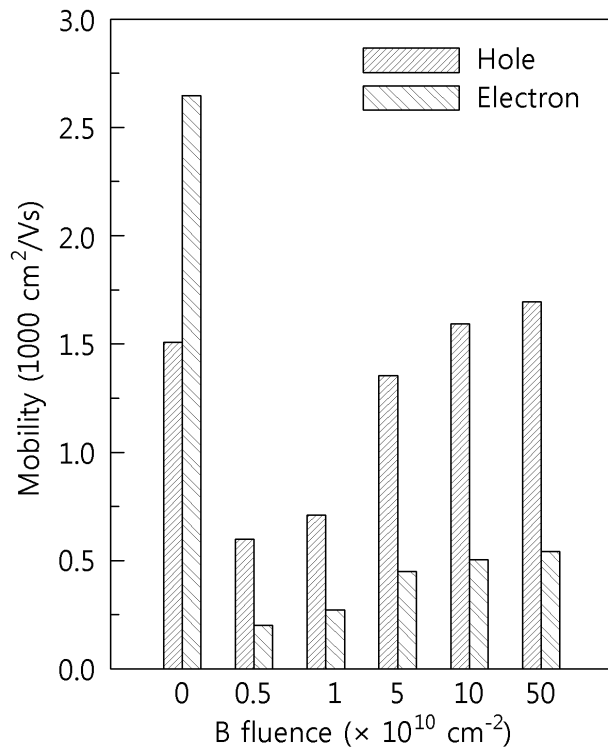
도면8



도면9



도면10



도면11

