



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0142107

(43) 공개일자 2015년12월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C01B 31/04 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-0070020

(22) 출원일자 2014년06월10일

심사청구일자 2014년06월10일

(71) 출원인

고려대학교 산학협력단

서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)

(72) 발명자

김지현

서울 강남구 언주로 332, 104동 604호 (역삼동, 역삼푸르지오)

서원오

인천광역시 남동구 백범로124번길 16 주공아파트 320동 103호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

이동건

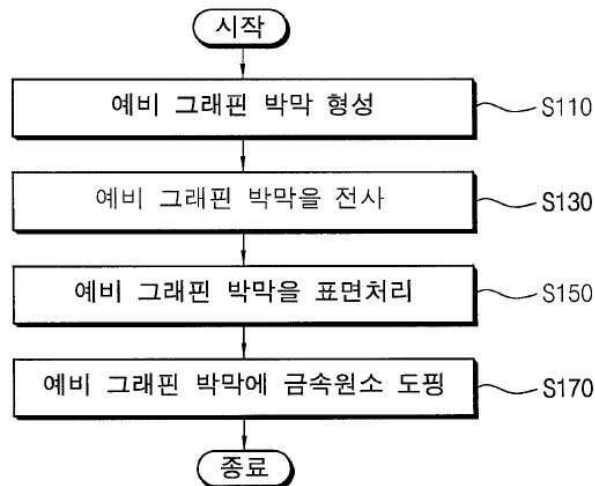
전체 청구항 수 : 총 4 항

(54) 발명의 명칭 그래핀 구조물의 제조 방법

(57) 요약

그래핀 구조물의 제조 방법에 있어서, 금속 박막 상에 예비 그래핀 박막을 형성하고, 상기 예비 그래핀 박막을 기판 상에 전사시킨다. 이후, 자외선 또는 전자빔을 이용하여 상기 예비 그래핀 박막을 표면 처리하여, 상기 예비 그래핀 박막의 상부에 결함을 형성한 후, 상기 예비 그래핀 박막에 금속 원소를 도핑하여 상기 기판 상에 그래핀 박막을 형성한다. 이로써, 면저항이 감소된 그래핀 박막 구조물이 형성된다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

양광석

경기 부천시 원미구 상일로 71, 1822동 406호 (상동, 반달마을아파트)

오수연

부산광역시 해운대구 해운대로383번가길 49-3 예전아파트 701호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711001334
부처명	미래창조과학부
연구관리전문기관	한국연구재단
연구사업명	방사선기술개발사업
연구과제명	방사선 조사를 이용한 고내구성 투명 전도성 나노박막 제조 기술
기 여 율	1/2
주관기관	고려대학교
연구기간	2013.07.16 ~ 2014.06.30이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호	1711000562
부처명	미래창조과학부
연구관리전문기관	한국연구재단
연구사업명	원자력연구기반확충사업
연구과제명	전자빔조사를 통한 태양전지용 CdTe 성장 연구
기 여 율	1/2
주관기관	고려대학교
연구기간	2014.06.01 ~ 2015.05.31

명세서

청구범위

청구항 1

금속 박막 상에 예비 그래핀 박막을 형성하는 단계;

상기 예비 그래핀 박막을 기판 상에 전사시키는 단계;

상기 예비 그래핀 박막의 표면 처리하여, 상기 예비 그래핀 박막의 상부에 결함을 형성하는 단계; 및

상기 표면 처리된 예비 그래핀 박막에 금속 원소를 도핑하여 상기 기판 상에 그래핀 박막을 형성하는 단계를 포함하는 그래핀 구조물의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 예비 그래핀 박막을 표면 처리하는 단계는 자외선을 이용하는 자외선 조사 공정을 수행하는 것을 특징으로 하는 그래핀 구조물의 제조 방법.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 자외선 조사 공정은 5분 내지 15분 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 그래핀 구조물의 제조 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 예비 그래핀 박막을 표면 처리하는 단계는 전자빔을 이용하는 전자빔 조사 공정을 수행하는 것을 특징으로 하는 그래핀 구조물의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 그래핀 구조물의 제조 방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 그래핀을 이용하여 기판 상에 그래핀 박막을 형성하는 그래핀 구조물의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 현재 인듐주석산화물(indium tin oxide; ITO)은 높은 전자 이동도와 투명성으로 인하여 태양전지, LED 액정 등에 사용되고 있다. 하지만 상기 ITO는 매장된 자원이 한정적이기 때문에 생산 단가가 증가하고 있는 추세이며, 낮은 변형율에서도 쉽게 파괴되어 최근 주목 받고 있는 유연소자에 적합하지 않다. 또한 자외선 영역에서의 낮은 투과도와 산과 염기에 대한 불안정성 등의 이유로 대체 물질 개발이 필요하다. 상기 ITO를 대체 할 물질로써 그래핀, 탄소나노튜브와 같은 탄소 기반 물질, 메탈 메시(metal mesh) 등이 손꼽히고 있다.

[0003] 그 중에서 그래핀 물질은 높은 투명성과 높은 전자 이동도, 얇지만 우수한 강도, 상대적으로 높은 신축성과 우수한 안정성을 가지는 장점을 갖고 있다. 상술한 뛰어난 광학적, 전기적, 기계적 특성을 갖는 그래핀 물질은 일렉트로닉스, 센서, 태양전지, 발광다이오드 등 다양한 분야에서 활용되고 있다.

[0004] 상기 그래핀 물질을 제조하기 위하여, 산화 환원법 및 화학적 기상 증착법(CVD)이 연구되고 있다. 특히, 산화 그래핀을 환원과정을 거치는 상기 산화 환원법과 비교할 때 상기 화학적 기상 증착법으로 성장된 대면적 그래핀은 결함이 적고 저항이 낮다는 장점을 갖는다.

[0005] 하지만, 그래핀은 기존 소자에 이용되는 물질과 비교할 때 상대적으로 높은 면저항을 가짐에 따라 상기 그래핀을 다양한 분야에서 응용되는 것이 어려운 문제가 있다. 상기 문제를 해결하기 위하여 상기 그래핀의 면저항을 개선할 필요가 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명의 일 목적은 개선된 면저항을 갖는 그래핀 구조물의 제조 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명의 실시예들에 따른 그래핀 구조물의 제조 방법에 있어서, 금속 박막 상에 예비 그래핀 박막을 형성하고, 상기 예비 그래핀 박막을 기관 상에 전사시킨다. 이후, 상기 예비 그래핀 박막의 표면 처리하여, 상기 예비 그래핀 박막의 상부에 결함을 형성하고, 상기 표면 처리된 예비 그래핀 박막에 금속 원소를 도핑하여 상기 기관 상에 그래핀 박막을 형성한다.

[0008] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 예비 그래핀 박막을 표면 처리하기 위하여, 자외선을 이용하는 자외선 조사 공정이 수행될 수 있다. 여기서, 상기 자외선 조사 공정은 5분 내지 15분 동안 수행될 수 있다.

[0009] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 예비 그래핀 박막을 표면 처리하기 위하여, 전자빔을 이용하는 전자빔 조사 공정이 수행될 수 있다.

[0010] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 금속 원소를 도핑하기 위하여, 염화 금속이 용매에 해리된 금속 용액 또는 금속 나노 와이어 또는 탄소 나노 튜브가 용매에 분산된 분산 용액을 상기 예비 그래핀 박막 상에 공급할 수 있다. 상기 분산 용액을 공급하기 위하여, 스프레이 코팅(spray coating), 스핀 코팅(spin coating) 공정 또는 디핑(dipping) 공정이 수행될 수 있다.

발명의 효과

[0011] 본 발명에 따른 도전성 구조물의 제조 방법에 따르면, 예비 그래핀 박막에 대하여 자외선 또는 전자빔을 이용하여 표면 처리함으로써 예비 그래핀 박막에 결함을 형성할 수 있다. 이로써 후속하는 도핑 공정에서 금속 원소가 상기 예비 그래핀 박막의 표면에 효과적으로 결합함으로써 상기 금속 원소가 도핑된 그래핀 박막이 형성될 수 있다. 결과적으로 상기 그래핀 박막은 표면처리하지 않고 그래핀을 도핑한 경우와 비교할 경우 감소된 면저항을 가질 수 있다.

[0012] 한편, 본 발명에 따른 도전성 구조물의 제조 방법은 도전성 구조물이 요구되는 트랜지스터와 같은 반도체 소자, 발광 다이오드와 같은 표시 소자, 태양 전지, 센서 등과 같은 전자 소자의 제조 공정에 적용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0013] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 그래핀 구조물의 제조 방법을 설명하기 위한 순서도이다.

도 2 및 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 그래핀 구조물의 제조 방법을 설명하기 위한 단면도들이다.

도 4는 자외선 조사 전후의 그래핀 구조물들에 대한 면저항을 나타내는 그래프들이다.

도 5는 전자빔 조사 전후의 그래핀 구조물들에 대한 면저항을 나타내는 그래프들이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0014] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명의 실시예들에 대해 상세히 설명한다. 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 본문에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 본 발명을 특정한 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 첨부된 도면에 있어서, 대상물들의 크기와 양은 본 발명의 명확성을 기하기 위하여 실제보다 확대 또는 축소하여 도시한 것이다.

[0015] 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. 예를 들어, 본 발명의 권리 범위를 벗어나지 않으면서 제1 구성요소는 제2 구성요소로 명명될 수 있고, 유사하게 제2 구성요소도 제1 구성요소로 명명될 수 있다.

[0016] 본 출원에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 출원에서, "포함하다" 또는 "구비하다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 단계, 기능, 구성요소 또는 이들을 조합한 것이

존재함을 지정하려는 것이지, 다른 특징들이나 단계, 기능, 구성요소 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

- [0017] 한편, 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥 상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.
- [0018] 그래핀 구조물의 제조 방법
- [0019] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 그래핀 구조물의 제조 방법을 설명하기 위한 순서도이다. 도 2 및 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 그래핀 구조물의 제조 방법을 설명하기 위한 단면도들이다.
- [0020] 도 1 및 도 2를 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 그래핀 구조물의 제조 방법에 있어서, 금속 박막 상에 예비 그래핀 박막을 형성한다.(S110)
- [0021] 상기 예비 그래핀 박막을 제조하기 위하여, 상기 금속 박막 상에 화학적 기상 증착 공정을 통하여 대면적으로 그래핀을 형성한다. 상기 금속 박막은 니켈 또는 구리 물질로 이루어질 수 있다. 상기 그래핀은 상기 금속 박막으로부터 화학적 기상 증착 공정을 통하여 성장할 수 있다. 상기 화학적 기상 증착 공정에서 소스 가스로 메탄이 사용되며, 캐리어 가스로서, 헬륨, 수소 등이 이용될 수 있다.
- [0022] 이후, 예비 그래핀 박막을 기판에 전사한다(S130). 상기 기판(105)은 폴리에틸렌 테레프탈레이트(Polyethylene Terephthalate, PET), 폴리에틸렌 나프탈레이트(Polyethylene Naphthalate, PEN)와 같은 폴리머 기판, 유리, 석영, 실리콘 또는 실리콘 산화물로 이루어질 수 있다.
- [0023] 상기 예비 그래핀 박막을 기판(105)에 전사하는 전사 공정에 따르면, 먼저, 예비 그래핀 박막의 상부에 지지층(미도시)을 형성한다. 상기 지지층은 polydimethylsiloxane(PDMS), polymethylmethacrylate(PMMA) 등의 물질로 이루어질 수 있다. 이후, 상기 지지층, 예비 그래핀 박막 및 금속 박막을 포함하는 시료를 식각액 내에 침지시켜 상기 금속 박막을 식각한다. 상기 식각액의 예로는 염화철 용액 또는 과산화황산 알루미늄 용액을 들 수 있다. 이어서, 상기 지지층에 지지된 상태로 예비 그래핀 박막을 기판 상에 전사한다. 이후, 상기 예비 그래핀 박막, 상기 지지층 및 상기 기판을 포함하는 시료를 아세톤(acetone) 용액 내에 침지시켜 상기 지지층을 제거한다.
- [0024] 이후, 상기 예비 그래핀 박막(115)을 표면 처리하여, 상기 예비 그래핀 박막의 상부에 결함을 형성한다. 이로써 후속하는 금속 원소가 보다 효과적으로 상기 예비 그래핀 박막(115) 내부에 도핑될 수 있다.
- [0025] 예를 들면, 상기 예비 그래핀 박막(115)을 표면 처리하기 위하여, 자외선을 조사하는 자외선 조사 공정이 수행될 수 있다. 상기 자외선 조사 공정을 통하여 공기 중에 오존이 형성되고 상기 오존이 상기 예비 그래핀 박막(115)에 노출됨으로 예비 그래핀 박막(115)을 이루는 그래핀에 결함을 형성한다. 이로써, 상기 결함이 형성된 그래핀이 오존과의 반응하여 안정한 탄소보다 반응성이 좋은 히드록실기(-OH), 에테르기 (-O-), 카르보닐기(-CO-)와 카르복시기(-COOH)와 같은 산소를 포함한 작용기를 형성한다.
- [0026] 따라서, 그래핀에 생성된 결함 부분에 산소를 포함한 작용기를 형성함으로써 후속하는 도핑 공정에서 염화 금속 및 그래핀 사이에 전하 이동을 용이하여 하여 도핑 효과가 증대될 수 있다. 결과적으로 도핑 공정 전 자외선 조사 공정이 추가적으로 수행됨에 따라 그래핀 박막의 면저항을 효과적으로 감소시킬 수 있었다.
- [0027] 이와 다르게, 상기 예비 그래핀 박막(115)을 표면 처리하기 위하여, 고에너지를 갖는 전자빔을 조사하는 전자빔 조사 공정이 수행될 수 있다. 상기 전자빔 조사 공정을 통하여 예비 그래핀 박막(115)을 이루는 그래핀의 격자 구조를 무너뜨려 결함을 형성한다. 이로써, 상기 결함이 형성된 그래핀이 안정한 탄소보다 우수한 땀글링 본드(dangling bond)를 형성함으로써 반응성을 증가시킬 수 있다.
- [0028] 따라서, 표면처리 과정 후 형성된 땀글링 본드는 후속하는 도핑 공정에서 염화 금속 및 그래핀 사이에 전하 이동을 용이하게 하여 도핑 효과가 증대될 수 있다. 결과적으로 도핑 공정 전 자외선 또는 전자빔 조사 공정이 추가적으로 수행됨에 따라 그래핀 박막(110)의 면저항을 효과적으로 감소시킬 수 있었다.
- [0029] 도 1 및 도 3을 참조하면, 예비 그래핀 박막(115)에 금속 원소를 도핑하는 도핑 공정을 통하여 상기 기판(105)

상에 그래핀 박막(110)을 형성한다. 이로써 상기 그래핀 박막(110)이 개선된 면저항을 가질 수 있다.

[0030] 상기 도핑 공정에 따르면, 먼저 염화 금속이 용매에 해리된 금속 용액 또는 금속 나노 와이어 또는 탄소 나노 튜브가 용매에 분산된 분산 용액을 상기 예비 그래핀 박막(115) 상에 공급한다.

[0031] 상기 염화 금속의 예로는 염화금, 염화철, 염화이리듐, 염화팔라듐 등을 들 수 있다. 상기 염화금은 $AuCl_x$ (x 는 1, 2 또는 3)의 화학식으로 이루어질 수 있다. 상기 염화철은 $FeCl_x$ (x 는 1, 2 또는 3)의 화학식으로 이루어질 수 있다. 상기 염화이리듐은 $IrCl_x$ (x 는 1, 2 또는 3)의 화학식으로 이루어질 수 있다. 상기 염화팔라듐은 $PdCl_x$ (x 는 1, 2 또는 3)의 화학식으로 이루어질 수 있다. 상기 용매의 예로는 물, 에탄올, 에테르, 나이트로메탄 등을 들 수 있다.

[0032] 그래핀 박막의 평가

[0033] 도 4는 자외선 조사 전후의 그래핀 구조물들에 대한 면저항을 나타내는 그래프들이다.

[0034] 도 4를 참조하면, 예비 그래핀 박막에 대하여 자외선을 조사한 후 금속 원소를 도핑하여 그래핀 박막은 자외선을 조사하지 않고 도핑된 그래핀 박막과 비교할 때 우수한 면저항을 가짐을 확인할 수 있다. 특히, 자외선 조사 공정이 약 5분 내지 약 15분 동안 수행될 경우 가장 낮은 면저항 값을 가짐을 확인할 수 있다. 나아가, 자외선 조사 시간이 약 10분으로 조절할 때 가장 낮은 면저항을 가짐을 확인할 수 있다.

[0035] 도 5는 전자빔 조사 전후의 그래핀 구조물들에 대한 면저항을 나타내는 그래프들이다.

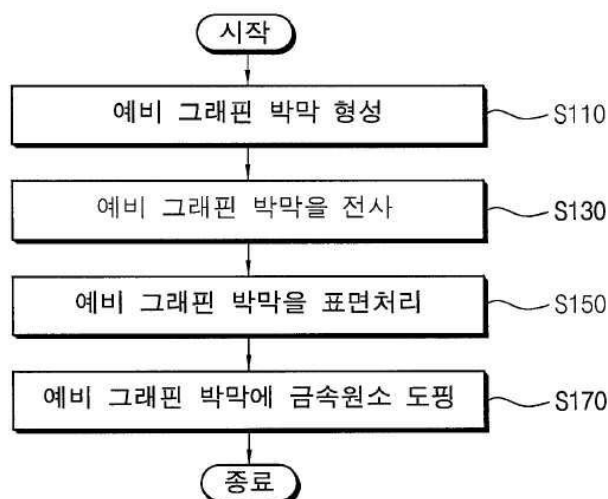
[0036] 도 5를 참조하면, 예비 그래핀 박막에 대하여 전자빔을 조사한 후 금속 원소를 도핑하여 그래핀 박막은 전자빔을 조사하지 않고 도핑된 그래핀 박막과 비교할 때 우수한 면저항을 가짐을 확인할 수 있다. 나아가, 전자빔 조사 시간이 약 4분으로 조절할 때 가장 낮은 면저항을 가짐을 확인할 수 있다.

산업상 이용가능성

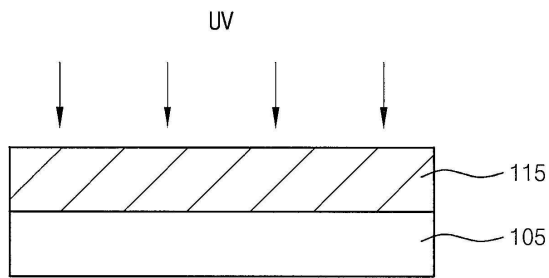
[0037] 본 발명은 커패시터, 트랜지스터, 다이오드와 같은 반도체 제조 공정, 표시 장치 제조 공정, 태양 전지 제조 공정에 적용될 수 있다. 또한, 그래핀 박막 패턴은 플렉서블 기판에도 용이하게 전사될 수 있음에 따라 유연 소자에도 적용될 수 있다.

도면

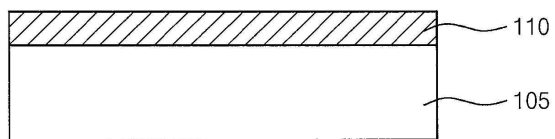
도면1



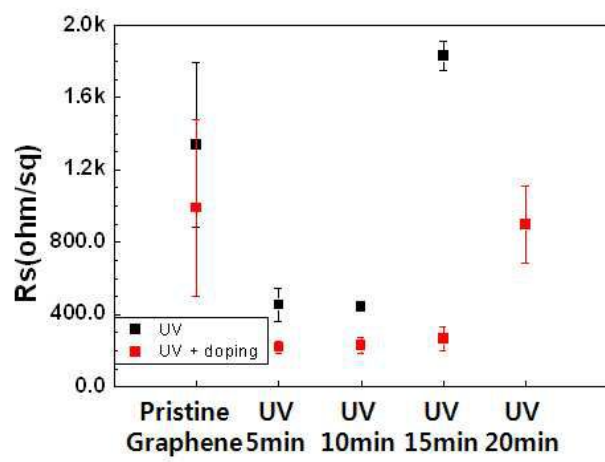
도면2



도면3



도면4



도면5

