

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2019-0035552 (43) 공개일자 2019년04월03일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) H01L 21/02 (2006.01) C30B 25/06 (2006.01) C30B 25/12 (2006.01) C30B 25/18 (2006.01) C30B 29/06 (2006.01) H01L 21/324 (2017.01)		(71) 출원인 고려대학교 산학협력단 서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
(52) CPC특허분류 H01L 21/02104 (2013.01) C30B 25/06 (2013.01)		(72) 발명자 이인환 서울특별시 성북구 종암로23길 35, 205동 1043호 (종암동, 래미안세레니티)
(21) 출원번호	10-2018-0113423	이원욱 전라북도 전주시 완산구 용리로 165, 104동 504호(삼천동1가, 이안전주삼천)
(22) 출원일자	2018년09월21일	
심사청구일자	2018년09월21일	
(30) 우선권주장		
1020170124264	2017년09월26일	대한민국(KR)
		(74) 대리인 이철희, 고윤희, 염홍서
전체 청구항 수 : 총 11 항		
(54) 발명의 명칭 박막성장구조, 박막성장방법 및 박막열처리방법		

(57) 요약

본 발명은 박막형성에 관한 것이며, 보다 상세하게는 유동성지지층상의 베이스를 기판으로 하여 박막을 형성하는 구조와 방법에 관한 것이다. 본 발명의 박막성장구조는 유동성 지지층(supporting liquid), 상기 유동성 지지층의 상부 표면에 놓여진 베이스(base)와 상기 베이스 상에 성장되는 박막(thin film)으로 이루어진다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류

C30B 25/12 (2013.01)

C30B 25/18 (2013.01)

C30B 29/06 (2013.01)

H01L 21/324 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

유동성 지지층;

상기 유동성 지지층의 상부 표면에 놓여진 베이스;와

상기 베이스 상에 성장되는 박막;으로 이루어지는 박막성장구조.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 유동성 지지층이 Ga 또는 In 또는 Ga 과 In의 합금 또는 Ga이나 In 중 어느 하나가 포함된 합금 또는 고분자 또는 이온성 액체 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 박막성장구조.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 유동성 지지층이 공정온도 범위에서는 증기압이 낮고 액체 상태를 유지하는 것을 특징으로 하는 박막성장구조.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 베이스가 그래핀층 혹은 그래핀조각으로 이루어지는 것을 특징으로 하는 박막성장구조.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 베이스가 2차원 물질인 것을 특징으로 하는 박막성장구조.

청구항 6

유동성 지지층의 상부 표면에 놓여진 베이스에 박막을 성장시키는 방법.

청구항 7

유동성 지지층의 상부 표면에 놓여진 베이스에 박막을 성장시키고, 이를 유동성 지지층과 분리하여 박막을 열처리하는 방법.

청구항 8

금속 포일 상에 형성된 그래핀을 준비하는 단계;

상기 그래핀 상에 고분자를 코팅하는 단계;

상기 코팅된 그래핀을 식각액에 넣어 포일을 식각하는 단계;

상기 고분자층이 코팅된 그래핀을 증류수에 세척하는 단계;

상기 증류수 위에 떠 있는 상기 고분자층이 코팅된 그래핀을 고체상태인 유동성지지층에 올려놓는 단계;

상기 유동성 지지층위의 그래핀상의 고분자층을 제거하는 단계;와

상기 그래핀 상에 박막을 성장시키는 단계를 포함하는

박막성장방법.

청구항 9

금속 포일 상에 형성된 베이스를 준비하는 단계;

상기 베이스 상에 고분자를 코팅하는 단계;

상기 코팅된 베이스를 식각액에 넣어 상기 금속포일을 식각하는 단계;

상기 고분자층이 코팅된 베이스를 증류수에 세척하는 단계;

상기 증류수 위에 떠 있는 상기 고분자층이 코팅된 베이스를 고체상태인 유동성지지층에 올려놓는 단계;

상기 유동성 지지층위의 베이스 상의 고분자층을 제거하는 단계;

상기 베이스 상에 박막을 성장시키는 단계;

상기 박막에 점착성기관이 부착되는 단계;

상기 점착성기관에 부착된 상기 박막과 상기 베이스를 분리시키는 단계;

상기 박막의 점착되지 않은 면을 열처리용 기관 상에 위치하고 가열하여 상기 점착성기관을 상기 박막으로부터 분리하는 단계;

상기 열처리용 기관 상에 놓여진 박막을 열처리하는 단계;와

상기 열처리용 기관과 박막을 분리하는 단계를 포함하는 박막의 결정상태를 바꾸는 방법.

청구항 10

기관;

기관 상에 형성된 유동성지지층:과

상기 유동성지지층 상에 코팅된 그래핀 조각;을

포함하는 박막성장용 구조

청구항 11

제1기관에 유동성 지지층을 형성하는 단계;

그래핀 조각을 코팅하는 단계;

고온에서 박막을 형성하는 단계;

상기 박막을 제1기관에서 분리하는 단계;와

상기 분리된 박막을 제2기관에 전사하는 단계를 포함하는 박막성장방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 박막형성에 관한 것이며, 보다 상세하게는 유동성지지층상의 베이스를 기관으로 하여 박막을 형성하는 구조와 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 이온성 액체를 사용하여 스퍼터나 CVD안에서 물질을 합성하는 실험은 [Single-step synthesis of goldsilver alloy nanoparticles in ionic liquids by a sputter deposition technique. Chem. Commun., 2008, 691693]와 [Ionic Liquid Surface Composition Controls the Size of Gold Nanoparticles Prepared by Sputtering Deposition. J. Phys. Chem. C 2010, 114, 1176411768]를 예로 들 수 있다. 그러나 이온성액체나 액체갈륨 위

에 박막을 성장하는 실험에 대하여는 보고된 예가 없다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0003] (특허문헌 0001) KR1020057023153(2005년12월2일출원)
(특허문헌 0002) KR1020090006435(2009년1월28일출원)
(특허문헌 0003) JP 2010040931 A

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0004] 종래 기술에 의한 박막성장은 기판을 사용하기 때문에 대면적화에 한계가 있고, 박막공정에서 성장(또는 증착)되는 물질이 기판과의 열팽창계수 차이가 있어서 잔류응력이나 결함 등 박막에 원하지 않는 영향을 끼치게 된다. 또한 기판의 정해진 특성 때문에 유연화가 어렵거나 고온 공정이 까다로울 수 있다. 또한, 고체인 기판이 형체를 잃어버리고 녹거나 유리전이(glass transition)되는 온도에 도달하게 되면 더 이상 박막형성이 불가능하게 된다. 이러한 예로서, 기판으로 유리를 사용하는 thin film transistor(TFT) 공정에서는 유리기판 위에 비정질 Si를 증착하고 Excimer Laser Annealing (ELA) 기술을 이용하여 poly si를 만드는 경우를 들 수 있다. poly si은 높은 온도에서 열처리를 필요로 하지만 유리기판은 높은 온도에서 버티지 못하므로 ELA 기술을 통해 poly si를 만든다. 하지만 ELA 기술은 높은 공정비용이 소요된다는 문제점이 있다.

과제의 해결 수단

- [0005] 본 발명의 박막성장구조는 유동성 지지층; 상기 유동성 지지층의 상부 표면에 놓여진 베이스;와 상기 베이스 상에 성장되는 박막;을 포함한다.
- [0006] 본 발명의 박막성장구조의 예시로서, 상기 유동성 지지층이 Ga 또는 In 또는 Ga 과 In의 합금 또는 Ga이나 In 중 어느 하나가 포함된 합금 또는 고분자 또는 이온성 액체 중 어느 하나인 박막성장구조를 예로 들 수 있다.
- [0007] 본 발명의 박막성장구조의 예시로서, 상기 유동성 지지층이 공정온도 범위에서는 증기압이 낮고 액체 상태를 유지하는 박막성장구조를 예로 들 수 있다.
- [0008] 본 발명의 박막성장구조의 예시로서, 상기 베이스가 그래핀 층 또는 그래핀 조각인 박막성장구조를 예로 들 수 있다.
- [0009] 본 발명의 박막성장구조의 예시로서, 상기 베이스가 2차원 물질인 박막성장구조를 예로 들 수 있다.
- [0010] 본 발명의 박막성장방법에서는 유동성 지지층의 상부 표면에 놓여진 베이스에 박막을 성장시킨다.
- [0011] 본 발명의 박막열처리방법에서는, 유동성 지지층의 상부 표면에 놓여진 베이스에 박막을 성장시키고, 이를 유동성 지지층과 분리하여 박막을 열처리한다. 이 때, 박막이 성장된 베이스를 박막과 함께 열처리하거나, 박막만을 분리하여 열처리할 수 있다.
- [0012] 본 발명의 박막성장방법에서는, 금속 포일 상에 형성된 그래핀을 준비하는 단계; 상기 그래핀 상에 고분자를 코팅하는 단계; 상기 코팅된 그래핀을 식각액에 넣어 포일을 식각하는 단계; 상기 고분자층이 코팅된 그래핀을 증류수에 세척하는 단계; 상기 증류수 위에 떠 있는 상기 고분자층이 코팅된 그래핀을 고체상태인 유동성지지층에 올려놓는 단계; 상기 유동성 지지층위의 그래핀상의 고분자층을 제거하는 단계;와 상기 그래핀 상에 박막을 성장시키는 단계를 포함한다.
- [0013] 본 발명의 박막의 결정상태를 바꾸는 방법은 금속 포일 상에 형성된 베이스를 준비하는 단계; 상기 베이스 상에 고분자를 코팅하는 단계; 상기 코팅된 베이스를 식각액에 넣어 상기 금속포일을 식각하는 단계; 상기 고분자층이 코팅된 베이스를 증류수에 세척하는 단계; 상기 증류수 위에 떠 있는 상기 고분자층이 코팅된 베이스를 고체상태인 유동성지지층에 올려놓는 단계; 상기 유동성 지지층위의 베이스 상의 고분자층을 제거하는 단계; 상기 베이스 상에 박막을 성장시키는 단계; 상기 박막에 점착성기판이 부착되는 단계; 상기 점착성기판에 부착된 상

기 박막과 상기 베이스를 분리시키는 단계; 상기 박막의 접착되지 않은 면을 열처리용 기판 상에 위치하고 가열하여 상기 점착성기판을 상기 박막으로부터 분리하는 단계; 상기 열처리용 기판 상에 놓여진 박막을 열처리하는 단계;와 상기 열처리용 기판과 박막을 분리하는 단계를 포함한다.

[0014] 본 발명에 따른 박막성장용 구조는 기판 상에 형성된 유동성지지층:과 상기 유동성지지층 상에 코팅된 그래핀 조각;을 포함한다. 이러한 그래핀 조각 위에 박막을 형성하게 된다.

[0015] 본 발명에 따른 박막성장방법은 제1기판에 유동성 지지층을 형성하는 단계; 그래핀 조각을 코팅하는 단계; 고온에서 박막을 형성하는 단계; 상기 박막을 제1기판에서 분리하는 단계;와 상기 분리된 박막을 제2기판에 전사하는 단계를 포함한다.

발명의 효과

[0016] 본 발명에 따른 박막성장은 유동성지지층을 사용하기 때문에 대면적화 하는 데에 용이하고, 기판과 증착박막에 열팽창계수 차이로 인한 박막에 잔류응력을 고려하지 않아도 되는 장점이 있다. 박막공정 과정에서 베이스기판(예: 그래핀)이 액체 상태인 유동성지지층 위에 떠 있기 때문에 기판과의 열팽창계수 차이에 기인한 잔류응력을 획기적으로 줄일 수 있다. 또한 본 발명에 따른 박막은 통상의 기판 위에서 성장 혹은 증착되는 것이 아니고, 그래핀과 같은 베이스 위에서 성장 혹은 증착된다. 따라서 기판으로부터 자유로울 수 있으므로 기판 때문에 생기는 공정 제한요소들을 해결할 수 있고, 박막의 바람직하지 않은 물성을 쉽게 향상시키거나 근본적으로 없앨 수 있다.

[0017] 특히 LCD용 poly Si TFT 제조 공정에서 본 기술은 매우 유용할 것으로 생각된다. TFT 기판으로 사용되는 유리의 유리전이온도가 낮아서 poly Si은 고온에서 직접 성장할 수 없고, 유리전이 온도 이하의 저온에서 비정질 Si 박막을 제조한 후에 Excimer Laser Annealing (ELA) 방법으로 poly Si 박막을 제조하고 있는 실정이다. 본 발명에 따르면, ELA 방법 대신에 본 발명에서 베이스로 사용하는 2D material 위에 형성된 비정질 Si을 그대로 furnace 에 넣어 annealing 하여 poly Si을 만들 수 있고, 혹은 성장온도 자체를 높여서 처음부터 poly Si을 만들 수 있기 때문에 공정비용을 획기적으로 절감할 수 있다.

[0018] 또한, 유동성지지층 위에서 박막을 증착을 하고, 원하는 공정에 맞는 기판으로 옮겨 이후의 공정을 진행할 수 있어 본 발명은 다양하게 응용할 수 있다. 즉, 유동성 지지층 위 베이스기판(예: 2D material) 상에 박막성장공정이 이루어지기 때문에, 박막성장공정 후 2D material 위에 성장한 박막을 떼내는 방법(scooping방법)으로 쉽게 분리(freestanding) 가능하다.

도면의 간단한 설명

[0019] 도 1은 본 발명의 박막성장구조의 실시예

도 2는 본 발명의 박막성장방법의 실시예

도 3은 본 발명의 실시예로서, 저융점재료(Liquid gallium)를 유동성지지층으로 하여 고분자층 코팅이 없는 그래핀 위에 박막을 성장하는 공정의 예시

도 4는 본 발명의 실시예로서, 유동성지지층(low melting temperature material)위에 놓여진 PMMA 코팅된 그래핀 상에 박막을 성장하는 과정의 예시

도 5는 본 발명의 실시예로서, 유동성지지층(low melting temperature material) 위에 놓여진 PMMA 코팅이 제거된 그래핀 상에 박막을 성장하는 과정의 예시

도 6은 본 발명의 실시예로서, 유동성지지층 위에 놓여진 써멀테이프(thermal tape)로 코팅된 그래핀을 이용한 박막성장과정의 예시

도 7은 비정질 실리콘을 부분적 연속적으로 엑시머 레이저를 사용하여 어닐링(열처리)하는 종래기술

도 8은 본 발명의 실시예로서, 유동성지지층 위의 베이스에 비정질 실리콘 박막 성장 후 로내 일괄 열처리(furnace annealing)하여 poly-Si을 유도하는 공정의 예시

도 9는 본 발명의 실시예로서, 유동성지지층 위의 베이스에 고온 Poly-Si 박막을 직접 성장하는 공정(별도의 열처리 공정이 없음)의 예시

도 10은 액체를 이용한 그래핀 전사(transfer)와 일반적인 박막성장에 관한 종래의 기술

도 11은 인듐위에 형성된 베이스(graphene flake)의 표면 SEM 이미지

도 12는 박막분리과정의 예시

도 13은 박막분리과정의 예시

도 14는 박막전사과정의 예시

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0020] 이하 본 발명을 실시예에 의하여 더욱 상세하게 설명한다. 단, 아래의 실시예들은 본 발명을 예시하는 것으로 본 발명의 내용이 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.
- [0021] 도 1은 본 발명의 박막성장구조를 도시한다. 본 발명의 박막성장구조는 유동성 지지층(supporting liquid), 상기 유동성 지지층의 상부 표면에 놓여진 베이스(base)와 상기 베이스 상에 성장되는 박막(thin film)으로 이루어진다.
- [0022] 본 발명의 박막성장구조의 실시예로서, 상온에서 액체상태로 있으면서 증기압이 낮은 금속 또는 이온성액체를 유동성지지층으로 사용하여 박막을 증착하는 경우를 들 수 있다. 유동성지지층 위에 그래핀, 그래핀층, 그래핀 조각 혹은 2D material(2차원 물질은 2차원층상구조를 가지기 때문에 층간분리가 가능한 물질을 의미함)을 베이스로 두고 스퍼터링(sputtering) 및 화학기상증착(chemical vapor deposition; CVD)와 같은 박막제조장치를 이용하여 베이스 상에 박막(예: Si)을 증착한 후, 베이스 위에 증착된 박막(예: 비정질 Si)을 원하는 기판 혹은 홀더에 옮길 수 있다. 그래핀층이란 모노레이어로 이루어진 그래핀 또는 여러 층의 모노레이어가 적층된 그래핀을 의미한다. 그래핀조각은 그래핀플레이크(graphen flake), 그래핀옥사이드(graphen oxide), 리듀스드 그래핀 옥사이드(reduced graphen oxide), 그래핀나노플레이트릿(graphen nano-platelet) 등을 포함한다.
- [0023] 유동성 지지층으로서 공정(예: poly-Si 공정온도 600°C ~ 700°C) 전에는 고체 상태이고, 공정 중에는 증기압이 낮고 액체 상태이며 끓는점이 공정 온도 보다 높은 물질을 사용할 수 있다. 유동성 지지층으로서 이 조건을 만족하면 어떠한 재료를 써도 무관하다. 그 예로서 In, Ga, In 혹은 Ga 이 포함된 합금, Ionic liquids, Polymer 등을 들 수 있다.
- [0024] 유동성 지지층으로서 Ga과 In은 높은 온도에서도 증발하지 않고 액체상태를 유지하기 때문에, 고온에서 형성되는 박막공정에 사용 가능하다. 증기압(Vapor pressure at 500°C)과 녹는점(Melting Temperature)은 In은 2.38×10^{-8} Torr와 156°C, Ga은 3.65×10^{-10} Torr, 30°C이다. Hg는 $>7.60 \times 10^3$ Torr와 -61°C 이지만 독성이 있다.
- [0025] 유동성지지층 위에 베이스로 사용되는 물질은 그래핀에 한정되지 않으며, 2D material, 즉 BN, metal chalcogenide(WS₂, WSe₂, WTe₂, MoS₂, MoSe₂) 등을 사용할 수 있다. 유동성 지지층으로 사용되는 그래핀 혹은 2D 재료는 단일막(single layer)일 수도 있고 다층막(multi-layer)일 수도 있으나 단일막보다는 다층막이 유리할 수 있다. 또한, 나노미터 두께를 갖으며 두께에 비해 큰 면적을 갖는 판상의 그래핀(graphene flake)을 원하는 기판에 적절한 방법으로 코팅하여 본 발명에서의 베이스로 사용할 수 있다.
- [0026] 유동성 지지층이 놓여지는 하부면 또는 유동성 지지층을 담는 컨테이너(예: 도 2의 207단계에서 증류수 위에 떠 있는 베이스의 우측에 막대 형태로 표시된 떠내는 고체 갈륨이 담긴 컨테이너)의 표면에너지가 유동성지지층의 표면에너지 보다 큰 편이 유리할 수 있다. (stainless steel: 1100 dyne/cm, Gallium: 735 dyne/cm, In: 562 dyne/cm). 이런 표면에너지 조건에서 유동성 지지층이 컨테이너에 wetting 되므로 보다 균일한 유동성 지지층을 형성시킬 수 있기 때문이다.
- [0027] 본 발명의 박막성장구조를 적용하여 Si 박막을 적용하는 예를 들었지만, 박막물질이 Si에 한정되는 것은 아니다. 증발하지 않고 액체 상태를 유지하는 조건을 충족시키는 유동성 지지층 위에 놓여진 그래핀 혹은 2D material과 공존할 수 있는(compatible) 재료는 본 발명의 박막성장구조를 활용할 수 있다. 박막성장장치는 스퍼터 뿐 아니라 CVD 등의 장치로도 가능하다. 성장이 끝난 후에는 스크핑(scooping)하여 원하는 기판 또는 홀더로 옮긴다.
- [0028] 유동성 지지층 위에 떠있는 베이스에 polySi 박막을 성장할 수 있다. Ga이나 In은 poly-Si 공정온도(600~700°C)에서 증기압이 10^{-6} Torr 이하인 액체이기 때문에 고온의 공정과정동안 안정하게 유동성 지지층으로서 역할을 수행할 수 있다. 따라서 별도의 후속 열처리 없이 2차원 재료인 베이스 위에 700 °C 정도에서 poly-Si 박막을

성장한 후 유동성 지지층으로부터 poly-Si 박막을 분리시켜 독립적인 프로세스를 진행할 수 있다.

[0029] 도 2는 본 발명의 그래핀 상의 박막을 성장시키는 일실시예로서, Cu 또는 Ni 포일(foil) 상에 형성된 그래핀을 준비하는 단계(201); 상기 그래핀 상에 고분자(예:PMMA)를 코팅하는 단계(202); 상기 코팅된 그래핀을 식각액에 넣어 포일을 식각하는 단계(203); 상기 고분자층이 코팅된 그래핀을 증류수에 세척하는 단계(204-206); 상기 증류수 위에 떠 있는 상기 고분자층이 코팅된 그래핀을 컨테이너에 담겨있는 고체 상태인 유동성지지층에 올려놓는 단계(207~208);상기 유동성 지지층 위의 그래핀 상의 고분자층을 제거(Acetone cleaning으로 PMMA 제거)하는 단계(209);를 포함한다. 도 2의 207단계에서 증류수 위에 떠 있는 고분자층이 코팅된 그래핀을, 고체 상태인 유동성지지 물질이 담겨있는 용기(컨테이너)로 떠올려(scooping) 증류수와 분리시킨다. 유동성지지물질이 액체 상태일 때 컨테이너에 담아서 고체 상태일 때 스쿠핑에 사용한다. 도 2의 208단계에서 고체 상태인 유동성지지물질(solid gallium substrate) 위에 그래핀이 떠있는 상태가 된다. 도 2의 209단계에서 아세톤을 이용하여 PMMA를 제거한다. 유동성지지층이 액체인 상태에서 박막성장과정을 거치고(210) 박막성장이 완료된 후 원하는 기판 혹은 시계 접시(watch glass)와 같은 기구로 성장된 박막을 떠올려(scooping) 이후 공정을 진행한다(211).

[0030] 도 3은 도 2가 고분자층이 덮인 그래핀을 다루는 단계를 도시하는 것과 달리 고분자층이 없는 상태로 공정을 진행하는 모습을 나타내고 있다. 31은 그래핀이 금속 포일 상에 존재하는 모습을 나타낸다. 32는 식각액에 의해 금속 포일이 제거된 모습을 나타낸다. 33 내지 35는 스포이드를 이용하여 식각액을 덜어내고 증류수를 계속 추가하여 식각액을 희석시킨 후, 그래핀을 떼내어 증류수만으로 그래핀을 세정하는 공정을 도시하고 있다. 증류수를 포함한 상태로 시계유리(watch glass) 등의 기구를 이용하여 그래핀을 떼내어(scooping) 유동성지지층 위에 올린 다음(36) 상온 방치 혹은 가열(heating)을 통해 물을 증발시키면 그래핀은 유동성지지층 위에 놓여진다(37). Sputter 혹은 CVD 등 박막성장 장비를 통해 유동성지지층 위에 있는 그래핀 위에 Si 박막을 증착한다(38). 그래핀 위에 박막을 증착 한 후 스쿠핑(scooping) 방법으로 원하는 곳으로 이송(transfer)시키고 다음 공정을 진행한다(39).

[0031] 도 4는 본 발명의 실시예로서, 유동성지지층(low melting temperature material)위에 놓여진 PMMA 코팅된 그래핀 상에 박막을 성장하는 과정의 예시이다. 일반적으로 공급되는 그래핀(401)을 PMMA 코팅(Coating)없이 다루는 것은 어려움이 있으므로 402와 같이 PMMA 코팅을 하고 금속 포일을 습식식각으로 제거한 후(403), 식각액을 스포이드로 덜어내고(404) 증류수(Distilled water, DI water)를 스포이드로 공급하여 식각액을 희석시키며 수면의 균형을 유지한다. 일반적으로는 원하는 기판에 그래핀을 이동(transfer)후 PMMA를 제거하기 위해 아세톤(acetone)등을 사용하지만, 본 발명에서는 PMMA 코팅을 유지한 채로 박막성장공정을 진행하기 위하여 증류수로 베이시기관을 세정하고(406), 그래핀을 위로 가고 PMMA 코팅 부분이 아래로 가도록 스쿠핑하여 유동성지지층이 담긴 용기로 옮긴다(407). 증류수를 증발시킨 후 스퍼터나 CVD로 박막을 성장시킨다(409). PMMA가 버티는 조건 하에서 박막 공정이 이루어져야 하기 때문에 공정온도를 올리는 것은 한계가 있다. 이러한 공정을 마친 후 유동성지지층으로부터 박막을 분리(free standing)한다(410).

[0032] 도 5는 본 발명의 실시예로서, 유동성지지층(low melting temperature material)위에 놓여진 PMMA 코팅이 제거된 그래핀 상에 박막을 성장하는 과정의 예시이다. 금속 포일 상에 올라간 그래핀의 노출 표면을 PMMA로 얇게(약 500nm) 코팅하여 다루기 쉽도록 준비한다(502). 이러한 상태에서 습식식각으로 금속 포일을 제거하고(503) 스포이드를 사용하여 식각액을 덜어내고(504) 증류수를 추가하여 식각액을 희석하거나 또는 그래핀을 스쿠핑하여 증류수가 차있는 용기로 옮겨 세정을 실시한다(505~506). 그래핀을 스쿠핑하여 유동성지지층이 담긴 용기로 이동한다. 그래핀에 얇게(약 500nm)코팅된 PMMA는 진공상태에서 400°C의 온도로 열처리하여 제거할 수 있다(508). 고온에서 PMMA와 물을 증발시킨다(508). 증류수를 증발시킨 후 스퍼터나 CVD로 박막을 성장시킨다(509). 이러한 공정을 마친 후 이온성액체로 부터 박막을 분리(free standing)한다(510).

[0033] 도 6은 본 발명의 실시예로서, 유동성지지층 위에 놓여진 써멀테이프(Thermal Release Tape)로 코팅된 그래핀을 이용한 박막성장과정의 예시이다. PMMA 대신 써멀테이프로 그래핀을 코팅하고(602), 금속 포일을 식각한 후에 그래핀을 유동성지지층에 올리고(transfer)(607), 약 100°C로 가열(heating)하여 써멀테이프(Thermal release tape)를 제거하며 증류수를 증발시키는 단계(608)를 포함하는 박막성장과정이 도시되어 있다. 이 방법은 PMMA를 사용하는 방법에 비해 그래핀을 코팅하는 효과가 낮은 단점이 있다.

[0034] 도 7은 종래기술로서 비정질 Si을 다결정 Si으로 만들기 위해 엑시머 레이저 어닐링(Excimer Laser Annealing, ELA) 방법을 사용하는 예이다. LCD용 박막트랜지스터(thin film transistor; TFT)에서 적용되는 다결정 실리콘을 제작하기 위해서는 비정질 Si을 성막한 후에 고온의 퍼니스(furnace)에서 어닐링하거나 엑시머 레이저로 어닐링한다. 퍼니스 어닐링은 열처리 온도가 높아 통상의 유리 기판 대신 고가의 석영(quartz)이나 fused silica

기관 등을 사용해야 하고 기관의 대면적화가 어렵다. 따라서 ELA와 같이 집속된 레이저로 국부적으로 비정질 Si를 녹여 재결정화하는 방법으로 전체 기관에 순차적으로 스캔하여 열처리를 하는 방법을 사용한다. 이 방법은 유리기관의 영향을 주지 않고 비정질 실리콘에서 다결정 실리콘으로의 상전이를 유도한다. 하지만 ELA 공정은 대면적에 적용하기에는 비용과 시간이 많이 소요되는 문제가 있다.

[0035] 도 8은 본 발명의 실시예로서, 비정질 실리콘 박막 성장 후 열처리 공정을 통한 poly-Si 유도과정을 도시한다. 이온성 액체를 유동성지지층으로 사용할 경우 약 200°C까지 증발하지 않고 안정한 액체 상태로 존재하기 때문에 저온 CVD를 통해 비정질 Si박막을 성장한 후 성장된 박막을 유동성지지층에서 분리시켜 furnace annealing (약 600°C)를 통해 poly-Si을 유도할 수 있다.

[0036] 본 발명의 박막의 결정상태를 바꾸는 방법은 금속 포일 상에 형성된 베이스를 준비하는 단계; 상기 베이스 상에 고분자를 코팅하는 단계; 상기 코팅된 베이스를 식각액에 넣어 상기 금속포일을 식각하는 단계; 상기 고분자층이 코팅된 베이스를 증류수에 세척하는 단계; 상기 증류수 위에 떠 있는 상기 고분자층이 코팅된 베이스를 고체 상태인 유동성지지층에 올려놓는 단계; 상기 유동성 지지층위의 베이스 상의 고분자층을 제거하는 단계; 상기 베이스 상에 박막을 성장시키는 단계; 상기 박막에 점착성기관이 부착되는 단계; 상기 점착성기관에 부착된 상기 박막과 상기 베이스를 분리시키는 단계; 상기 박막의 점착되지 않은 면을 열처리용 기관 상에 위치하고 가열하여 상기 점착성기관을 상기 박막으로부터 분리하는 단계; 상기 열처리용 기관 상에 놓여진 박막을 열처리하는 단계;와 상기 열처리용 기관과 박막을 분리하는 단계를 포함한다.

[0037] 이 중에서, 박막에 점착성기관이 부착되는 단계에서는, 베이스 기관 (그래핀, 그래핀 옥사이드 혹은 그래핀 플레이크 등) 위에 성장한 박막(예: Si, Ag)에 점착성기관을 부착시킨다. 점착성기관은 양면이 점착성을 가지는 열박리테이프(Thermal release tape)의 한쪽 면을 보호필름을 제거하고 기관(예시: si 웨이퍼, 사파이어, 유리 등)에 부착시켜 준비한다. 이때, 열박리테이프의 다른 쪽 면은 점성을 유지하기 위해 보호필름으로 커버링 되어 있다. 이 보호필름을 제거하고 박막에 부착시킨다. 점착성기관에 부착된 열박리테이프는 실온에서는 일반 테이프와 같이 점착되고, 떼어낼 때에는 열을 가하면(예시: 약 100°C온도) 점착성을 잃게 되어 테이프를 분리할 수 있다. 이때 하부의 유동성지지층은 고체화 되어 있는 상태이다.

[0038] 점착성기관에 부착된 상기 박막과 상기 베이스를 분리시키는 단계에서는, 점착성기관을 박막 위에 붙인 후, 점착성기관을 떼어내면 베이스(기관)으로부터 박막을 분리할 수 있다. 베이스를 구성하는 물질인 그래핀과 그래핀 옥사이드의 표면은 화학적으로 매우 안정하여 다른 물질과의 결합이 잘 이루어지지 않는다. 따라서 그래핀 위에 성장된 박막은 그래핀과의 결합이 약해 점착성기관을 박막 표면에 붙이고 기관의 한쪽 가장자리부터 위로 들어 올리면서 분리시키면 박막은 점착성기관에 점착되어 베이스(기관)로부터 분리될 수 있다.

[0039] 박막의 점착되지 않은 면을 열처리용 기관 상에 위치하고 가열하여 상기 점착성 기관을 상기 박막으로부터 분리하는 단계에서는, 베이스기관으로부터 분리된 박막을 고온에서 안정한 열처리용 기관(예: Si wafer 위에 약 300nm산화층이 있는 기관) 위에 위치하고 약 100°C이상의 열을 가하면 열박리테이프가 분리된다. 또는 상온에서 아세톤을 접촉시키면 열박리테이프를 분리시킬 수 있다.

[0040] 열처리용 기관 상에 놓여진 박막을 열처리하여 박막의 결정상태를 변화시키는 단계에서는 박막을 열처리장비(예: 퍼니스(furnace)에서 고온으로 annealing를 하여 박막의 특성을 변화(예: 아모퍼스실리콘에서 폴리실리콘으로) 시킨다.

[0041] 열처리용 기관과 박막을 분리하는 단계에서는 열처리 공정이 끝난 박막을 장비에서 꺼낸 뒤 BOE (Bufferd Oxide Etch)에 담가 Si 웨이퍼 위의 산화층을 etching한다. Si 웨이퍼 상의 산화층이 제거되면 산화층 표면에 있던 박막은 물리적인 충격 없이 BOE위에 뜨게 된다. 이후 원하는 최종 기관으로 박막을 들어올려 전사(transfer)를 마친다.

[0042] 도 9는 도 9는 본 발명의 실시예로서, 유동성지지층 위의 베이스에 고온 Poly-Si 박막을 직접 성장하는 공정(별도의 열처리 공정이 없음)을 예시한다. Low melting temperature material 로서 대표적인 Ga (vapor pressure : 10^{-8} Torr at 600°C)과 In(vapor pressure : 10^{-6} Torr at 600°C)은 다결정 Si 성장을 위한 600°C 이상의 고온에서도 증기압이 매우 낮아 증발하지 않고 액체 상태로 있다. 이러한 액체 상태 금속을 유동성 지지층으로 하여 다결정 Si이 직접 성장될 수 있는 온도인 600°C에서 박막성장 공정을 진행하면, 비정질 Si을 성장한 후 다결정 Si으로 상전이를 유도하기 위한 후속 열처리가 필요하지 않아 공정비용을 크게 절감할 수 있다.

- [0043] 도 10은 액체를 이용한 그래핀 처리에 관한 종래의 기술로서, 그래핀은 일반적으로 Cu 또는 Ni 박막상에 형성되며(1001), 이렇게 형성된 그래핀을 Cu 또는 Ni 박막과 분리하여 다루기 위해 PMMA를 그래핀상에 도포(coating)한다(1002). Cu 또는 Ni 박막을 식각하여 그래핀으로부터 분리시키고(1003) 에칭이 종료된 후에는 증류수(DI 워터)를 에칭액에 추가하여 회식시킨다(1004). PMMA가 덮여진 그래핀을 증류수(Distilled water)로 세정한 다음(1005), 최종 기판 상에 이동시키고(1006) 아세톤 등을 사용하여 PMMA를 제거하면(1007), 증착 또는 에피택시 등의 다음 공정을 진행하기 위한 준비가 끝난다.
- [0044] 도11은 박막형성과정을 도시한다. A는 Si위에 oxidation층(300nm)이 형성된Si wafer 조각이며, B는 이러한 Si기판 위에 형성된 인듐 필름(1101, In film)으로서, 고형화된 유동성지지층의 역할을 수행한다. C는 인듐 박막 위에 그래핀 옥사이드 층(1102)이 형성된 모습이며, SEM 이미지상으로 도12와 같이 확인된다. D는 전사가능성을 확인하기 위해 마스크를 이용하여 그래핀옥사이드 위에 Ag 필름(film)이 형성된 상태이다.
- [0045] 도12는 인듐 위에 베이스(예시: graphene oxide)의 표면 SEM 이미지이다. 육안으로는 경계가 모호하지만, SEM 이미지상으로는 분명하게 구분 가능하다.
- [0046] 도13의 A는 도12에서 형성된 Ag 필름(1301)을 도시하며, 이러한 Ag필름과 베이스의 일부면적에 열박리테이프(1302)를 포함하는 점착성기판을 부착한 후, 이 점착성기판을 분리하면 C와 같이 베이스로부터 Ag 필름(1303)이 분리된다.
- [0047] 도14는 박막의 전사과정을 도시한다. A는 Ag 필름이 부착되어 있는 점착성기판(1401)에 열을 가하여 열박리테이프로부터 Ag 필름을 분리하여 Si wafer위에 Ag 을 전사한 상태이다. B는 BOE (Buffered oxide etchant)를 이용하여 Si 위에 형성된 산화(oxidation)층을 제거하여 BOE용액 표면에 Ag 필름을 띄운 상태이다. C는 원하는 기판(예: 고온 열처리용 기판)으로 Ag 필름을 스쿠핑(scooping)하여 전사가 완료된 상태이다.
- [0048] 한편, 베이스로 그래핀옥사이드를 사용할 경우에는 물에 그래핀옥사이드가 분산되어 있기 때문에 별도의 추가 공정 없이 고체화된 유동성 지지층 위에 스핀코팅으로 스프레이 하면 유동성 지지층 위에 베이스층을 형성할 수 있다.
- [0049] 본 발명의 박막성장용 구조는 기판 상에 형성된 유동성지지층:과 상기 유동성지지층 상에 코팅된 그래핀 조각:을 포함한다. 이러한 그래핀 조각 위에 박막을 형성하게 된다. 상기 기판은 고온에서 안정하고 대면적화 가능한 임의의 기판(강철판, 스테인레스강, fused silica, 텅스텐, 몰리브데니움 등의 재질)을 의미한다. 상기 코팅은 물에 분산되어 있는 그래핀옥사이드를 스프레이하는 방법을 사용할 수 있다. 그러나 코팅 방법은 스프레이방법에 제한되지는 않는다. 그래핀조각은 그래핀플레이크 (graphen flake), 그래핀옥사이드(graphen oxide), 리듀스드 그래핀옥사이드(reduced graphen oxide), 그래핀나노플레이트릿(graphen nano-platelet) 등을 포함한다. 이러한 박막성장용 구조는 다음과 같이 활용될 수 있다. 현재 디스플레이 TFT용 Si 박막은 유리를 기판으로 이용하므로 150°C 이하의 온도에서 박막을 성장해야 하기 때문에 Si 박막은 아몰퍼스 성장되고 따라서 전자이동도가 매우 낮다. 또한 X-ray 이미지 센서 등의 대면적 픽셀 구동용 TFT 기판으로는 굳이 유리를 쓸 필요가 없다. 고온에서 안정하고 대면적화 가능한 임의의 기판(강철판, 스테인레스강, fused silica, 텅스텐, 몰리브데니움 등) 위에 Si를 성장하면 고품위 Si를 얻을 수 있으나 기판과 박막 간의 열팽창계수 차이에 기인한 크랙 때문에 박막성장이 불가능하다. 본 실시예에 따른 기술을 적용하면 Si 박막을 고온에서 성장하여도 기판과의 열팽창계수 차이에 의한 크랙이 발생하지 않으므로 결정질 박막(Si, GaN 등)을 성장할 수 있다.
- [0050] 이러한 박막성장용 구조를 구현하여 활용하는 방법으로서, 본 발명의 박막성장방법은 제1기판과 제2기판이 준비되는 단계, 상기 제1기판에 유동성 지지층이 형성되는 단계; 상기 유동성 지지층에 그래핀 조각이 코팅되는 단계; 고온에서 상기 그래핀 조각위에 박막이 형성되는 단계; 상기 박막이 상기 제1기판에서 분리되는 단계;와 상기 분리된 박막이 제2기판에 전사되는 단계를 포함한다. 제1기판은 고온에서 안정하고 대면적화 가능한 강철판, 스테인레스강, fused silica, 텅스텐, 몰리브데니움 등을 선택하여 사용할 수 있다. 그래핀 조각과 코팅에 대하여는 앞 문단에서 설명한 박막성장구조에 기술된 내용이 적용된다. 상기 박막이 상기 제1기판에서 분리되는 단계에서는 박막이 형성된 그래핀 조각과 박막을 함께 분리하거나, 박막 만을 분리할 수 있다. 상기 분리된 박막이 제2기판에 전사되는 단계에서는 박막이 그래핀 조각과 함께 전사되거나 박막 만이 전사될 수 있다. 이러한 박막성장방법을 적용하면, 고온에서 제1기판 위에 결정질 박막을 성장할 수 있을 뿐만 아니라 소자제작 및 특성에 최적화된 제2기판을 선택할 수 있는 장점이 있다. 예를 들어 고온에서 스테인레스강 기판 위에 결정질 Si 박막을 성장한 후 분리하여 디스플레이 TFT용 유리기판으로 전사(트랜스퍼, transfer)할 수 있다.
- [0051] 위에서와 같이 본 발명은 기재된 구체적 실시예에 대해서 상세히 설명되었지만, 본 발명의 기술사상 범위 내에

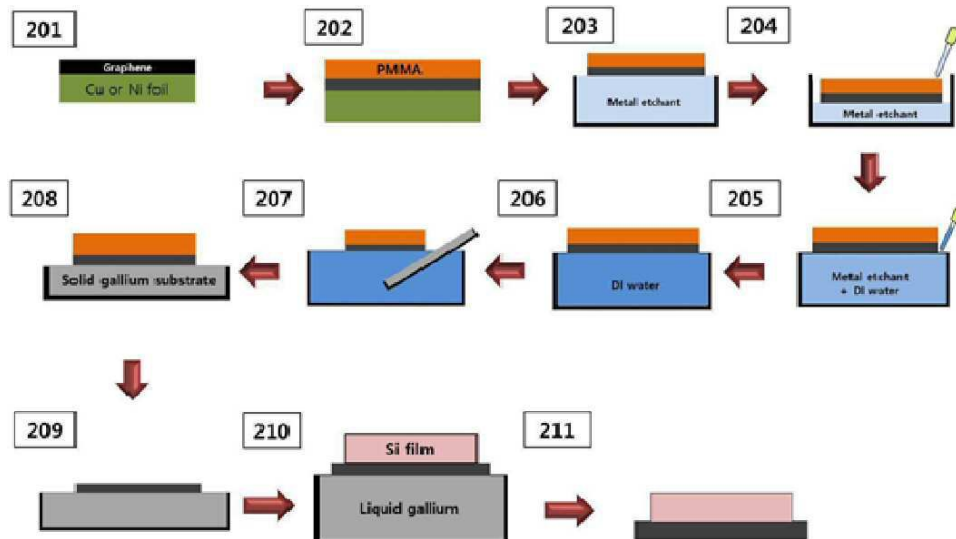
서 다양한 변형 및 수정이 가능함은 당업자에게 있어서 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정은 특허청구범위에 속한다.

도면

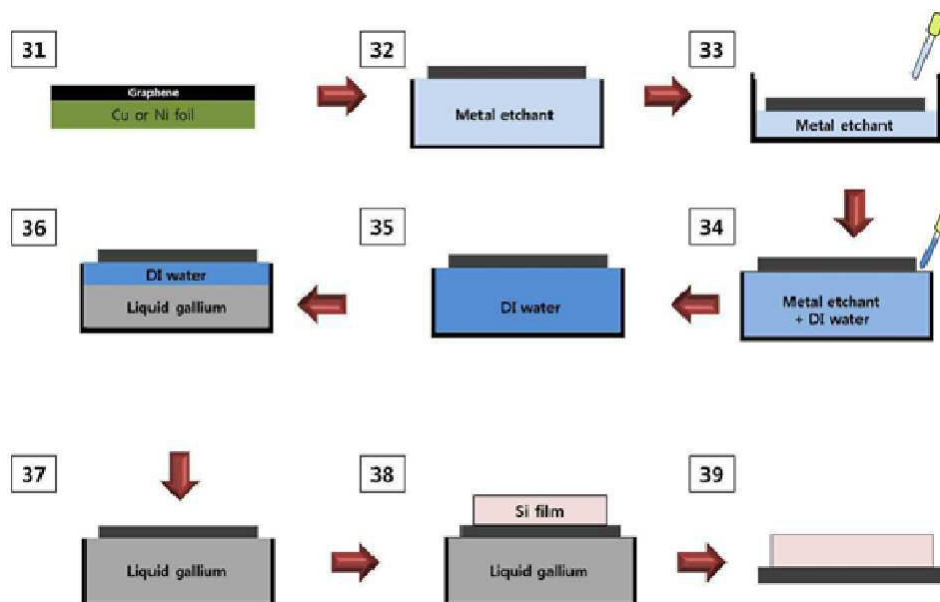
도면1



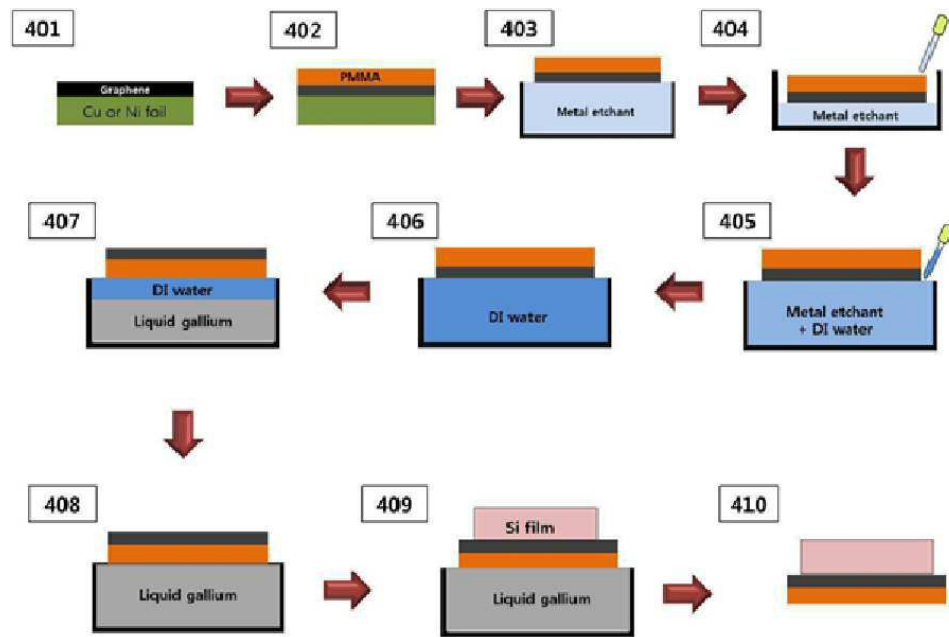
도면2



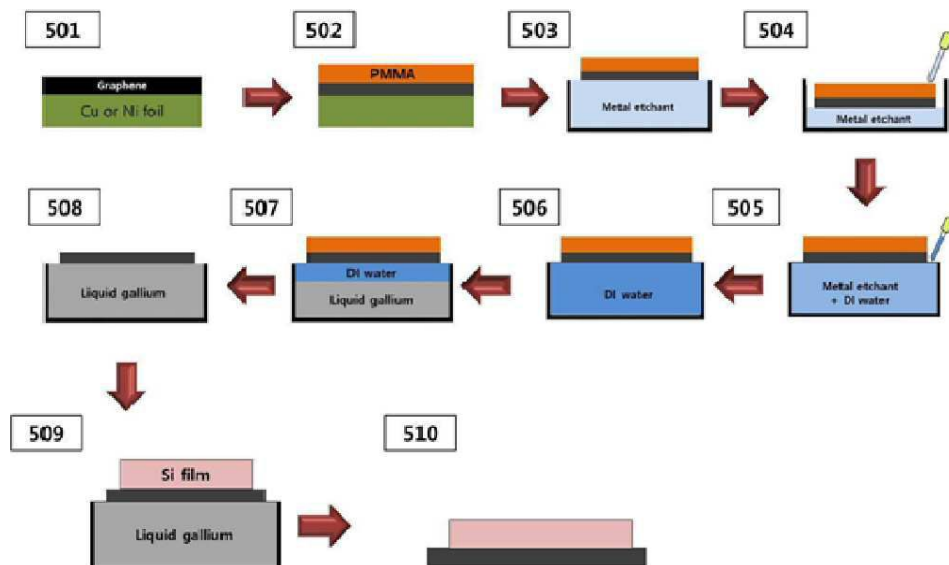
도면3



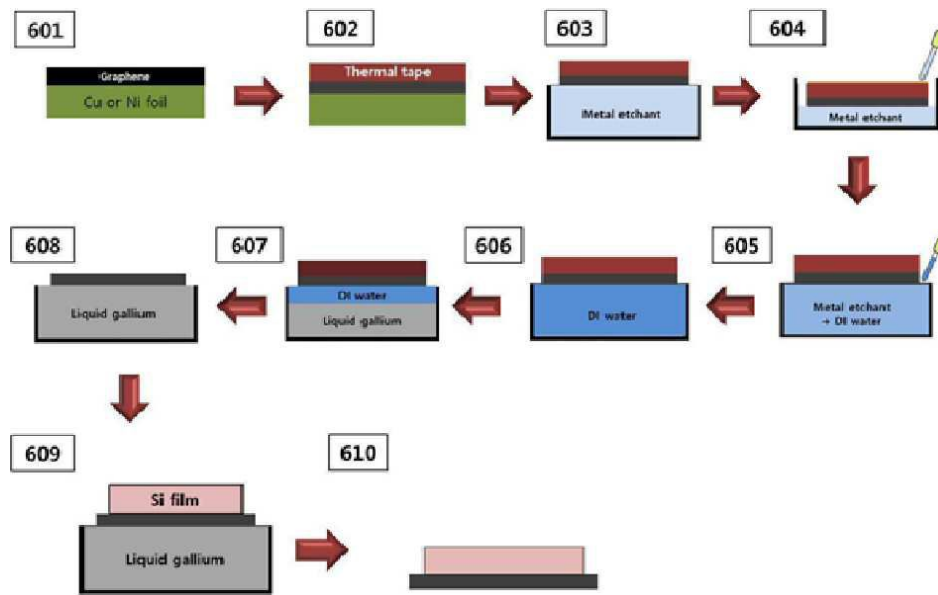
도면4



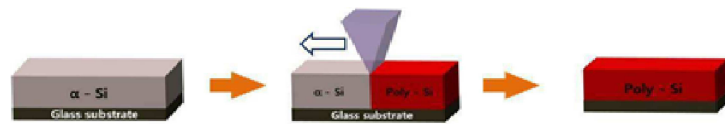
도면5



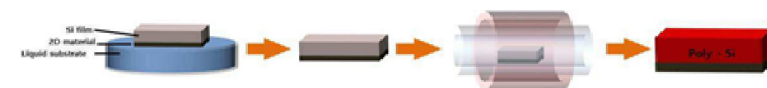
도면6



도면7



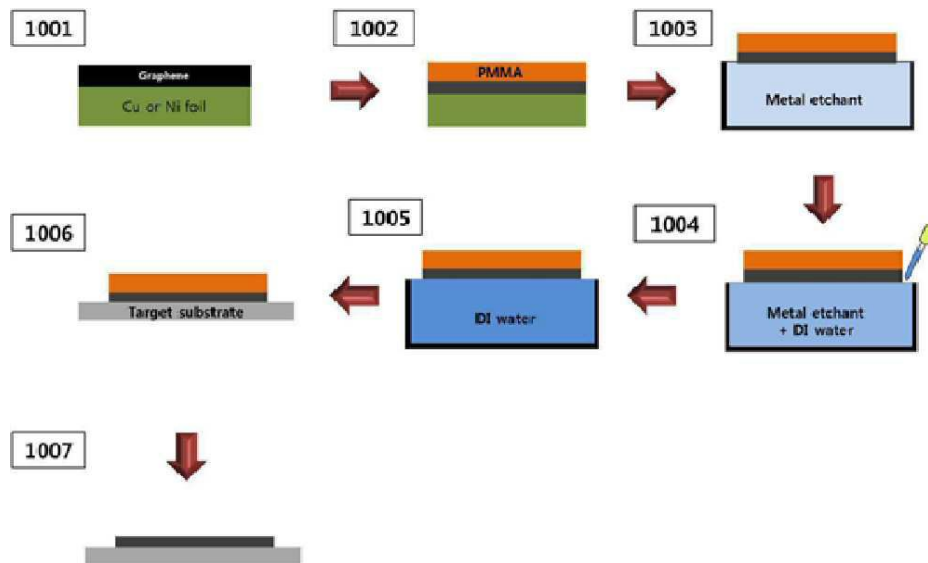
도면8



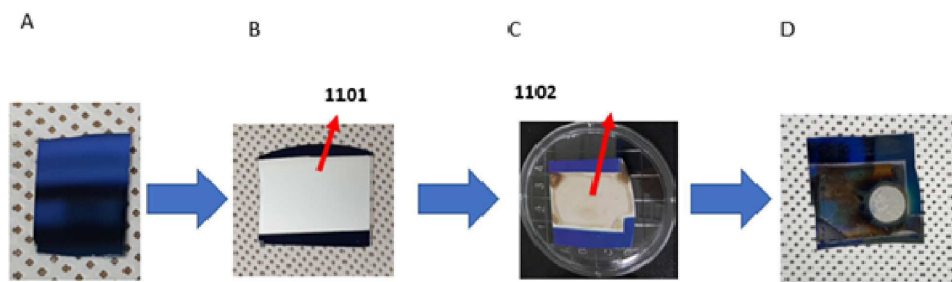
도면9



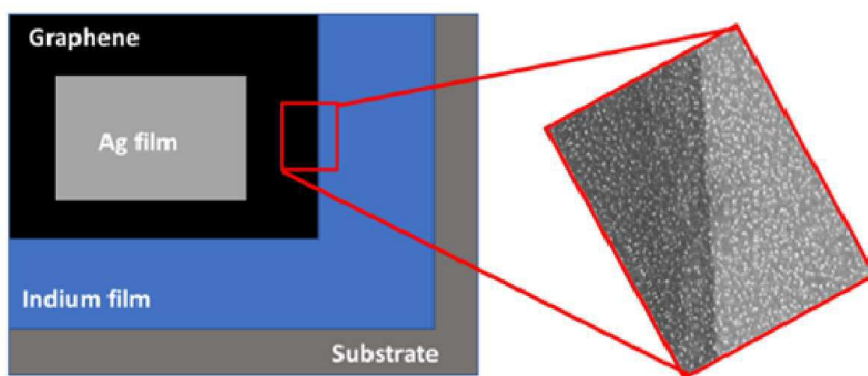
도면10



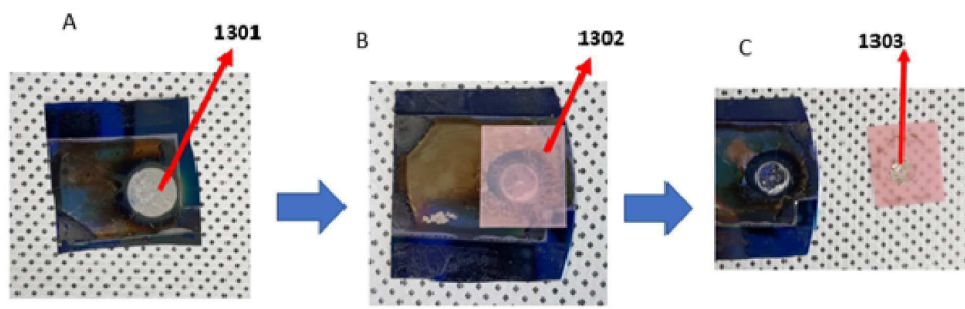
도면11



도면12



도면13



도면14

