



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0124710
(43) 공개일자 2017년11월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 31/04 (2006.01) B01J 19/08 (2015.01)
(52) CPC특허분류
C01B 32/194 (2017.08)
B01J 19/08 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0054421
(22) 출원일자 2016년05월03일
심사청구일자 2016년05월03일

(71) 출원인
인하대학교 산학협력단
인천광역시 남구 인화로 100, 인하대학교 (용현동)
(72) 발명자
박동혁
인천광역시 서구 청라사파이어로 158, 573동 1901호(경서동, 청라골드클래스)
김석호
강원도 홍천군 동면 삼현길 70-16
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
신성기

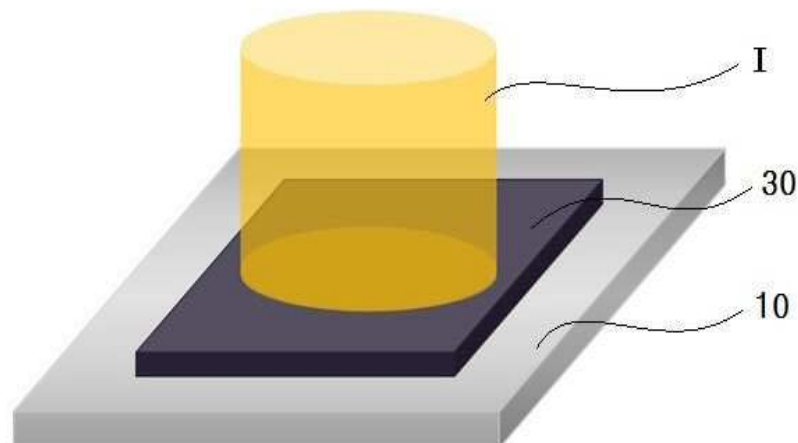
전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 발명의 명칭 이온빔 조사에 기반한 그래핀 나노 시트의 개질 방법

(57) 요약

본 발명의 일 실시예에 의하면, 이온빔 조사를 통해 그래핀 나노 시트의 전기적, 광학적 특성을 개질하고 이를 제어할 수 있다. 이를 위해 특히, 본 발명의 일 실시예는, 제1 기판을 준비하는 제1 기판 준비단계(S10); 준비된 제1 기판의 상면에 전도성 접착층을 형성하는 접착층 형성단계(S20); 그래핀 나노 시트가 올려진 제2 기판을 전도성 접착층 상면에 부착하는 제2 기판 부착단계(S30); 및 그래핀 나노 시트에 저에너지 이온빔을 조사하는 이온빔 조사단계(S40);를 포함하는 이온빔 조사에 기반한 그래핀 나노 시트의 개질 방법을 포함할 수 있다.

대표도 - 도1c



(52) CPC특허분류

C01P 2004/24 (2013.01)

C01P 2006/40 (2013.01)

C01P 2006/60 (2013.01)

(72) 발명자

최진호

경기도 성남시 수정구 산성대로405번길 9-15, 101호

김형태

인천광역시 서구 심곡로 11, 103동 2101호(심곡동, 광명아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2015M2B2A9033159

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 원자력연구기반확충사업/전략기초연구

연구과제명 이온 주입을 통한 차세대 2차원 소재의 특성 조절 및 소자 제작

기 여 율 1/1

주관기관 인하대학교

연구기간 2015.06.01 ~ 2018.05.31

명세서

청구범위

청구항 1

제1 기판을 준비하는 제1 기판 준비단계(S10);

상기 준비된 제1 기판의 상면에 전도성 접착층을 형성하는 접착층 형성단계(S20);

그래핀 나노 시트가 올려진 제2 기판을 상기 전도성 접착층 상면에 부착하는 제2 기판 부착단계(S30); 및

상기 그래핀 나노 시트에 저에너지 이온빔을 조사하는 이온빔 조사단계(S40);를 포함하는 이온빔 조사에 기반한 그래핀 나노 시트의 개질 방법.

청구항 2

제1 항에 있어서,

상기 제1 기판 준비단계(S10)에서, 상기 제1 기판은 도체 기판이거나 부도체 기판에 전도성 물질이 코팅되거나 도핑된 반도체 기판인 것을 특징으로 하는 이온빔 조사에 기반한 그래핀 나노 시트의 개질 방법.

청구항 3

제1 항에 있어서,

상기 접착층 형성단계(S20)에서, 상기 전도성 접착층은 실버 페이스트 층인 것을 특징으로 하는 이온빔 조사에 기반한 그래핀 나노 시트의 개질 방법.

청구항 4

제1 항에 있어서,

상기 제2 기판 부착단계(S30)에서, 상기 제2 기판은 실리콘 기판인 것을 특징으로 하는 이온빔 조사에 기반한 그래핀 나노 시트의 개질 방법.

청구항 5

제1 항에 있어서,

상기 이온빔 조사단계(S40)에서, 상기 조사된 이온빔은 금속 이온이고,

상기 조사된 이온빔의 에너지는 20 KeV 내지 140 KeV이며, 상기 조사된 이온빔의 선량은 1.0×10^{13} electrons/cm² 내지 1.0×10^{17} electrons/cm² 인 것을 특징으로 하는 이온빔 조사에 기반한 그래핀 나노 시트의 개질 방법.

발명의 설명

기술 분야

본 발명은 이온빔을 조사하여 그래핀 나노 시트를 개질하는 방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 그래핀 손상을 최소화 하면서 광학적, 전기적 특성을 개질할 수 있는 이온빔 조사에 기반한 그래핀 나노 시트의 개질 방

[0001]

법에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 대표적인 2차원 나노 소재인 그래핀은 2000년대 이후 그 뛰어난 전기적 특성과 기계적 물성으로 인하여 주목받기 시작했다. 탄소만으로 이루어진 그래핀은, 각 탄소가 육각형을 이루며 2차원 형태로 배열되어 있다. 고유한 유기화학적 결합에 의해 수 층이 적층된 조건은 물론 단일층에서도 전기적 특성이 관찰되고 있다. 최근 여러 첨단 산업분야에서 유연소재와 투명소재가 각광받음에 따라 기존의 금속을 대체하고자 하는 노력의 일환으로 그래핀을 다방면에 사용하고자 한다.
- [0003] 상기와 같은 2차원 나노 시트를 현재보다 다양한 분야에서 새로운 용도로 사용하기 위해서는 광학적, 전기적 특성을 조절할 수 있어야 한다. 대면적의 균일한 2차원 나노 시트를 만드는 기술은 상당부분 진일보한 면이 있고 투명전극 등 수많은 응용이 개발된 상태이다. 그러나 2차원 나노 시트 자체의 광학적, 전기적 특성 조절에 대한 연구 및 개발은 화학적 처리를 통한 도핑 수준의 조절을 통한 일함수 변화 등에 머물러있다.
- [0004] 아울러, 이온빔 조사를 통해 나노 시트 개질을 시도한 경우라 하더라도 개질된 나노 시트에 손상을 초래하는 등의 문제점이 있어 이를 개선할 필요성이 대두된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0005] 본 발명은 상기와 같은 필요성에 의해 안출된 것으로, 본 발명의 목적은 이온빔 조사를 통해 그래핀 나노 시트의 전기적, 광학적 특성을 개질하고 이를 제어할 수 있는 이온빔 조사에 기반한 그래핀 나노 시트의 개질 방법을 제공하는 데 있다.
- [0006] 본 발명의 또 다른 목적은, 그래핀 나노 시트에 손상을 최소화할 수 있는 이온빔 조사에 기반한 그래핀 나노 시트의 개질 방법을 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

- [0007] 상기와 같은 본 발명의 목적은, 제1 기판을 준비하는 제1 기판 준비단계(S10); 준비된 제1 기판의 상면에 전도성 접착층을 형성하는 접착층 형성단계(S20); 그래핀 나노 시트가 올려진 제2 기판을 전도성 접착층 상면에 부착하는 제2 기판 부착단계(S30); 및 그래핀 나노 시트에 저에너지 이온빔을 조사하는 이온빔 조사단계(S40);를 포함하는 이온빔 조사에 기반한 그래핀 나노 시트의 개질 방법을 제공함으로써 달성될 수 있다.
- [0008] 또한, 제1 기판 준비단계(S10)에서, 제1 기판은 도체 기판이거나 부도체 기판에 전도성 물질이 코팅되거나 도핑된 반도체 기판일 수 있다.
- [0009] 그리고, 접착층 형성단계(S20)에서, 전도성 접착층은 실버 페이스트 층일 수 있다.
- [0010] 제2 기판 부착단계(S30)에서, 제2 기판은 실리콘 기판일 수 있다.
- [0011] 한편, 이온빔 조사단계(S40)에서, 조사된 이온빔은 금속 이온이고,
- [0012] 조사된 이온빔의 에너지는 20 KeV 내지 140 KeV이며, 조사된 이온빔의 선량은 1.0×10^{13} electrons/cm² 내지 1.0×10^{17} electrons/cm² 일 수 있다.

발명의 효과

- [0013] 상기와 같은 본 발명의 일 실시예에 의하면, 이온빔 조사를 통해 그래핀 나노 시트의 전기적, 광학적 특성을 개질하고 이를 제어할 수 있다. 특히 그래핀 2차원 나노 시트의 밴드갭을 형성하거나 조절할 수 있는 효과가 있다.
- [0014] 그리고, 이온빔 조사를 통해 그래핀 나노 시트에 손상을 최소화 하면서, 광학적, 전기적 특성을 개질할 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0015] 도 1a 내지 도 1d는 본 발명의 일 실시예에 따른 이온빔 조사를 통한 2차원 나노 시트의 광학적, 전기적 특성 개질 공정을 개략적으로 설명하기 위한 공정 사시도,

도 2a는 이온빔 조사 전의 그래핀 나노 시트(비교예)의 주사전자현미경 사진이고, 도 2b는 본 발명의 일 실시예에 따라 개질된 그래핀 나노 시트(실험예 3)의 원자힘현미경 이미지를 나타낸 도면들이고,

도 3a는 이온빔 조사 전의 그래핀 나노 시트(비교예)의 원자힘현미경 이미지이고, 도 3b는 본 발명의 일 실시예에 따라 개질된 그래핀 나노 시트(실험예 4)의 원자힘현미경 이미지를 나타낸 도면들이며,

도 4는 그래핀 나노 시트에 대한 공초점 현미경(Laser Confocal Microscope: LCM) 라만 스펙트럼 ($\lambda_{ex} = 514$ nm)을 표로서 나타낸 도면으로서, 도 4a는 비교예와 실험예 5 내지 7에 대한 것이고, 도 4b는 비교예와 실험예 1 내지 4에 대한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0016] 이하, 본 발명의 일 측면에 따른 이온빔 조사에 기반한 그래핀 나노 시트의 개질 방법에 대하여 상세히 설명한다.

[0017] 본 발명에 있어서, "2차원 나노 시트"는 원자가 평면 위에 균일하게 정렬되어 결합된 2차원 나노시트가 실리콘 웨이퍼 위에 올라가 있는 구조체이다. 실리콘 웨이퍼 위에 있는 2차원 나노 시트는, 예를 들어, 단일층, 이중층 등의 구조를 가질 수 있으나, 본 발명이 이에 의해 한정되거나 제한되지 않는다.

[0018] 본 발명에 있어서, "이온빔"은 장치에 의해 가속되어 이온이 방출되는 것으로서, 상기 이온빔은, 예를 들어, 코발트, 철, 크롬, 구리 등 금속 이온과 헬륨, 아르곤, 질소, 수소 등과 같은 기체 이온 등이 될 수 있으며, 본 발명이 이에 의해 한정되거나 제한되지 않는다.

[0020] 도 1a 내지 도 1d는 본 발명의 일 실시예에 따른 이온빔 조사를 통한 2차원 나노 시트의 광학적, 전기적 특성 개질 공정을 개략적으로 설명하기 위한 공정 사시도이다. 여기서, 2차원 나노 시트는 그래핀 나노 시트이다. 도 1을 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 2차원 나노 시트 또는 그래핀 나노 시트의 개질 방법은 제1 기판을 준비하는 제1 기판 준비단계(S10)와, 준비된 제1 기판의 상면에 전도성 접착층을 형성하는 접착층 형성단계(S20)와, 그래핀 나노 시트가 올려진 제2 기판을 전도성 접착층 상면에 부착하는 제2 기판 부착단계(S30), 그리고 그래핀 나노 시트에 저에너지 이온빔을 조사하는 이온빔 조사단계(S40);를 포함한다.

[0021] 상기 S40 이후에는, 개질된 그래핀 나노 시트의 광학적, 전기적 특성을 측정하는 단계(S50)와 이후, 이온빔의 조사 조건 및 개질된 그래핀 나노 시트의 광학적, 전기적 특성의 상관 관계를 분석하는 단계(S60)를 더 포함할 수 있다.

[0022] 이하에서는, 각 단계별로 구체적으로 설명하기로 한다.

[0024] 먼저, 도 1a를 참조하면, 이온빔을 조사하기 위한 기판 준비단계(S10)로 금속층으로 덮인 제1 기판인 유리 기판(10)을 준비한다. 제1 기판은 특별히 한정되지는 않으며, 도체 기판이거나 반도체 기판에 전도성 물질이 코팅되거나 도핑된 반도체 기판일 수도 있다. 예를 들어, 본 실시예에서와 같이 반도체인 유리 기판(10)을 사용하는 경우에는 제1 기판은 금속층으로 유리 기판(10)의 상면을 덮을 수 있으며, 금속층의 금속으로는 알루미늄 등이 사용될 수 있다. 본 실시예에서는 유리 기판(10)을 알루미늄 테이프로 감싸서 형성하였다.

[0025] 이후, 준비된 제1 기판의 상면에 전도성 접착층을 형성하는데(S20), 도 1a와 같이, 금속층으로 덮인 유리 기판(10)에 부착하는 전도성 접착제는 특별히 한정되지는 않으며, 본 실시예에서는 도전성이 우수한 카본 테이프(20)를 사용하였다.

[0026] 2차원 나노 시트인 그래핀 나노 시트가 올려진 실리콘 웨이퍼(30)를 준비한 후에는, 도 1b에 도시된 바와 같이, 전도성 접착층인 카본 테이프(20)에 부착하여 고정시킨다(S30). 여기서 그래핀 나노 시트는 단일층, 이중층 등의 구조를 가지나 이에 의해 본 발명이 한정되거나 제한되지 않는다.

[0027] 이상에서는, 2차원 나노 시트에 이온빔을 조사하기 위한 준비 방법으로서 금속이 덮인 기판(10)에 2차원 나노 시트가 올려진 실리콘 웨이퍼를 접착하는 방법을 예로 들어 설명하였지만, 본 발명은 이에 국한되지 않는다. 일

예로, 금속이 덮인 기판이 아닌 전술한 도핑이 많이 이루어진 실리콘 기판을 사용해도 무방하며, 또한 전도성 접착제로 실버 페이스트를 사용해서 접착할 수도 있다.

[0029] 이온빔 조사를 위한 2차원 나노 시트를 준비한 후에는, 도 1c에 도시한 바와 같이, 미리 제어된 이온빔(I)을 조사한다. 여기서, "미리 제어된"이란 상기 이온빔의 조사 조건 및 상기 2차원 나노 시트의 광학적, 전기적 특성의 상관 관계를 분석한 결과가 반영된 것을 의미한다. 즉, 상기 미리 제어된 이온빔(I)은, 상기 이온빔의 조사 조건을 다르게 하여 다양한 2차원 나노 시트를 제조한 후, 각각의 2차원 나노 시트의 광학적, 전기적 특성을 측정한 후, 상기 이온빔의 조사 조건 및 상기 2차원 나노 시트의 광학적, 전기적 특성의 상관 관계를 분석하여, 그 분석 결과가 반영된 이온빔이다.

[0030] 이와 같이, 상기 분석 결과가 2차원 나노 시트 개질에 반영됨으로써 2차원 나노 시트의 광학적, 전기적 특성을 원하는 바대로 개질시킬 수 있으며, 아울러 2차원 나노 시트의 광학적, 전기적 특성을 정량적으로 제어할 수 있다. 또한, 이온빔 조사와 같은 물리적 공정으로 2차원 나노 시트의 광학적, 전기적 특성을 개질시키기 때문에, 기존의 화학물질을 처리하는 공정에서 발생할 수 있는 문제점을 해결할 수 있다.

[0031] 이온빔의 가속전압 및 선량 등과 같은 이온빔 조사 조건은 2차원 나노 시트의 광학적, 전기적 특성을 얼마나 변화시킬 것인가에 따라 달라진다. 예를 들어, 2차원 나노 시트의 광학적, 전기적 특성을 조금 변화시키고자 하는 경우, 상기 이온빔의 가속전압 및 선량은 각각 작을 수 있고 반면에, 2차원 나노 시트의 광학적, 전기적 특성을 많이 변화시키고자 하는 경우, 이온빔의 에너지 및 선량은 각각 클 수 있다. 이 때문에, 이온빔의 에너지 및 선량의 크기에 의해 본 발명이 한정되지 않으나, 예를 들어, 이온빔의 에너지는 20 KeV 또는 140 KeV이고, 이온빔의 선량은 1.0×10^{13} electrons/cm² 내지 1.0×10^{17} electrons/cm² 인 경우에 나노 시트의 손상을 최소화 하고 개질 제어가 용이할 수 있다.

[0032] 이온빔을 조사(S40)한 후에는, 도 1d에 도시된 바와 같이, 개질된 그래핀 나노 시트(40)가 올려진 실리콘 웨이퍼를 탈착한다. 이때의 탈착 과정은 부착하는 과정의 반대 순서로 진행하며 웨이퍼 파손에 유의하여야 한다.

[0033] 2차원 나노 시트인 그래핀 나노 시트의 광학적, 전기적 특성을 측정하기 위해 2차원 나노 시트의 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope: SEM) 사진, 그래핀 나노 시트 표면의 원자힘현미경(Atomic Force Microscope: AFM) 이미지, 라만 스펙트럼 측정, 자외선가시광 흡수 스펙트럼 측정을 수행할 수 있다.

[0034] 상기 이온빔의 조사 조건은 이온빔 조사 장치를 이용하여 이온빔을 조사할 때 변화를 줄 수 있는 변수들을 말하는 것이므로, 예를 들어, 이온빔의 가속전압, 선량 및 조사 시간을 포함할 수 있다.

[0035] 한편, 본 발명은 2차원 나노 시트 단일층을 비롯한 벌크 상태의 2차원 나노 시트에서도 광학적, 전기적 특성 변화를 이루고자 할 때에도 적용될 수 있을 것이다. 그리고 2차원 나노 시트의 라만 스펙트럼 봉우리는 1580cm⁻¹에서 2600 내지 3800의 세기일 수 있으나, 이는 이온빔 조사 조건과 측정시 입사 레이저의 세기에 따라 달라지므로, 본 발명은 이에 의해 한정되거나 제한되지 않는다.

[0037] 이하, 하기 실험예를 참조하여 본 발명의 일 실시예의 결과물인 개질된 그래핀 나노 시트(40)의 특성 변화에 대하여 상세하게 설명하기로 한다.

[0039] 1. 개질된 그래핀 나노 시트와 비교예 준비

[0040] 일반적으로 흔히 사용하는 슬라이드 글라스를 준비하였다. 이어, 슬라이드 글라스의 모든 면을 알루미늄 테이프를 완전 감싸주어 이온빔 조사를 위한 받침 부분을 제작하였다. 상기 받침에 전도성 접착제로서 카본 테이프를 부착하여 그래핀이 올려진 실리콘 웨이퍼를 붙일 수 있도록 준비한다. 이어, 그래핀이 올려진 실리콘 웨이퍼를 전도성 접착제인 카본 테이프 위에 부착하여 조사된 이온빔에 따른 전자들이 흐를 수 있는 여건을 만들어준다.

[0041] 이어, 상기 웨이퍼에 이온빔을 상온 및 공기 중에서 조사하였다. 상기 이온빔은 산업용 가속기 장비를 이용하여 발생하였다. 방출되는 이온빔의 조사 시간을 조절하여 원하는 선량을 얻었다. 실험예 1 내지 7에서의 이온빔의 에너지 및 선량을 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

	에너지 (KeV)	선량 (electrons/cm ²)
실험예 1	140	1.0×10^{13}
실험예 2	140	3.0×10^{13}
실험예 3	140	6.0×10^{13}
실험예 4	140	1.0×10^{14}
실험예 5	110	1.0×10^{13}
실험예 6	110	6.0×10^{13}
실험예 7	110	1.0×10^{14}

상기 실험예와 비교되는 비교예는 이온빔을 조사하지 않았다는 점을 제외하고는 상기 실험예 1 내지 실험예 7과 동일한 과정을 거쳐 비교예에 따른 그래핀 나노 시트를 준비하였다.

2. 그래핀 나노 시트의 광학적, 전기적 특성 측정 및 분석

상기 실험예 및 비교예에 따라 제조된 그래핀 나노 시트의 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope: SEM) 사진, 그래핀 나노 시트 표면의 원자힘현미경(Atomical Force Microscope: AFM) 이미지, 그래핀 나노 시트에 대한 라만 스펙트럼, 자외선가시광 흡수 스펙트럼을 측정하였다.

주사전자현미경 사진 분석

도 2는 비교예(a)와 본 발명에 따른 실험예 3(b)에 따른 그래핀 나노 시트의 주사전자현미경 사진이다. 도 2를 참조하면, 실험예 3 및 비교예에 따른 그래핀 나노 시트는 외관상 차이가 발생하지 않았음을 알 수 있다.

원자힘현미경 사진 분석

도 3은 비교예(a)와 실험예 4(b)의 원자힘현미경 이미지로서, 도 3을 참조하면 같은 면적을 관찰했을 때 그래핀 표면은 이온빔 조사를 전후하여 차이가 없음을 알 수 있다. 구덩이와 유사한 부분들은 실리콘 웨이퍼 위에 제작 시 생성된 부분이다.

라만 스펙트럼을 통한 구조 및 상태 변화 분석

도 4는 본 발명의 실험예 및 비교예에 따른 그래핀 나노 시트에 대한 공초점 현미경(Laser Confocal Microscope: LCM) 라만 스펙트럼 ($\lambda_{ex} = 514 \text{ nm}$) 으로서, 도 4a는 비교예, 실험예 5 내지 실험예 7에 대한 것이며 도 4b는 비교예, 실험예 1 내지 실험예 4의 라만 스펙트럼이다. 여기서 각각은 $1000 \text{ 내지 } 3500 \text{ cm}^{-1}$ 범위의 라만 스펙트럼이다.

상기 그래핀 나노 시트의 특성 라만 피크를 하기 표 2에 나타내었다.

표 2

피크 위치 (cm^{-1})	라만 특성 진동 모드	표기
1350	1350cm^{-1} 피크 포논의 비탄성산란과 결손, 치환 부분에서의 탄성 산란	D
1580	면내포논모드(In-plane phonon mode)	G
2700	1350cm^{-1} 피크의 포논이 2번 연이어 비탄성 산란	2D

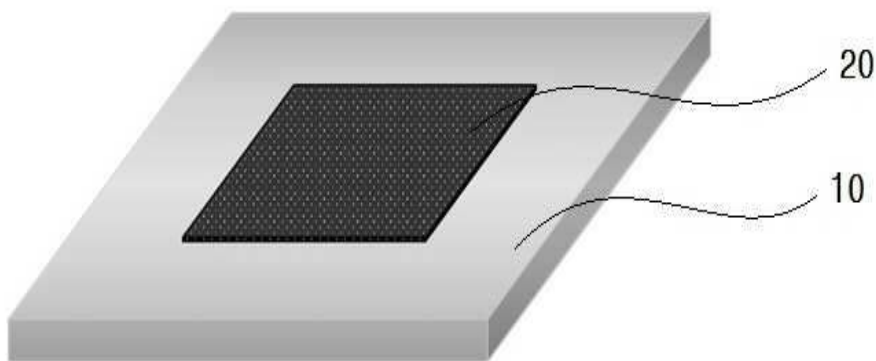
[0057] 이상 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시 예를 설명하였지만, 상술한 본 발명의 기술적 구성은 본 발명이 속하는 기술 분야의 당 업자가 본 발명의 그 기술적 사상이나 필수적 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시 예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적인 것이 아닌 것으로서 이해되어야 한다. 아울러, 본 발명의 범위는 상기의 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어진다. 또한, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 등가 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

부호의 설명

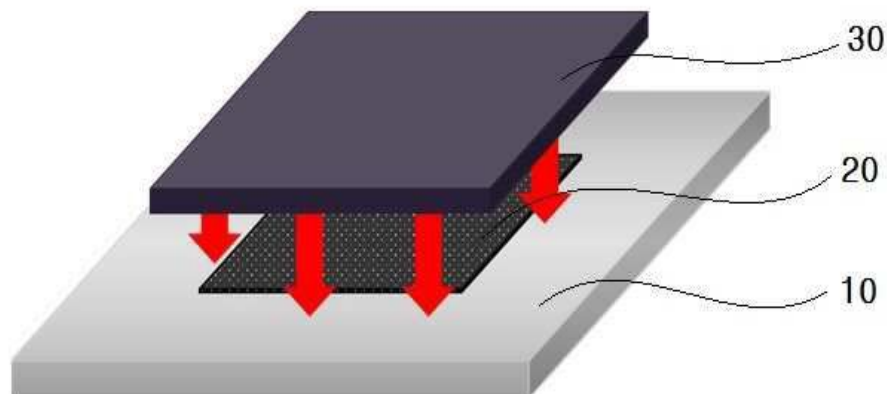
[0058] I : 이온빔 선속
10: 유리기판
20: 전도성 접착층
30: 그래핀이 올려진 실리콘 웨이퍼
40: 개질된 그래핀 나노 시트

도면

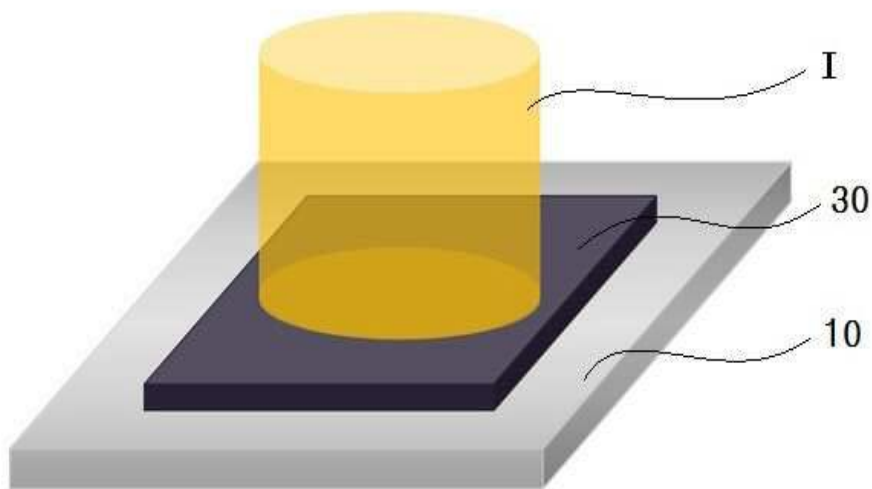
도면1a



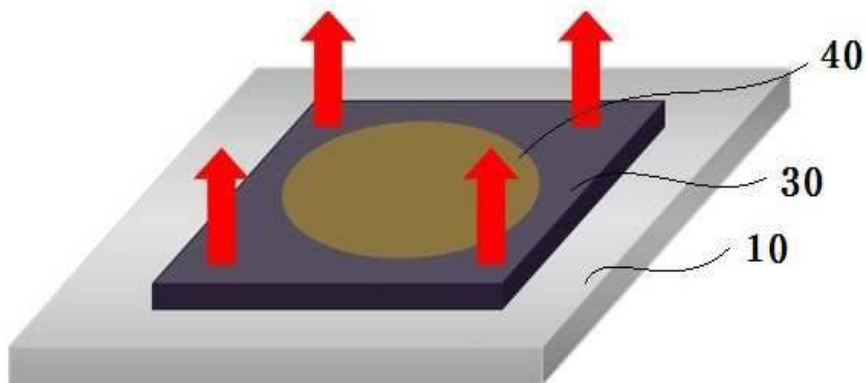
도면1b



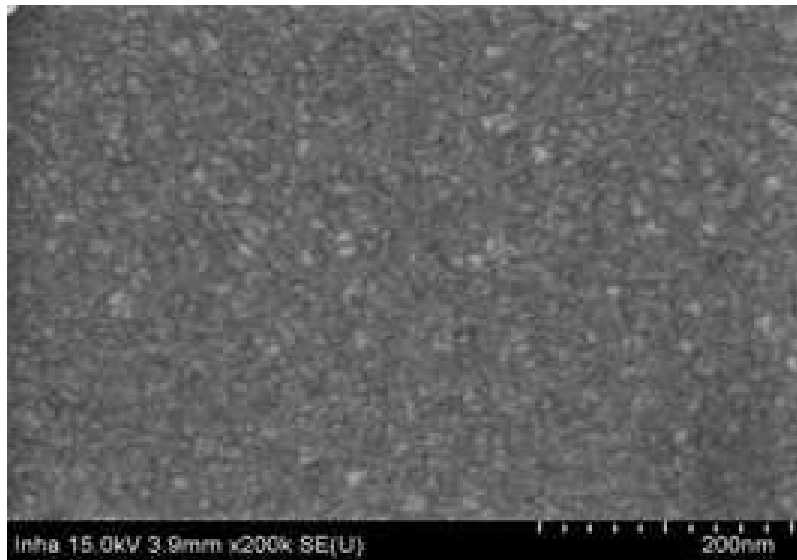
도면1c



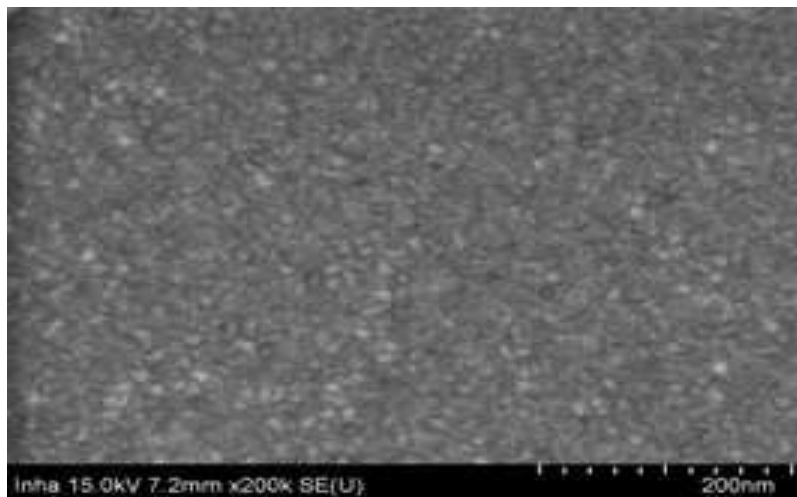
도면1d



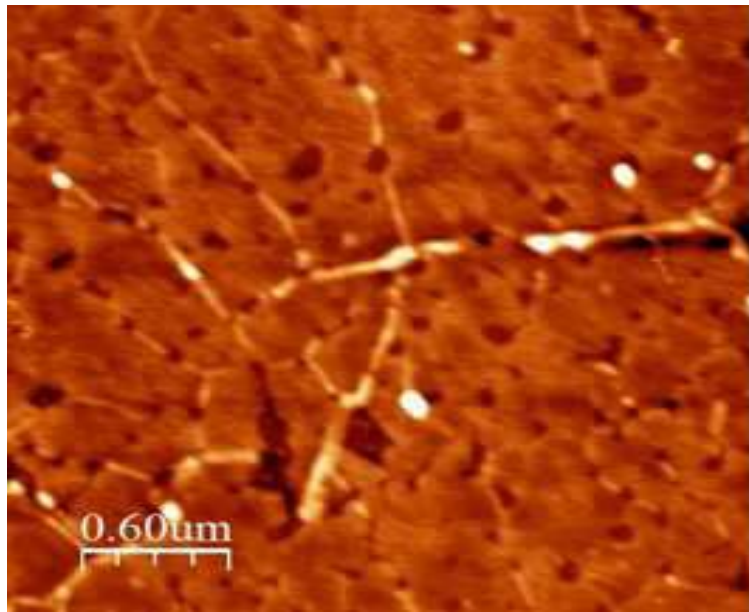
도면2a



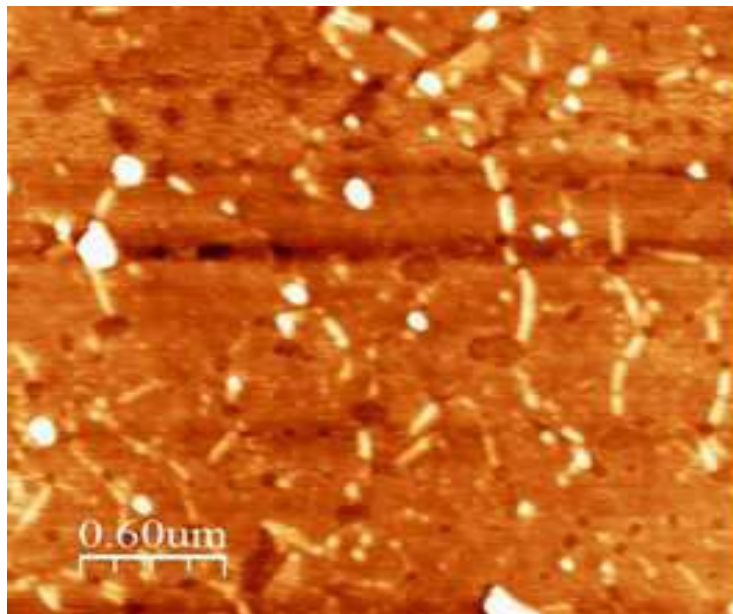
도면2b



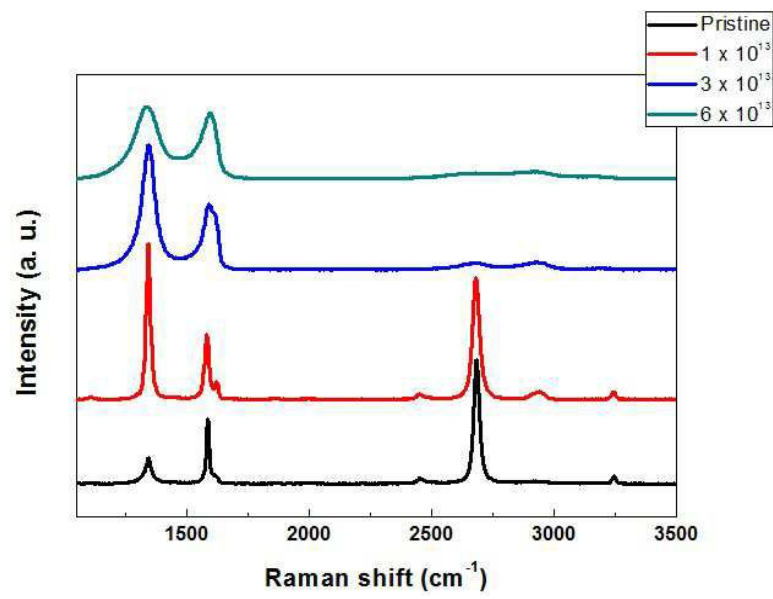
도면3a



도면3b



도면4a



도면4b

