(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0089611
(43) 공개일자 2013년08월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 31/02 (2006.01) *C23C 16/26* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-0012066
(22) 출원일자 2013년02월01일
심사청구일자 2013년02월01일
(30) 우선권주장
1020120010889 2012년02월02일 대한민국(KR)

(71) 출원인
세종대학교산학협력단
서울특별시 광진구 능동로 209 (군자동, 세종대학교)
(72) 발명자
정종완
서울특별시 성북구 삼선동2가 대우푸르지오아파트 122동 1001호
안효섭
대전광역시 중구 중촌동 현대아파트 111동 1202호
(74) 대리인
특허법인엠에이피에스

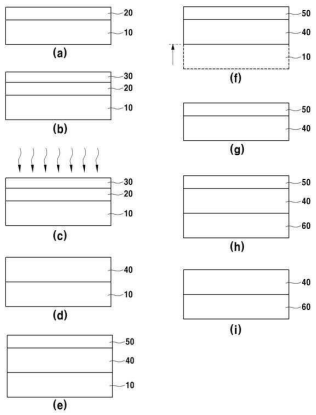
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 **그래핀 적층체의 제조 방법 및 그에 의한 그래핀 적층체**

(57) 요 약

본원은, 그래핀 적층체의 제조 방법, 그래핀 적층체 및 그의 용도에 관한 것으로서, 본원에 따른 그래핀 적층체는 간단한 공정에 의하여 성장된 그래핀 층 상에 다시 그래핀 층을 추가 적으로 성장하여 적층함으로써 그래핀 적층체의 층수를 손쉽게 조절할 수 있다.

대 표 도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 20110075
부처명 지식경제부
연구사업명 산업원천기술개발사업
연구과제명 초미세 고신뢰성 배선기술 (2차년도)
주관기관 세종대학교산학협력단
연구기간 2011.03.01 ~ 2012.02.28

특허청구의 범위

청구항 1

금속촉매 층 상에 제 1 그래핀 층을 형성하는 단계;

상기 제 1 그래핀 층 상에 비정질 탄소-함유 층을 형성하는 단계; 및

상기 비정질 탄소-함유 층을 환원 분위기에서 어닐링(annealing)하여 제 2 그래핀 층을 형성함으로써 그래핀 적층체를 형성하는 단계

를 포함하는, 그래핀 적층체의 제조 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 금속촉매 층은 Ni, Co, Fe, Pt, Au, Al, Cr, Cu, Mg, Mn, Mo, Rh, Si, Ta, Ti, W, U, V, Zr, Ge, Ru, Ir 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것인, 그래핀 적층체의 제조 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 제 1 그래핀 층은 화학 기상 증착 방법에 의해 형성되는 것인, 그래핀 적층체의 제조 방법.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

상기 제 1 그래핀 층은 일산화탄소, 메탄, 에탄, 에틸렌, 에탄올, 아세틸렌, 프로판, 프로필렌, 부탄, 부타디엔, 펜탄, 펜텐, 사이클로펜타디엔, 헥산, 사이클로헥산, 벤젠, 톨루엔 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 탄소 공급원을 사용하여 화학 기상 증착 방법에 의하여 형성되는 것인, 그래핀 적층체의 제조 방법.

청구항 5

제 3 항에 있어서,

상기 제 1 그래핀 층은 일산화탄소, 메탄, 에탄, 에틸렌, 에탄올, 아세틸렌, 프로판, 프로필렌, 부탄, 부타디엔, 펜탄, 펜텐, 사이클로펜타디엔, 헥산, 사이클로헥산, 벤젠, 톨루엔 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 탄소 공급원을 사용하여 화학 기상 증착 방법에 의하여 형성되는 것인, 그래핀 적층체의 제조 방법.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 유기 폴리머는 PMMA(polymethylmethacrylate), 슈크로즈(sucrose), 플루오렌(fluorene) 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것인, 그래핀 적층체의 제조 방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 비정질 탄소-함유 층은 스핀 코팅(spin coating), 슬릿 코팅(slit coating), 딥핑 코팅(dipping coating), 플로우 코팅(flow coating), 스프레이 코팅(spray coating), 액정 도포(droplet dispensing), 또는 랭뮤어-브로젯(Langmuir-Blodgett) 코팅 방법에 의하여 형성되는 것인, 그래핀 적층체의 제조 방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 어닐링은 가열 또는 플라즈마 에너지 조사에 의하여 수행되는 것인, 그래핀 적층체의 제조 방법.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 어닐링은 500℃ 내지 1,100℃ 온도 범위에서 수행되는 것인, 그래핀 적층체의 제조 방법.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

상기 환원 분위기는 수소 기체, 질소 기체, 아르곤 기체 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 기체를 포함하는 것인, 그래핀 적층체의 제조 방법.

청구항 11

제 1 항에 있어서,

상기 그래핀 적층체를 형성하는 단계 이후, 상기 금속촉매 층을 제거함으로써 상기 그래핀 적층체를 분리하는 단계를 추가 포함하는, 그래핀 적층체의 제조 방법.

청구항 12

제 1 항에 있어서,

상기 그래핀 적층체 상에 비정질 탄소-함유 층을 형성하고 상기 비정질 탄소-함유 층을 환원 분위기에서 어닐링(annealing)하여 추가 그래핀 층을 형성하는 것을 1회 이상 수행하는 것을 더 포함하는, 그래핀 적층체의 제조 방법.

청구항 13

제 1 항에 있어서,

상기 제 1 그래핀 층은 단층 그래핀을 포함하는 것인, 그래핀 적층체의 제조 방법.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본원은 그래핀 적층체의 제조 방법, 상기 방법에 의하여 제조되는 그래핀 적층체 및 그의 용도에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 그래핀은 탄소원자로 이루어진 탄소 동소체 중 하나이다. 일반적으로 그래핀은 탄소의 sp^2 혼성으로 이루어진 2차원 단일시트(two-dimensional single sheet)를 일컫는다. 그래핀은 종래의 다른 나노 첨가제[Na-MMT(Sodium Montmorillonite), LDH(layered double hydroxide), CNT(carbon nanotube), CNF(carbon nano fiber), EG(exfoliated graphene) 등]와 비교하여 넓은 표면적을 가지며 기계적 강도, 열적 그리고 전기적 특성이 매우 우수하고, 유연성과 투명성을 가진다는 장점을 가지기 때문에 투명하고 휘어지는 전극으로 사용하거나 전자 소자에서 전자 수송층과 같은 전자 전송 물질로 활용하려는 연구가 진행되고 있다.

[0003] 그러나, 이와 같은 그래핀은 매우 유용한 성질을 가지고 있음에도 불구하고 경제적이고, 대면적으로, 재현성있게 제조할 수 있는 방법은 현재까지 개발되지 않았다.

[0004] 종래의 그래핀을 얻는 방법은 2가지로 분류할 수 있으며, 미세 기계적(micromechanical) 방법과 SiC 결정 열분해 방법이 있다. 미세 기계적 방법은 그래파이트 시료에 스카치 테이프를 붙인 다음, 상기 스카치 테이프를 떼어내어, 스카치 테이프 표면에 그래파이트로부터 떨어져 나온 시트(sheet) 형태의 그래핀을 얻는 방법이다 [K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. Booth, V. V. Khotkevich, S. V. Morozov, and A. K. Geim, "Two dimensional atomic crystals", PNAS 102, 10451 (2005)]. 이 경우, 떼어져 나온 그래핀 시트는 그 층의 수가 일정하지 않으며, 모양도 종이가 찢어진 형상으로 일정하지가 않다. 그리고, SiC 결정 열분해 방법은 SiC 단결정을 가열하게 되면 표면의 SiC는 분해되어 Si은 제거되며, 남아 있는 탄소(C)에 의하여 그래핀이 생성되는 원리이다[C. Berger et al. "Electronic confinement and coherence in patterned epitaxial graphene", Science 312, 1191 (2006)]. 그러나 이와 같은 열분해 방법의 경우, 출발물질로 사용하는 SiC 단결정이 매우 고가이며, 소자를 제작하기가 매우 어렵다는 단점이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본원은 전술한 종래 기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 간단한 공정에 의하여 그래핀 층을 적층하여 그래핀 적층체를 제조하는 방법을 개발하고, 상기 방법에 의하여 제조된 그래핀 적층체 및 그의 용도를 제공하고자 한다.

[0006] 그러나, 본원이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0007] 본원의 제 1 측면은, 하기를 포함하는, 그래핀 적층체의 제조 방법을 제공할 수 있다:

[0008] 금속촉매 층 상에 제 1 그래핀 층을 형성하는 단계;

[0009] 상기 제 1 그래핀 층 상에 비정질 탄소-함유 층을 형성하는 단계; 및

[0010] 상기 비정질 탄소-함유 층을 환원 분위기에서 어닐링(annealing)하여 제 2 그래핀 층을 형성함으로써 그래핀 적층체를 형성하는 단계.

[0011] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 금속촉매 층은 Ni, Co, Fe, Pt, Au, Al, Cr, Cu, Mg, Mn, Mo, Rh, Si, Ta, Ti, W, U, V, Zr, Ge, Ru, Ir 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0012] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 제 1 그래핀 층은 화학기상증착 방법에 의해 형성되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0013] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 제 1 그래핀 층은 일산화탄소, 메탄, 에탄, 에틸렌, 에탄올, 아세틸렌, 프로판, 프로필렌, 부탄, 부타디엔, 펜탄, 펜텐, 사이클로펜타디엔, 헥산, 사이클로헥산, 벤젠, 톨루엔 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 탄소 공급원을 사용하여 화학기상증착 방법에 의하여 형성되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0014] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 비정질 탄소-함유 층은 유기 폴리머를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0015] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 유기 폴리머는 PMMA(polymethylmethacrylate), 슈크로즈(sucrose), 플루오렌(fluorene) 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0016] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 비정질 탄소-함유 층은 스핀 코팅(spin coating), 슬릿 코팅(slit coating), 딥핑 코팅(deeping coating), 플로우 코팅(flow coating), 스프레이 코팅(spray coating), 액정 도포(droplet dispensing), 또는 랭뮤어-브로젯(Langmuir-Blodgett) 코팅 방법에 의하여 형성하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0017] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 어닐링은 가열 또는 플라즈마 에너지 조사에 의하여 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0018] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 어닐링은 약 500℃ 내지 약 1,100℃의 온도범위에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0019] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 환원 분위기는 수소 기체, 질소 기체, 아르곤 기체 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 기체를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0020] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 그래핀 적층체를 형성하는 단계 이후, 상기 금속촉매 층을 제거함으로써 상기 그래핀 적층체를 분리하는 단계를 추가 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0021] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 그래핀 적층체 상에 상기 비정질 탄소-함유 층을 형성하고 상기 비정질 탄소-함유 층을 환원 분위기에서 어닐링(annealing)하여 추가 그래핀 층을 형성하는 것을 1회 이상 수행하는 것을 더 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0022] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 제 1 그래핀 층은 단층 그래핀을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0023] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 분리된 그래핀 적층체를 기재에 전사하는 단계를 추가 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0024] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 기재는 Si, Ge, GaN, AlN, GaP, InP, GaAs, SiC, SiO_2/Si, Al_2O_3, $LiAlO_3$, MgO, 유리, 석영, 사파이어, 그래파이트, 그래핀 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택된 기재를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0025] 본원의 제 2 측면은, 상기 본원의 제 1 측면에 따른 방법에 의하여 제조되는, 그래핀 적층체를 제공할 수 있다.

[0026] 본원의 제 3 측면은, 상기 본원의 제 2 측면에 따른 그래핀 적층체를 포함하는, 소자를 제공할 수 있다.

발명의 효과

[0027] 전술한 본원의 과제 해결 수단에 의하면, 간단한 공정에 의하여 성장된 그래핀 층 상에 다시 그래핀 층을 성장하여 그래핀 적층체를 형성함으로써 그래핀 층의 층수를 손쉽게 조절할 수 있다. 또한 소자 제작용 기재 상에 직접 그래핀 층을 형성할 수 없으므로, 본원에 의하여 그래핀 층을 별도로 제작하여 그래핀 층을 분리시킨 후, 소자 제작용 기재에 전사하는 과정에서 그래핀의 손상이 거의 없도록 형성할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0028] 도 1 은 본원의 일 구현예에 따른 그래핀 적층체의 제조방법을 나타내는 공정도이다.

도 2 는 본원의 일 실시예에 따른 Cu 호일 상에 성장된 단층의 그래핀의 SEM 사진이다.

도 3 은 본원의 일 실시예에 따라 성장된 그래핀 적층체의 라만 스펙트럼이다.

도 4 는 본원의 일 실시예에 따라 성장된 그래핀 적층체의 SEM 이미지이다.

도 5 는 본원의 일 실시예에 따른 PMMA를 수소 어닐링하여 그래핀층으로 성장시킨 단일 그래핀 층의 라만 스펙트럼(a)과 2층의 그래핀의 라만 스펙트럼(b)이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0029] 아래에서는 첨부한 도면을 참조하여 본원이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 실시예를 상세히 설명한다. 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본원을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.

[0030] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 "연결"되어 있다고 할 때, 이는 "직접적으로 연결"되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 소자를 사이에 두고 "전기적으로 연결"되어 있는 경우도 포함한다.

[0031] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 “상에” 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.

[0032] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함" 한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다. 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 "약", "실질적으로" 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다. 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 "~(하는) 단계" 또는 "~의 단계"는 "~를 위한 단계"를 의미하지 않는다.

[0033] 본원 명세서 전체에서, 마쿠시 형식의 표현에 포함된 “이들의 조합”의 용어는 마쿠시 형식의 표현에 기재된 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 혼합 또는 조합을 의미하는 것으로서, 상기 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 의미한다.

[0034] 본원의 제 1 측면은, 하기를 포함하는 그래핀 적층체의 제조 방법을 제공할 수 있다:

[0035] 금속촉매 층 상에 제 1 그래핀 층을 형성하는 단계; 상기 제 1 그래핀 층 상에 비정질 탄소-함유 층을 형성하는 단계; 및 상기 비정질 탄소-함유 층을 환원 분위기에서 어닐링(annealing)하여 제 2 그래핀 층을 형성함으로써 그래핀 적층체를 형성하는 단계.

[0036] 도 1 은 본원의 일 구현예에 따른 그래핀 층의 제조방법을 나타내는 공정도이다.

[0037] 먼저, 도 1a 에 도시된 바와 같이, 금속촉매 층(10) 상에 제 1 그래핀 층(20)을 형성할 수 있다.

[0038] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 금속촉매 층(10)은 Ni, Co, Fe, Pt, Au, Al, Cr, Cu, Mg, Mn, Mo, Rh, Si, Ta, Ti, W, U, V, Zr, Ge, Ru, Ir및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0039] 상기 금속촉매 층(10)은 다른 기재 등에 증착된 금속촉매 층을 사용할 수도 있으며, 상기 다른 기재는, 예를 들어, Si, Ge, GaN, AlN, GaP, InP, GaAs, SiC, SiO_2/Si, Al_2O_3, $LiAlO_3$, MgO, 유리, 석영, 사파이어, 그래파이트, 그래핀 등을 사용할 수 있다.

[0040] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 제 1 그래핀 층(20)을 성장하는 방법은 당업계에서 그래핀 성장을 위해 통상적으로 사용하는 방법을 특별히 제한 없이 사용할 수 있으며, 예를 들어, 화학기상증착(chemical vapor deposition; CVD) 방법을 이용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 화학기상증착법은 고온 화학기상증착(Rapid thermal chemical vapor deposition; RTCVD), 유도결합플라즈마 화학기상증착(inductively coupled plasma-chemical vapor deposition; ICP-CVD), 저압 화학기상증착(low pressure chemical vapor

deposition; LPCVD), 상압 화학기상증착(atmospheric pressure chemical vapor deposition; APCVD), 금속 유기 화학기상증착(metal organic chemical vapor deposition; MOCVD), 및 플라즈마 강화 화학기상증착(plasma-enhanced chemical vapor deposition; PECVD) 방법을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0041] 상기 제 1 그래핀 층(20)은 금속촉매 층(10)에 기상 탄소 공급원을 투입하고 열처리함으로써 그래핀 층을 성장시킬 수 있다. 일 구현예에 있어서, 금속촉매 층(10)을 챔버에 넣고 일산화탄소, 메탄, 에탄, 에틸렌, 에탄올, 아세틸렌, 프로판, 프로필렌, 부탄, 부타디엔, 펜탄, 펜텐, 사이클로펜타디엔, 헥산, 사이클로헥산, 벤젠, 톨루엔 등과 같은 탄소 공급원을 기상으로 투입하면서, 예를 들어, 약 500℃ 내지 약 1,100℃의 온도로 열처리하면 상기 탄소 공급원에 존재하는 탄소 성분들이 결합하여 6각형의 판상 구조를 형성하면서 그래핀 층이 생성된다. 이를 냉각하면 균일한 배열 상태를 가지는 그래핀이 얻어지게 된다. 그러나, 금속촉매 층 상에서 상기 제 1 그래핀 층을 형성시키는 방법은 화학기상증착 방법에 국한되지 않으며, 본원의 예시적인 구현예에 있어서는 금속촉매 층(10) 상에 그래핀 층을 형성하는 모든 방법을 이용할 수 있으며, 본원이 금속촉매 층(10) 상에 그래핀 층을 형성하는 특정 방법에 제한되지 않는다는 것이 이해될 것이다.

[0042] 상기 제 1 그래핀 층(20)은 단층 그래핀을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0043] 이어서, 도 1b 에 도시된 바와 같이, 상기 제 1 그래핀 층(20) 상에 비정질 탄소-함유 층(30)을 형성할 수 있다.

[0044] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 비정질 탄소-함유 층은 유기 폴리머를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0045] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 유기 폴리머는 PMMA(polymethylmethacrylate), 슈크로즈(sucrose), 플루오렌(fluorene) 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0046] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 비정질 탄소-함유 층(30)은 액상 중에서 일정 배향으로 배열되는 성질을 가지는 것으로서, 스핀 코팅(spin coating), 슬릿 코팅(slit coating), 딥핑 코팅(deeping coating), 플로우 코팅(flow coating), 스프레이 코팅(spray coating), 액정 도포(droplet dispensing), 또는 랭뮤어-브로젯(Langmuir-Blodgett) 코팅 방법에 의하여 상기 비정질 탄소-함유 층(30)을 상기 제 1 그래핀 층(20) 상에 형성하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0047] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 비정질 탄소-함유 층(30)의 함량을 조절하여 그래핀 층의 두께를 제어하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0048] 이어서, 도 1c 에 도시된 바와 같이, 상기 비정질 탄소-함유 층(30)을 어닐링하여 제 2 그래핀 층(40)을 형성할 수 있다.

[0049] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 어닐링은 가열 또는 플라즈마 에너지 조사에 의하여 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0050] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 어닐링은 약 500℃ 내지 약 1,100℃, 약 500℃ 내지 약 1,000℃, 약 500℃ 내지 약 900℃, 약 500℃ 내지 약 800℃, 약 500℃ 내지 약 700℃, 또는 약 500℃ 내지 약 600℃ 의 온도 범위에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0051] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 어닐링은 약 0.1 시간 내지 약 10 시간, 약 0.1 시간 내지 약 8 시간, 약 0.1 시간 내지 약 6 시간, 약 0.1 시간 내지 약 4 시간, 약 0.1 시간 내지 약 2 시간, 약 0.1 시간 내지 약 1 시간, 약 3 시간 내지 약 10 시간, 약 3 시간 내지 약 8 시간, 약 3 시간 내지 약 6 시간, 약 3 시간 내지 약 5 시간, 약 5 시간 내지 약 10 시간, 약 5 시간 내지 약 8 시간, 또는 약 5 시간 내지 약 6 시간 동안 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0052] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 환원 분위기는 수소 기체, 질소 기체, 아르곤 기체 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 기체를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0053] 상기 비정질 탄소-함유 층(30)은 상기 어닐링을 통해 도 1d 에 도시된 바와 같이, 상기 제 1 그래핀 층(20) 및 상기 비정질 탄소-함유 층(30)이 제 2 그래핀 층(40)으로 전환되어 적층되어 있는 그래핀 적층체가 형성될 수 있다. 상기 어닐링 과정에 의해서 상기 비정질 탄소-함유 층(30)의 탄소 성분은 서로 공유 결합하여 예를 들어 6각형 판상 구조를 형성하여 제 2 그래핀 층(40)을 형성함으로써 그래핀 적층체를 형성하게 된다.

[0054] 상기 그래핀 적층체는 용도에 맞게 적절한 층수로 조절하여 그래핀 층을 추가적으로 더 형성하여 다수층으로 적층되어 형성될 수 있다. 구체적으로, 상기 본원에 따른 그래핀 적층체의 제조 방법에 있어서, 상기 그래핀 적층체 상에 비정질 탄소-함유 층을 형성하고, 상기 비정질 탄소-함유 층을 환원 분위기에서 어닐링하여 추가 그래핀 층을 형성하는 것을 1회 이상 수행하는 것을 더 포함하여 그래핀 층의 층수를 손쉽게 조절할 수 있다.

[0055] 그래핀 층은 단층의 그래핀 두께인 1층부터 약 300층에 이르는 두께를 가지는 것이 가능할 수 있으며, 약 1층 내지 약 200층, 약 1층 내지 약 100층, 약 1층 내지 약 80층, 약 1층 내지 약 60층, 약 1층 내지 약 40층, 약 1층 내지 약 20층, 약 1층 내지 약 10층, 약 50층 내지 약 300층, 약 50층 내지 약 200층, 약 50층 내지 약 100층, 약 50층 내지 약 80층, 또는 약 50층 내지 약 60층인 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0056] 이어서, 도 1e 에 도시된 바와 같이, 상기 제 2 그래핀 층(40) 상에 보호층(50)을 형성할 수 있다.

[0057] 상기 그래핀 적층체를 최종적으로 응용되는 소자에 적용하기 위하여 상기 금속촉매 층(10)을 제거할 필요가 발생할 수 있다. 상기 금속촉매 층(10)은 습식 또는 건식 등의 에칭 방법에 의하여 제거되는데, 예를 들어, 습식 에칭의 경우 금속촉매 층(10)은 에천트인 산과 반응하여 제거된다. 그런데, 이와 같은 금속촉매 층(10) 제거 과정에서 그래핀 층이 손상될 우려가 있다. 따라서, 보호층(50)은 에칭 공정으로부터 제 2 그래핀 층(40)을 보호하기 위해 형성할 수 있다.

[0058] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 보호층(50)은 투명하고 플렉서블한 것일 수 있으며, 절연성 고분자를 함유하는 것일 수 있다. 상기 절연성 고분자로는 경화성 절연성 고분자를 포함할 수 있으며, 상기 경화성 절연성 고분자는, 예를 들어, 열경화성 수지, 광경화성 수지 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0059] 상기 절연성 고분자는, 예를 들어, PMMA(polymethylmethacrylate), P4VP(poly 4-vinylPhenol), SBS(polystyrene-block-polyisoprene-block-polystryrene), PVC(polyvinychloride), PP(polypropylene), ABS(acrylonitrile butadiene styrene), PC(polycarbonate)/ABS(acrylonitrile butadiene styrene), PU(polyurethane), PVC(polyvinylchloride), PS(polystyrene), PF(phenolic) PE(polyethylene), PET(polyethylene terephthalate), PBT(polybuthylene terephthalate), PPS(polyphenylene sulfide), PC(poly cabonate), nylon, LDPE(low density polyethylene), HDPE(high density polyethylene), XLPE(cross-linked polyethylene), SBR(styrenebutadiene rubber), BR(butadiene rubber), EPR(ethylene propylene rubber), PU(polyurethane), TEOS(tetraorthosilicate) 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0060] 상기 보호층(50)은 졸(sol) 또는 용액 기반 소재를 사용할 경우, 바코팅, 와이어바 코팅, 스핀 코팅, 딥코팅, 캐스팅, 마이크로 그라비아 코팅, 그라비아 코팅, 롤 코팅, 침지 코팅, 분무 코팅, 스크린 인쇄법, 플렉소 인쇄법, 오프셋 인쇄법, 잉크젯 인쇄법 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 방법에 의해 형성되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0061] 이어서, 도 1f 에 도시된 바와 같이, 상기 금속촉매 층(10)을 제거함으로써 상기 그래핀 적층체를 분리할 수 있다. 상기 금속촉매 층(10)의 제거는, 예를 들어, RIE(reactive ion etching), ICP-RIE(inductively coupled plasma RIE), ECR-RIE(electron cyclotron resonance RIE), RIBE(reactive ion beam etching) 또는 CAIBE(chemical assistant ion beam etching)와 같은 에칭 장치를 이용한 건식에칭; KOH(potassium hydroxide), TMAH(tetra methyl ammonium hydroxide), EDP(ethylene diamine pyrocatechol), BOE(burrered oxide etch), $FeCl_3$, $Fe(NO_3)_3$, HF, H_2SO_4, HNO_3, HPO_4, HCL, NaF, KF, NH_4F, AlF_3, $NaHF_2$, KHF_2, NH_4HF_2, HBF_4 및 $NH4BF_4$와 같은 에천트를 이용한 습식 에칭; 또는 산화막 식각제를 이용한 화학기계적 연마 공정;을 실시하여 수행할 수 있다.

[0062] 상기 금속촉매 층(10)을 제거하면, 도 1g 에 도시된 바와 같이, 상기 제 2 그래핀 층(40) 및 보호층(50)이 적층된 구조체만 남게 된다.

[0063] 이어서, 도 1h 에 도시된 바와 같이, 상기 제 2 그래핀 층(40) 및 상기 보호층(50)은 목적 기재(60) 상에 전사되어 형성될 수 있다. 상기 목적 기재(60)는 다양한 소재의 기재로서, 투명 기재, 플렉서블 기재, 또는 투명 플렉서블 기재일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 목적 기재는, 예를 들어, 유리, 석영, 사파이어, SiC, MgO 등의 투명한 무기물 기재, 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET), 폴리스티렌(PS), 폴리이미드(PI), 폴리염화비닐(PVC), 폴리비닐피롤리돈(PVP), 폴리에틸렌(PE) 등의 투명 플렉서블한 유기물 기재 또는 Si,

Ge, GaAs, InP, InSb, InAs, AlAs, AlSb, CdTe, ZnTe, ZnS, CdSe, CdSb, GaP 등의 기재를 사용할 수 있다. 디바이스용 기재로 PET와 같은 플라스틱 기재를 사용하면 전자 소자를 유연성 있는 디바이스로 제조할 수 있다.

[0064] 이어서, 도 1i 에 도시된 바와 같이, 상기 제 2 그래핀 층(40) 상에 형성했던 보호층(50)을 제거할 수 있다. 상기 제 2 그래핀 층(40)을 상기 목적 기재(60)로의 전사 공정 이후에, 상기 금속촉매 층(10)의 에칭 공정 동안 상기 제 2 그래핀 층(40)을 보호하기 위하여 상기 제 2 그래핀 층(40) 상에 형성했던 보호층(50)은 아세톤 등에 의해 제거될 수 있다.

[0065] 본원의 제 2 측면은, 상기 본원의 제 1 측면에 따른 방법에 의하여 제조되는, 그래핀 적층체를 제공할 수 있다.

[0066] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 그래핀 적층체는, 약 1층 내지 약 200층, 약 1층 내지 약 100층, 약 1층 내지 약 80층, 약 1층 내지 약 60층, 약 1층 내지 약 40층, 약 1층 내지 약 20층, 약 1층 내지 약 10층, 약 50층 내지 약 300층, 약 50층 내지 약 200층, 약 50층 내지 약 100층, 약 50층 내지 약 80층, 또는 약 50층 내지 약 60층의 그래핀을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0067] 본원의 제 3 측면은, 상기 본원의 제 2 측면에 따른 그래핀 적층체를 포함하는, 소자를 제공할 수 있다.

[0068] 상기 그래핀 적층체는 다양한 용도에 활용할 수 있다. 우선 전도성이 우수하고, 막의 균일도가 높아 투명 전극으로서 유용하게 사용될 수 있다. LED, 태양전지 등에서는 기재 상에 전극이 사용되며, 빛이 투과해야 하는 특성상 투명 전극이 요구되고 있다. 이러한 투명 전극으로서 상기 그래핀을 사용하는 경우, 우수한 전도성을 나타냄은 물론, 그래핀이 쉽게 구부러지는 특성을 가지므로 가요성 투명 전극도 쉽게 제조할 수 있다. 즉, 기재로서 가요성 플라스틱을 사용하고, 상기 그래핀을 투명전극으로서 활용하는 경우, 구부림이 가능한 터치스크린, 태양전지 등을 제조하는 것이 가능해진다. 또한, 박막트랜지스터, 각종 표시소자 등의 패널 전도성 박막으로서 활용하는 경우, 소량으로도 목적하는 전도성을 나타낼 수 있고, 빛의 투과량을 개선하는 것이 가능하다.

[0069] 상기 본원의 제 1 측면에 따른 방법에 대하여 기술된 내용은 모두 상기 본원의 제 2 측면 및 제 3 측면에 대하여 적용될 수 있으며, 편의상 그의 중복 기재를 생략한다.

[0070] 이하, 실시예를 이용하여 본원을 좀더 구체적으로 설명하지만, 본원이 이에 제한되는 것은 아니다.

[0071] **[실시예]**

[0072] 아세톤, 메탄올, 탈이온수로 세척된 순도 99.96%의 Cu 호일을 CVD 챔버 내로 로딩하여 수소와 메탄가스를 1 : 10 비율로 희석하여 Cu 호일 상에 단층의 그래핀을 성장시켰다. 도 2 는 Cu 호일 상에 성장된 단층의 그래핀의 SEM 사진이다. 도 2 에서 그래핀은 완전한 단층은 아니지만 일부 2층의 그래핀이 형성되었고, 95% 이상의 단층 그래핀이 형성되었음을 볼 수 있다. 성장된 그래핀의 라만 스펙트럼 및 분석결과는 도 3 및 하기 표 1 에 나타내었다.

[0073] [표 1]

	2D/G ratio	2D FWHM	2D shift
	2.689935	37.78857	2687.004
	2.267015	39.50725	2687.453
	2.201185	38.88586	2686.383
	2.227847	46.3178	2688.668
	2.524499	40.03361	2684.024
평균	2.382096	40.50662	2686.706

[0074]

[0075] 도 3 의 라만 스펙트럼에서의 2D/G ratio가 2 이상으로 단층의 그래핀이 형성된 것을 확인할 수 있다. 이렇게 성장된 그래핀을 이용하여 그래핀 상에 비정질 탄소-함유 층으로서 PMMA를 스핀 코팅하고, 수소 분위기에서 어닐링을 수행하였다. 수소 어닐링을 통해 PMMA는 처음 성장된 그래핀 상에 적층되어 그래핀층으로 성장되었다. 도 4 의 SEM 사진을 통해서도 단층의 그래핀과 2층의 그래핀의 명암차이로 두께를 확인할 수 있다. 도 5 는 PMMA를 수소 어닐링하여 그래핀층으로 성장시킨 2층의 그래핀의 라만 스펙트럼이다. 일 부분에서는 단층의 그래핀의 피크가 나타났고, 또 다른 일 부분에서는 2층의 그래핀 피크가 나타났다. 라만 분석에서 볼 수 있듯이 2D/ G ratio 는 증가하였다. 이는 AB 스택킹(stacking)된 그래핀의 특성으로 나타났다. 하기 표 2는 2층의 그래핀 영역과 단층의 그래핀 영역의 라만 스펙트럼을 비교한 표이다.

[0076] [표 2]

	2D/G ratio	2D FWHM	2D shift
단층	2.297472	44.01439	2691.366
	2.155976	36.18821	2689.929
평균	2.226724	40.1013	2690.648
제 2층	1.115671	57.93945	2697.977
	1.532902	53.22782	2694.263
	1.483951	51.46345	2691.098
	1.807537	45.04888	2688.995
	1.23477	55.63056	2695.751
평균	1.521153	50.33972	2692.373

[0077]

[0078] 표 2 에서 볼 수 있듯이 PMMA로 성장을 한번 더 진행했을 때 2D/G ratio가 표 1 에서 2.3에서 1.5로 낮아진 것을 나타내었다. 또한, 도 2 의 SEM 사진과 도 4 의 SEM 사진의 비교를 통해서도 검게 나타나는 부분이 늘어난 것을 확인할 수가 있다. 상기 결과를 통해 성장된 그래핀 상에 비정질 탄소-함유 층을 코팅하여 수소 분위기에서 어닐링을 통한 적층된 그래핀을 성장할 수 있음을 확인할 수 있다.

[0079] 도 5 는 본원의 일 실시예에 따른 PMMA를 수소 어닐링하여 그래핀층으로 성장시킨 단일 그래핀 층의 라만 스펙트럼(a)과 2층의 그래핀의 라만 스펙트럼(b)이다.

[0080] 전술한 본원의 설명은 예시를 위한 것이며, 본원이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본원의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수 있다.

[0081] 본원의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본원의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

부호의 설명

[0082] 10: 금속촉매 층

20: 제 1 그래핀 층

30: 비정질 탄소-함유 층

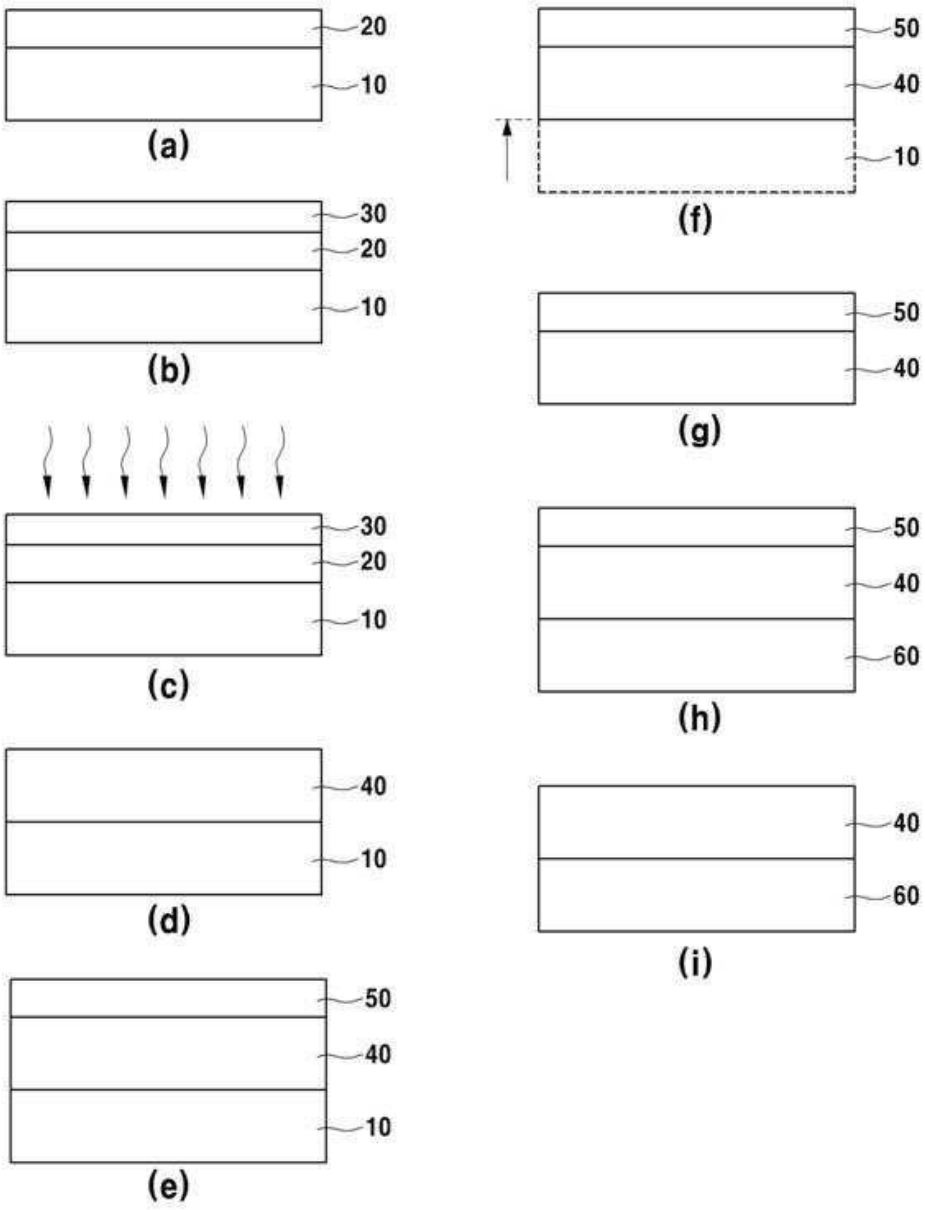
40: 제 2 그래핀 층

50: 보호층

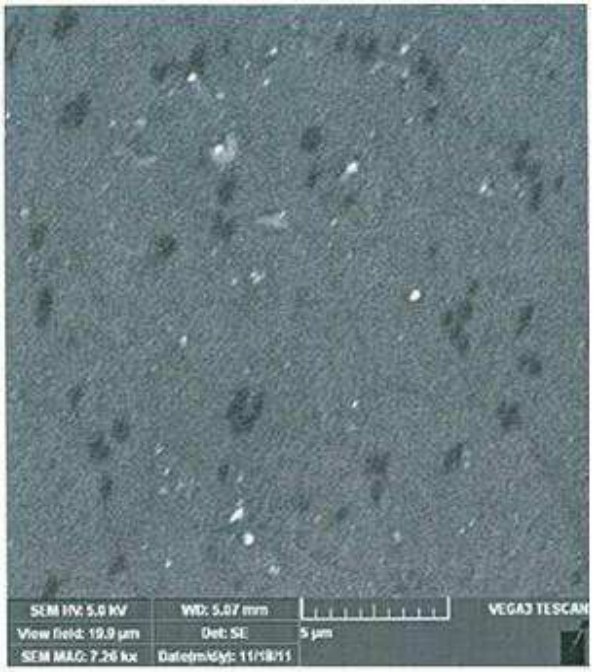
60: 목적 기재

도면

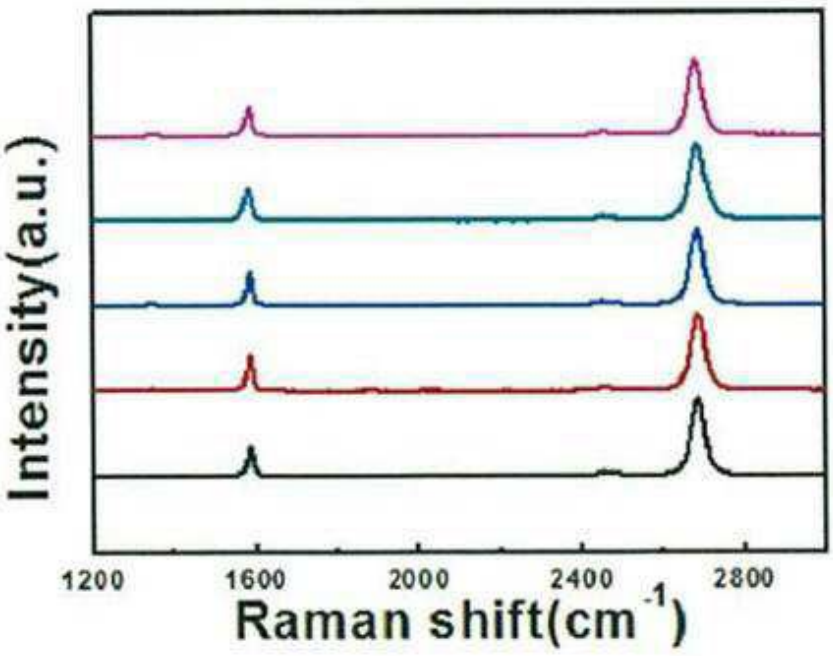
도면1


20
10
(a)
30
20
10
(b)
30
20
10
(c)
40
10
(d)
50
40
10
(e)
50
40
10
(f)
50
40
(g)
50
40
60
(h)
40
60
(i)

도면2


SEM HV: 5.0 kV
WD: 5.07 mm
VEGA3 TESCAN
View field: 19.9 μm
Det: SE
5 μm
SEM MAG: 7.26 kx

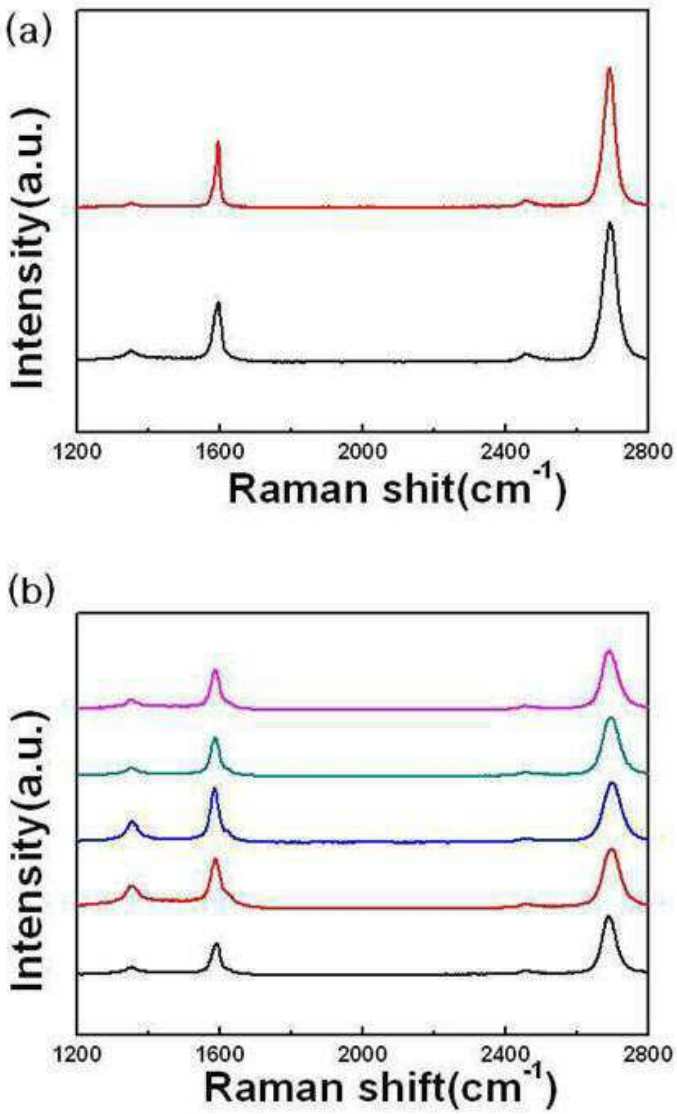
도면3


Intensity(a.u.)
1200
1600
2000
2400
2800
Raman shift(cm-1)

도면4


SEM HV: 5.0 kV
WD: 5.20 mm
VEGA3 TESCAN
View field: 29.0 μm
Det: SE
5 μm
SEM MAG: 4.98 kx
Date(m/d/y): 11/21/11

도면5


(a)
Intensity(a.u.)
1200
1600
2000
2400
2800
Raman shit(cm-1)
(b)
Intensity(a.u.)
1200
1600
2000
2400
2800
Raman shift(cm-1)