



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0035323
(43) 공개일자 2017년03월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 31/04 (2006.01) H01G 11/32 (2013.01)
H01L 31/0224 (2006.01) H01L 49/02 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C01B 31/0453 (2013.01)
H01G 11/32 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0105001
(22) 출원일자 2016년08월18일
심사청구일자 2016년08월18일
(30) 우선권주장
1020150134006 2015년09월22일 대한민국(KR)

(71) 출원인
충남대학교산학협력단
대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)
(72) 발명자
윤순길
대전광역시 유성구 덕명로 26, 105동 2101호 (덕명동, 운암네오미아아파트)
박병주
대전광역시 서구 둔산로 201, 205동 1102호 (둔산동, 국화아파트)
(74) 대리인
김원준

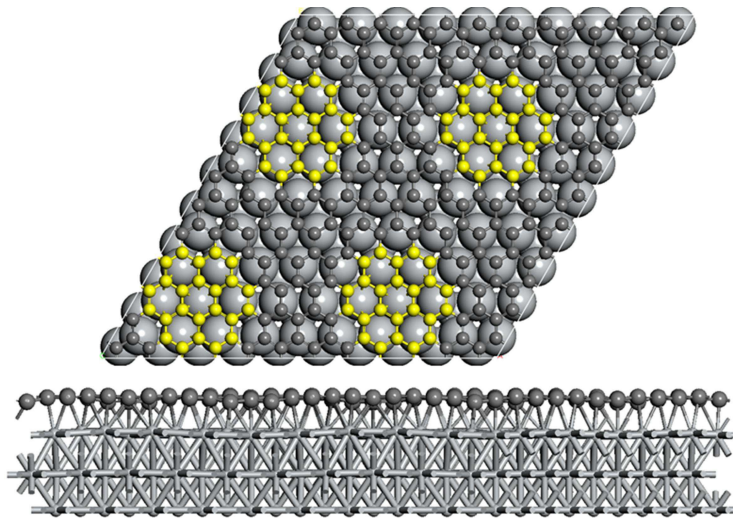
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 무전사식 그래핀층의 형성 방법

(57) 요약

본 발명은 별도의 전사과정이 없이도 투명전극이나 반도체 소자 등에 사용되는 베이스 기판에 직접 적용할 수 있도록 결정성이 우수한 고품질의 그래핀층을 무전사 방식으로 저온에서 대면적으로 용이하게 형성할 수 있는 그래핀층의 형성 방법 및 상기 방법에 의해 형성된 그래핀층을 포함하는 전기 소자에 관한 것으로, 보다 상세하게는 베이스 기판 상에 스퍼터링에 의해 3~20nm 두께의 Ti층을 증착하는 단계;와 상기 증착된 Ti층 상에 화학 기상 증착법에 의해 그래핀을 성장시키는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 무전사식 그래핀층의 형성 방법에 관한 것이다.

대표도 - 도4



(52) CPC특허분류

H01L 28/40 (2013.01)

H01L 31/022425 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2015R1A2A1A01003867

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 도약연구지원사업(도전)

연구과제명 투명하고 유연한 정보 전자소자를 위한 신 개념의 in-situ그래핀 성장 원천기술 개발

기 여 율 1/1

주관기관 충남대학교

연구기간 2015.05.01 ~ 2018.04.30

명세서

청구범위

청구항 1

(A) 베이스 기판 상에 스퍼터링에 의해 3~20nm 두께의 Ti층을 증착하는 단계;와
(B) 상기 증착된 Ti층 상에 화학기상증착법에 의해 그래핀을 성장시키는 단계;
를 포함하는 것을 특징으로 하는 무전사식 그래핀층의 형성 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,
상기 베이스 기판은 유리, SiO₂ 또는 구조 내 산소원자가 함유된 합성수지인 것을 특징으로 하는 무전사식 그래핀층의 형성 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,
상기 (B) 단계는 기판의 온도가 150~900℃인 조건에서 화학기상증착법에 의해 그래핀을 성장시키는 것을 특징으로 하는 무전사식 그래핀층의 형성 방법.

청구항 4

제 3 항에 있어서,
상기 (B) 단계는 기판의 온도가 150~400℃인 조건에서 화학기상증착법에 의해 그래핀을 성장시키는 것을 특징으로 하는 무전사식 그래핀층의 형성 방법.

청구항 5

제 4 항에 있어서,
상기 (B) 단계의 화학기상증착법에 의한 그래핀의 성장 시 작업압력이 10 mTorr 이하인 것을 특징으로 하는 무전사식 그래핀층의 형성 방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,
상기 그래핀의 증착전 수소가스로 Ti층을 처리하는 것을 특징으로 하는 무전사식 그래핀층의 형성 방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서,
상기 화학기상증착법에서 반응가스는 탄소원으로 메탄, 에탄, 프로판, 아세틸렌, 메탄올, 에탄올 및 프로판올로

이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상과, 수소가스의 혼합물로 이루어진 것을 특징으로 하는 무전사식 그래핀층의 형성 방법.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항의 방법에 의해 형성된 그래핀층을 포함하여,

베이스 기판;

베이스 기판 상에 스퍼터링에 의해 증착된 3~20nm의 Ti 층; 및

Ti 층 상에 화학기상증착법에 의해 증착된 그래핀층;

으로 이루어진 기판을 포함하는 것을 특징으로 하는 전기 소자.

발명의 설명

기술 분야

- [0001] 본 발명은 별도의 전사과정이 없이도 투명전극이나 반도체 소자 등에 사용되는 베이스 기판에 직접 적용할 수 있도록 결정성이 우수한 고품질의 그래핀층을 무전사 방식으로 저온에서 대면적으로 용이하게 형성할 수 있는 그래핀층의 형성 방법 및 상기 방법에 의해 형성된 그래핀층을 포함하는 전기 소자에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 그래핀은 탄소원자의 2차원 육각형 sp^2 결합체로서, 물리적 강도가 강철의 200배 이상이다. 구리나 알루미늄과 같은 금속보다 10배 정도의 열전도성을 가지며, 전자의 이동도가 매우 빨라 상온에서 구리에 비해 35% 이상 저항이 낮고, 상온 이상 홀효과(anomalous hall effect)를 나타내는 등 흥미로운 물리적, 전기적 특성이 보고되고 있다. 이러한 특성으로 인하여 최근 고품질 그래핀 제조 및 소자응용에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다.
- [0003] 그래핀은 크게 기계적 박리법, 환원제를 이용한 화학적 제조법, 실리콘 카바이드 절연체를 이용한 에피택셜(Epitaxial)법 및 화학증착법(CVD)의 4가지 방법으로 제조될 수 있다.
- [0004] 처음으로 소개된 대표적인 제조법은 그라파이트(highly ordered pyrolytic graphite: HOPG)로부터 매우 섬세한 기계적 박리기술을 이용하여 그래핀을 제조하는 것이다. 기계적 박리법은 시료준비의 간단함으로 인해 그래핀 연구를 빠르게 확산시키는 데 결정적인 역할을 하였지만 그 크기가 마이크로미터 수준에 불과하여 실제 응용적인 측면에서는 많은 제약이 있다.
- [0005] 이에 대면적 그래핀 제조를 위해서, 벌크 그라파이트(HOPG)를 강한 산을 이용하여 액상에서 화학적으로 박리하여 그래핀 산화 박막(graphene oxide film)을 제조한 후, 이를 베이스 기판에 전사하고 화학적 환원법에 의해 그래핀으로 환원시키는 방법이 연구되고 있다. 그러나 그래핀의 산화·환원 시 결정결함이 발생할 수 있어 전기적 특성을 열화시킬 수 있는 단점이 있다.
- [0006] 에피택셜법은 고온에서 결정에 흡착되어 있거나 포함되어 있던 탄소가 결정 표면의 결을 따라 그래핀으로 성장하는 것이다. 예를 들어 SiC (0001) 기판에서 진공 열처리를 통해 에피택시 그래핀 제조를 할 수 있다. 이 방법에 의하면 웨이퍼 크기 정도의 그래핀 필름을 제조할 수 있으나, 베이스 기판이 고가의 SiC (0001) 기판에 제한된다는 문제가 있다.
- [0007] 최근에는 메탄가스를 이용한 화학기상증착법을 사용하여 니켈이나 구리 등의 촉매금속 상에서 그래핀을 제조하는 기술이 개발되고 있다. 화학기상증착법에 의하면 촉매의 종류와 두께, 반응시간, 반응가스의 농도 등을 조절함으로써 그래핀의 층수를 조절하는 것이 가능하다. 또한 제작된 그래핀의 특성이 가장 우수하고 대량 생산이 가능하다.
- [0008] 그러나 화학기상증착법에 의한 그래핀층의 형성 시에는 그래핀층의 증착을 위하여 형성된 니켈이나 구리 촉매층이 그래핀층이 형성되는 베이스 기판의 전기적·광학적 특성을 변화시키기 때문에 투명전극이나 반도체 소자의

특성에도 영향을 미치게 된다. 또한 그래핀의 결정화를 위해서 일반적으로 약 1000℃ 정도의 고온에서의 증착이 이루어지므로 베이스 기판이 열에 약한 경우에는 증착과정에서 베이스 기판의 변형이 일어날 수 있다. 따라서 화학기상증착법에 의해 형성된 그래핀층을 실제의 전극이나 소자에 이용하기 위해서는 촉매 금속 위에서 성장한 그래핀층을 박리하여 원하는 베이스 기판 상으로 옮기는 전사(transferring) 과정이 필수적이다.

[0009] 일반적으로 사용되는 그래핀의 전사방법은 촉매금속 상에 그래핀층을 형성한 다음 PDMS(polydimethylsiloxane)나 PMMA(polymethylmethacrylate)를 지지층으로 활용하여 촉매금속을 식각하여 제거하고, 그래핀층을 베이스 기판으로 전사한 후 지지층을 제거하는 것이다. 그러나 전사과정에서 그래핀의 기계적인 변형(wrinkle, ripple 등)으로 인하여 전사된 그래핀층과 베이스 기판의 계면에 많은 결함준위가 형성되고 이로 인해 그래핀/베이스 기판의 이종접합을 이용한 소자의 거동특성이 열악하게 된다는 문제가 있다.

[0010] 이러한 화학기상증착법에 의한 그래핀층 형성 방법의 문제를 해결하기 위하여 전사 성공률을 높이기 위한 다양한 방법이 개발되고 있다. 본 발명자들도 Ti 박막상에 그래핀을 전사하면, 그래핀의 전사 시 기계적 변형을 최소화하여 그래핀의 우수한 전기적 특성을 유지할 수 있음을 확인하고 이를 특허 제10-1475460호로 등록받은 바 있다.

[0011] 그러나, 보다 근본적인 문제 해결 방법은 전사과정이 필요없는 그래핀층 형성 방법을 개발하는 것이다.

[0012] 이를 위하여서는 먼저 화학기상증착법에 의한 그래핀층 형성에 필요한 금속층의 도입이 베이스 기판의 전기적·광학적 특성에 영향을 미치지 않아야 한다. 그러나 아직까지 이에 대한 연구결과는 보고된 바 없다.

[0013] 베이스 기판의 전기적·광학적 특성에 영향을 미치지 않는다 하더라도 최근 반도체 소자의 베이스 기판으로 각광을 받고 있는 유연성 기판에 그래핀층을 직접 형성하기 위해서는 저온 증착이 가능하여야 한다. Rafik Addou 등은 니켈을 촉매로 하는 경우 550℃ 정도의 저온에서도 화학기상증착법에 의해 그래핀층을 형성할 수 있음을 보고하였으나, 500℃ 이하에서는 니켈층의 표면에 형성되는 카바이드가 그래핀의 성장을 저해한다는 것을 동시에 보고하였다. 폴리이미드는 유연성 소자의 베이스 기판으로서 가장 널리 사용되는 소재로 유리전이온도가 약 300℃ 정도이고, 그 중에서도 kapton 폴리이미드는 400℃ 정도까지 열에 안정하여 비교적 고온 공정에서도 적용가능성을 보여준다. 그러나 그래핀층 형성을 위해, 베이스 기판으로 폴리이미드 계열의 합성수지에 화학기상증착법을 적용하기에는 여전히 공정온도가 높을 뿐 아니라, 가격 역시 비싸 경제성이 낮다. 따라서 열에 강한 유연성 베이스 기판의 개발과 더불어, 가격이 저렴하지만 열에 약하여 유연성 베이스 기판에 적용이 제한되는 폴리에틸렌(PE), 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET), 폴리카보네이트(PC), 폴리에테르 술폰(PES) 등에도 적용이 가능하도록 공정처리 온도를 낮추는 것이 강력히 요구된다.

선행기술문헌

특허문헌

[0014] (특허문헌 0001) 등록특허 제10-1475460호

비특허문헌

[0015] (비특허문헌 0001) Rafik Addou 등, Applied Physics Letters 100, 021601, 2012

발명의 내용

해결하려는 과제

[0016] 본 발명은 상기와 같은 종래기술의 문제점을 해소할 수 있도록, 베이스 기판의 전기적·광학적 특성을 변화시키지 않으면서 그래핀의 성장을 촉진시킬 수 있는 전처리 과정에 의해 별도의 전사과정을 요하지 않고 베이스 기판 상에 직접적으로 결정성이 우수한 고품질의 그래핀층을 대면적으로 형성할 수 있는 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0017] 본 발명의 또 다른 목적은 400℃, 더욱 바람직하게는 300℃ 미만의 저온에서도 결정성이 우수한 그래핀층을 형

성할 수 있는 방법을 제공하는 것이다.

[0018] 또한 본 발명은 상기 방법에 의해 제조된 그래핀층을 포함하는 전기 소자를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0019] 진술한 목적을 달성하기 위한 본 발명은 베이스 기판 상에 스퍼터링에 의해 3~20nm 두께의 Ti층을 증착하는 단계;와 상기 증착된 Ti층 상에 화학기상증착법에 의해 그래핀을 성장시키는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 무전사식 그래핀층의 형성 방법에 관한 것이다.

[0020] 본 발명에서 "베이스 기판"이란 투명전극이나 반도체 소자 등 그래핀층이 형성되어 사용될 기판으로, 종래의 전사과정을 포함하는 그래핀층 형성 방법에서는 최종적으로 그래핀층이 전사되는 기판에 해당한다. 즉, 본 발명에서는 최종적으로 그래핀층이 형성되어져야 하는 기판 상에 그래핀층이 직접적으로 성장되므로 전사과정이 불필요하게 된다. 본 발명에서 베이스 기판은 그 재질이나 형상에 제한을 받지 않으며, 단일층의 기판일 수도 있고, 이미 다른 물질들이 적층되어 있는 기판일 수도 있다. 재질에도 제한이 없으나 유리나 금속산화물, SiO₂, 구조 내 산소를 포함하는 PET(polyethylene terephthalate), PES(polyether sulfone), PC(polycarbonate), polyimide와 같은 합성수지는 Ti과 산소원자 사이의 화학결합에 의해 Ti이 베이스 기판과 강한 결합을 하므로 베이스 기판으로 더욱 바람직하다. 그러나 본 발명에서는 베이스 기판 상에 3~20nm Ti층을 형성하는 것에 의해 베이스 기판의 특성을 변화시키지 않으면서 화학기상증착법에 의해 그래핀을 성장시킬 수 있다는 것이 주요한 특징이므로 반드시 베이스 기판에 산소원자가 포함되어 있어야 하는 것은 아니다.

[0021] 본 발명자들의 등록특허 제10-1475460호에 게시한 바와 같이 Ti은 물리적증기증착(PVD)에 의하더라도 Ti 산화물을 형성하면서 기판 유래의 산소와 화학적으로 결합하여 기판과 강하게 결합한다. 본 발명자들은 기계적으로 박리된 그래핀에 존재하는 산소와 Ti의 결합에 의해 그래핀이 강하게 결합하므로 전사된 그래핀이 강하게 결합할 것이라 기대하고 이를 확인하여 등록특허 제10-1475460호에 기재하였다. 본 발명은 더 나아가 기계적인 결합을 유발하는 전사과정을 생략할 수 있도록, 니켈이나 구리와 같은 촉매 금속이 없이도 Ti으로 표면개질한 베이스 기판 상에 직접 화학기상증착법에 의해 그래핀을 성장시킬 수 있음을 이론적으로 계산하고, 이를 실험에 의해 확인한 것이다.

[0022] 하기 실시예에는 데이터를 기재하지 않았으나, Ti층이 증착된 유리기판의 투과율을 Ti층의 두께에 따라 UV-Vis Spectrophotometer로 측정한 결과, Ti층의 두께가 20nm 이하인 경우에는 유리의 투과율과 거의 동일하였으며 이후 Ti층의 두께가 증가할수록 투과율이 급속히 감소하였다. 면저항 역시 Ti(20nm)/glass의 면저항은 약 $2.3 \times 10^9 \Omega/\square$ 로 유리의 면저항 $2.4 \times 10^9 \Omega/\square$ 와 거의 유사하여 20nm 이하의 Ti층은 기판의 전도도에도 거의 영향을 미치지 않음을 확인할 수 있었다. 따라서 베이스 기판 상에 증착된 Ti층의 두께가 3~20nm인 경우 투과율과 전도도와 같은 베이스 기판 자체의 전기적·광학적 특성에 거의 영향을 미치지 않고 표면 성질만을 개질할 수 있었다. 또한, 베이스 기판이 PET와 같이 투명하고 유연한 재질이라면 그래핀의 전사 후에도 투명성과 함께 유연성을 유지할 수 있어 그 적용범위가 더욱 확대될 수 있다.

[0023] 화학기상증착법에 의한 그래핀의 성장 시 기판의 온도는 150~900℃일 수 있다. 다른 반응조건이 동일하다면 온도가 높을수록 그래핀의 결정성이 향상되므로 900℃ 이상이라 하여도 문제가 되는 것은 아니나, 온도가 높을수록 제조에 소요되는 비용이 증가하므로 900℃ 이하인 것이 바람직하다.

[0024] 특히 본 발명에 의하면, 화학기상증착법에 의한 그래핀의 성장 시 기판의 온도가 150~400℃인 저온에서도 결정성이 우수한 그래핀층을 형성할 수 있다는 특징이 있다. 종래기술에 의하면 니켈이나 구리와 같은 금속 촉매층을 사용한다고 하더라도 화학기상증착법에 의한 400℃ 이하의 온도에서 증착이 가능하게 됨에 따라 400℃ 정도까지 열에 안정하다고 알려진 kapton 폴리이미드를 베이스 기판으로 하여 본 발명의 방법에 의해 그래핀층을 무전사식으로 직접적으로 기판 상에 형성할 수 있다. 더 나아가 본 발명의 방법은 150℃ 이상 300℃ 미만의 온도에서도 고품질의 그래핀층을 형성할 수 있다. kapton 폴리이미드는 유연성 기판 중에서 비교적 열에 강하기 때문에 널리 활용되고 있으나 가격이 비싸고, 폴리에틸렌, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리카보네이트, 폴리에테르 술폰과 같은 고분자 수지는 가격이 저렴하기는 하지만 열에 약하기 때문에 유연성 기판의 제조 공정상 변형이 일어나 사용이 제한되었다. 그러나 본 발명은 150℃의 낮은 온도에서도 그래핀층을 형성하는 것이 가능하였으며, 라만 스펙트럼 상에서 측정된 그래핀의 특성 역시 우수하였다. 150~400℃의 온도에서 우수한 품질의 그

그래핀층을 형성하기 위해서는 화학기상증착법을 이용한 그래핀의 성장 시 작업압력이 10 mTorr 이하인 것이 더욱 바람직하였다.

[0025] 형성되는 그래핀층의 결정성은 작업압력, 반응가스의 조성 및 유속에 의해 추가적으로 조절하는 것이 가능하였다.

[0026] 그래핀 성장을 위한 반응가스로는 탄소원으로 메탄, 에탄, 프로판, 아세틸렌, 메탄올, 에탄올 및 프로판올로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 가스를 사용할 수 있다. 또한 상기 반응가스는 아르곤이나 헬륨과 같은 안정한 가스를 분위기 가스로 함께 공급하며 그래핀을 성장시킬 수도 있으나, 탄소원의 농도를 높이면서 공정압력이 높아지는 것을 방지하기 위해서는 별도의 분위기 가스를 사용하지 않고 탄소원만을 사용하는 것이 바람직하다. 또한 반응 시 산화반응을 방지하기 위하여 수소가스와 탄소가스의 혼합물을 반응가스로 주입하는 것이 더욱 바람직하다.

[0027] 화학기상증착법에 의해 생성된 그래핀에는 C=O, C-OH와 같은 결합이 존재하는 것으로 보고되어 있다. 상기 그래핀 유래의 산소는 Ti과 결합하여 증착된 그래핀의 안정화에 기여할 것으로 기대된다. 베이스 기판 상에 형성된 Ti층이 공기 중의 산소와 결합하여 티타늄 산화물로 존재하는 경우에는 그래핀을 안정화시킬 수 없으므로, 본 발명에서 상기 그래핀의 증착전에 Ti층의 산화 피막을 환원에 의해 제거하는 단계를 추가로 포함하는 것이 바람직하다. 산화 피막의 제거는 가열된 상태에서 Ti에 수소가스를 처리하는 것에 의해 이루어질 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 하기 실시예에서도 Ti을 수소가스로 처리하는 것에 의해 그래핀의 성장 면적이 증가하고, 그래핀의 결정특성이 향상되는 것을 확인할 수 있었다.

[0028] 본 발명의 방법에 의하면 베이스 기판의 투명도나 전도도를 변화시키지 않은 채 Ti 박막을 증착한 후, 기판 상에 그래핀을 직접 성장시키기 때문에 전사과정이 불필요하고 따라서 전사과정에서의 기계적 결함 발생에 대한 우려가 없다. 기판 상에 그래핀의 패턴을 생성하고자 하는 경우에도 티타늄의 증착 또는 그래핀의 증착 시 마스킹을 형성하는 것에 의해 식각과 같은 추가적인 공정이 없어도 용이하게 패턴 형성이 가능하다.

[0029] 본 발명은 또한 상기 방법에 의해 제작되는 것으로, 베이스 기판; 베이스 기판 상에 스퍼터링에 의해 증착된 3~20nm 두께의 Ti층; 및 Ti층 상에 화학기상증착법에 의해 증착된 그래핀층;으로 이루어진 기판을 포함하는 것을 특징으로 하는 전기 소자에 관한 것이다. 상기 기판은 별도의 전사과정 없이 화학기상증착법에 의해 기판 상에 그래핀이 직접 성장된 것으로 기계적 결함이 최소화되고, 전기적 특성이 우수하여 보다 안정적인 전기적 특성을 나타낸다.

[0030] 상기 전기 소자로는 종래 그래핀 접합 소자가 적용되던 모든 소자가 포함됨은 당연하다. 즉, 상기 전기 소자로는 그래핀을 전극으로 이용하는 모든 부품이 해당되며 커패시터, 디스플레이, 유기전계효과 트랜지스터의 전극 재료, 태양전지, LED 등을 예로 들 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.

발명의 효과

[0031] 이상과 같이 본 발명의 그래핀층 형성 방법에 의하면 베이스 기판의 투명도와 전기적 특성을 변화시키지 않고 Ti 박막으로 표면개질하는 것에 의해 기판 상에 그래핀을 직접 성장시킬 수 있으므로 별도의 전사과정이 필요하지 않아 그래핀의 기계적 결함이 최소화되므로 양질의 그래핀 전기 소자를 제조하는 데에 이용될 수 있다.

[0032] 또한, 본 발명의 방법에 의하면 기판의 온도가 400℃이하, 특히 150℃의 저온에서도 결정성이 우수한 그래핀이 성장될 수 있으므로 PET와 같은 고분자 재료의 유연성 기판을 베이스 기판으로 사용하여 그래핀층을 직접적으로 성장시킬 수 있으며, 그래핀의 성장과정에서 그래핀 유래의 산소와 Ti층의 결합, Ti층과 기판 유래의 산소의 결합에 의해 기판과 그래핀이 강하게 결합되어 있어 내구성이 우수하므로 최근 관심을 받고 있는 유연성 전기 소자에 더욱 유용하게 활용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0033] 도 1은 티타늄 표면의 탄소의 흡착위치 분석 시뮬레이션 결과 도면.

- 도 2는 티타늄 표면에서 탄소의 표면확산에 소요되는 활성화 에너지의 시뮬레이션 결과 도면.
- 도 3은 C6고리 형성과 그래핀층 형성에 대한 열역학적 분석 시뮬레이션 결과 도면.
- 도 4는 Ti(0001) 기판 상에 완전한 Ti-C 격자매칭이 이루어져 그래핀이 성장된 시뮬레이션 결과 도면.
- 도 5는 본 발명의 실시예에서 화학기상증착에 사용된 3-zone furnace의 모식도.
- 도 6은 본 발명의 일실시예에 의한 온도에 따른 그래핀의 성장 특성을 보여주는 라만 스펙트럼.
- 도 7은 본 발명의 일실시예에 의한 증착조건에 따른 그래핀의 성장 특성을 보여주는 라만 스펙트럼.
- 도 8은 작업압력에 따른 그래핀의 성장 특성을 보여주는 라만 스펙트럼 및 그래프.
- 도 9는 수소처리 시간에 따른 그래핀의 성장 특성을 보여주는 라만 스펙트럼 및 그래프.
- 도 10은 반응가스 중 수소가스 유입량에 따른 그래핀의 성장 특성을 보여주는 라만 스펙트럼 및 그래프.
- 도 11은 반응가스 중 메탄가스 유입량에 따른 그래핀의 성장 특성을 보여주는 라만 스펙트럼 및 그래프.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0034] 이하 첨부된 실시예를 들어 본 발명을 보다 상세히 설명한다. 그러나 이러한 실시예는 본 발명의 기술적 사상의 내용과 범위를 쉽게 설명하기 위한 예시일 뿐, 이에 의해 본 발명의 기술적 범위가 한정되거나 변경되는 것은 아니다. 또한 이러한 예시에 기초하여 본 발명의 기술적 사상의 범위 안에서 다양한 변형과 변경이 가능함은 당업자에게는 당연할 것이다.
- [0035] [실시예]
- [0036] 실시예 1 : 밀도함수이론 기반 Ti 표면에서의 그래핀 성장 시뮬레이션
- [0037] Ti(0001) 결정구조 표면에서 탄소의 흡착 및 표면확산에 의한 그래핀의 성장을 밀도함수이론(DFT, Density functional theory)에 기반하여 시뮬레이션하였다.
- [0038] 보다 구체적으로는, 프로젝터 보충파(PAW; projector-augmented-wave) 방법[Phys. Rev. B 50, 17953 - 17979 (1994)]이 마련된 VASP(Vienna Ab-initio Simulation Package)에서 시행되는 밀도함수이론에 기초하는 제일원리 방법을 이용하였다[Phys. Rev. B 54, 11169 - 11186 (1996)]. 교환상관성 에너지 함수가 PBE(Perdew-Burke-Ernzerhof) 방법[Phys. Rev. Lett. 77, 3865 - 3868 (1996)]에서 표준 그래디언트 근사(GGA)와 함께 이용되었으며, 운동에너지 컷오프(cutoff)는 400 eV로 하였다. 그래핀과 Ti의 집합에 대한 전자밀도함수이론 계산은 72개의 탄소원자와 5×5 크기로 Ti(0001) 방향으로 배열된 3층의 티타늄층을 이용하여 수행되었으며 산소의 영향을 판단하는 계산의 경우 37개의 산소원자를 단계적으로 티타늄에 흡착시켜 티타늄을 산화시키면서 진행하였다.
- [0039] 1) 티타늄 표면의 탄소원자의 흡착 위치에 대한 시뮬레이션
- [0040] 먼저, 티타늄 표면에 흡착되는 탄소원자의 결합에너지(E_{bind})를 흡착 위치별로 시뮬레이션하고, 그 결과를 도 1에 도시하였다. 도 1에서 회색은 티타늄 원자를, 노란색은 탄소원자를 나타낸다. 결합에너지는 티타늄 표면에 탄소원자가 흡착된 상태의 바닥상태 에너지와 티타늄 표면 및 탄소원자 각각의 바닥상태 에너지의 합의 차이로 나타내어진다. 도 1에 도시된 바와 같이 3개의 티타늄 원자가 삼각형 형태로 모여 있으면서 아래 티타늄층이 있는 FCC 지점에서의 결합에너지가 -8.22eV/C atom으로 FCC 지점이 탄소원자의 흡착에 가장 선호되는 지점임을 확인할 수 있다. 이는 티타늄 표면에 그래핀이 생성될 때 탄소원자들이 티타늄 FCC 지점에 위치할 수 있으며 Ti-C 원자들이 형태적으로 잘 매칭됨을 의미한다.
- [0041] 2) 티타늄 표면에서 탄소의 표면확산에 의한 그래핀 성장에 대한 시뮬레이션
- [0042] DFT 계산에 의해 티타늄 표면에서 탄소의 표면확산을 시뮬레이션하였다. 도 2는 티타늄 표면에서 탄소의 표면확산에 소요되는 활성화 에너지의 계산 결과로, 확산되는 위치에 따라 최소 0.26eV, 최대 0.56eV의 활성화 에너지가 필요함을 나타낸다. 표 1은 0.56eV의 활성화 에너지를 가지고 확산하는 경우, 증착온도에 따른 탄소의 표

면확산 속도를 시뮬레이션 한 결과이다. 표 1에서 300K에서의 탄소의 표면확산 속도는 $3.91 \times 10^2 / \text{sec}$ 임을 나타내며, 이는 탄소의 양이 충분하다면 저온에서도 탄소가 티타늄의 표면을 확산할 수 있음을 의미한다.

표 1

Temp.	300 K	400 K	500 K
Diffusion Rate (회/sec)	3.91×10^2	8.80×10^4	2.27×10^6
이동거리 (/sec)	132 nm	29.7 μm	767 μm
1시간 확산 이동 거리 (/hour)	475.2 μm	106.9 mm	2761.2 mm

[0043]

[0044]

도 3은 DFT 계산을 통한 C6고리 형성과 그래핀층 형성에 대한 열역학적 분석 시뮬레이션 결과를 보여준다. 충분한 양의 탄소가 존재하고 확산에 충분한 시간이 주어진다고 가정할 때, 탄소원자는 티타늄층 표면의 FCC 지점에 흡착된 후 표면확산에 의해 C6고리를 형성한다. C6고리의 형성에너지(E_{form})는 총 -1.66eV 로 형성된 C6고리가 안정한 상태임을 나타낸다. 이후 C6링이 성장의 핵으로 작용하여 그래핀으로 성장해감에 따라 형성에너지가 점차 감소하는 것으로부터, 지속적인 C의 공급과 확산을 통해 대면적 그래핀으로의 성장이 가능함을 확인할 수 있었다. 도 4는 충분한 양의 C와 충분한 시간이 주어졌을 때 Ti(0001) 기판 상에 완전한 Ti-C 격자매칭이 이루어져 그래핀이 성장된 시뮬레이션 결과를 나타낸다.

[0045]

실시예 2 : 티타늄층을 매개로 한 그래핀층의 성장

[0046]

1) 스퍼터링에 의한 Ti의 증착

[0047]

베이스 기판 상에 Ti을 스퍼터링에 의해 증착시켜 기판을 표면 개질하였다. 즉, 베이스 기판으로 $\text{SiO}_2(250\text{nm})/\text{Si}$ 기판 또는 PET(polyethylene terephthalate, 두께 $100\mu\text{m}$) 기판을 세척하고 N_2 gas를 사용하여 표면의 이물질을 제거하였다. 이후 직경 2인치 Ti 금속 타겟(순도 99.99%)을 사용하여 dc sputtering 방법을 이용하여 상온에서 Ti을 증착하였다. 작업압력은 0.13Pa 을 유지하였고, sputtering gas로는 20 sccm(standard cc/min)의 Ar gas를 사용하였으며, Ti 타겟에 dc power 20 W 를 인가하여 1.5 nm/min 의 증착속도로 10 nm의 Ti 박막을 증착하였다.

[0048]

2) 그래핀 성장온도에 따른 그래핀의 특성 평가

[0049]

도 5에 도시된 3-zone furnace를 이용하여 급속-열적 펄스 화학기상증착(T-CVD, thermal chemical vapor deposition)법에 의해 1)에서 제조된 $\text{Ti}(10\text{nm})/\text{SiO}_2(250\text{nm})/\text{Si}$ 기판 상에 그래핀층을 형성하였다. 3-zone furnace는 반응가스가 유입되는 입구측에 가열장치가 있어, 반응가스의 열분해에 의해 C원자가 생성된다. furnace는 초입만 가열이 되기 때문에 입구로부터 멀어질수록 온도가 낮아지므로 기판의 위치에 의해 반응온도를 조절할 수 있다. 예를 들어 Si 기판이나 유리와 같이 열에 강한 기판은 고온 영역 또는 중온 영역에, 고분자 재질의 유연성 기판과 같이 열안정성이 낮은 기판은 저온 영역에 위치시켜 기판 상에 C원자의 증착 시의 반응온도를 조절할 수 있다.

[0050]

Ti층 상에서 그래핀의 성장을 확인하기 위하여, 반응가스로 $\text{CH}_4:\text{H}_2 = 50:50$ sccm을 흘려주었으며, CH_4 가스는 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 승온속도로 공정온도 1000°C 에서 분해시켰다. Ti의 표면산화막을 제거하기 위해 승온시간동안 50 sccm의 H_2 가스를 흘려주었다. 증착압력은 200 mTorr를 유지하였으며 기판의 위치를 조절하는 것에 의해 900, 800, 400 및 150°C 에서 각각 2시간동안 증착하였다.

[0051]

상기 방법에 의해 생성된 기판 상에 그래핀이 성장되었음을 확인하기 위하여 Raman 스펙트럼을 측정하고 그 결과를 도 6에 도시하였다. 도 6에 도시된 바와 같이 저온인 150°C 에서는 그래핀이 성장되지 않았지만 400°C 이

상에서는 G peak와 2D peak가 존재함을 통해 니켈이나 구리 촉매금속 없이 고온에서 Ti층 위에서 그래핀이 성장 가능하다는 것을 확인하였다. 특히 400℃에서도 그래핀이 생성됨을 통하여 저온성장의 가능성을 확인하였다. 약 1581 cm^{-1} 에서 sharp 하게 형성되어 있는 G peak는 Ti층 상에 성장된 그래핀이 우수한 결정성을 가지고 있음을 나타내며, 약 2704 cm^{-1} 에서 shift 없이 sharp하게 형성된 2D peak를 통해 상기 방법에 의해 증착된 C가 Ti층 위에 graphite가 아닌 그래핀으로 성장하였음을 확인할 수 있었다.

[0052] 실시예 3 : 그래핀의 저온성장 및 특성평가

[0053] 유연성 기판과 같이 열안정성이 낮은 고분자 기판에 그래핀을 성장시키기 위해서는 저온에서의 성장이 필수적이다. 이에, 증착 조건에 따른 그래핀의 성장 특성을 평가하여 그래핀의 저온성장 가능성을 확인하였다.

[0054] 투명하고 유연한 PET 기판위에 그래핀을 성장시키기 위해 실시예 2의 1)에 기재된 방법에 따라 제작된 Ti(10 nm)/PET 기판을 사용하여 2)와 동일한 방법으로 열적 화학기상증착(T-CVD, thermal chemical vapor deposition)법으로 그래핀을 제조하였다. CH_4 가스는 5℃/min 승온속도로 공정온도 1100℃ 에서 분해시켰으며, Ti의 표면산화막을 제거하기 위해 승온시간동안 50 sccm의 H_2 가스를 흘려주었다. 반응시간동안 증착온도 150℃, 증착압력 300 mTorr를 유지하였으며, 반응가스의 조성 및 유속을 $\text{CH}_4:\text{H}_2=60:150$, 100:200 또는 200:100 sccm으로 흘려주는 조건에서 각각 그래핀을 성장시켰다.

[0055] 도 7은 상기 방법에 의해 Ti층 위에 증착된 C의 Raman 스펙트럼이다. 도 7로부터 성장온도 150℃, $\text{CH}_4:\text{H}_2=60:150$ 조건에서는 그래핀이 생성되지 않음을 알 수 있다. 그러나 CH_4 의 비율과 유속이 증가함에 따라 $\text{CH}_4:\text{H}_2=100:200$ 조건에서 peak의 shift가 수반되기는 하였으나 G, 2D peak의 생성이 확인되어, 그래핀의 결정성이나 품질이 떨어지기는 하지만 기판 상에 그래핀이 성장하였음을 나타내었다. CH_4 의 비율과 유속을 더 증가시킨 $\text{CH}_4:\text{H}_2=200:100$ 의 조건에서 성장된 그래핀은 ~1582 cm^{-1} 에서 sharp 하게 형성되어 있는 G peak를 통하여 우수한 결정성을 가지고 있음을 확인할 수 있으며, ~2704 cm^{-1} 에서 shift 없이 sharp하게 형성된 2D peak를 통해 저온에서 상기 방법에 의해 열분해된 C가 PET 고분자 기판의 Ti층 위에 graphite가 아닌 그래핀으로 성장하였음을 확인할 수 있었다.

[0056] 이에, 저온에서도 결정성이 우수한 그래핀층을 형성할 수 있도록, 증착조건별로 그래핀의 성장에 미치는 영향을 파악하였다.

[0057] 1) 작업압력에 따른 그래핀의 성장 특성 평가

[0058] 실시예 2의 1)에 기재된 방법에 따라 제작된 Ti(10 nm)/ SiO_2 /Si 기판을 사용하여 2)와 동일한 방법으로 그래핀을 성장시켰다. CH_4 가스는 5℃/min 승온속도로 공정온도 1100℃ 에서 분해시켰으며, Ti의 표면산화막을 제거하기 위해 승온시간 중 750℃에서 240분동안 10 sccm의 H_2 가스를 흘려주었다. 반응시간동안 증착온도는 150℃로 유지하였으며, 반응가스의 조성 및 유속을 $\text{CH}_4:\text{H}_2=1:10$ sccm으로 흘려주며 2시간동안 증착하였다. 작업압력이 각각 5, 10, 50 mTorr인 조건에서 그래핀을 성장시켰다.

[0059] 도 8은 상기 방법에 의해 형성된 그래핀층의 라만 스펙트럼과, 그래핀의 성장 면적 및 라만 스펙트럼 상에 관측된 피크 특성을 보여주는 그래프이다. 도 8에서 작업압력이 낮을수록 그래핀의 성장 면적이 증가할 뿐 아니라, 결정성이 우수한 그래핀층이 형성됨을 알 수 있다.

[0060] 2) Ti층의 전처리 시간에 따른 그래핀의 성장 특성 평가

[0061] Ti의 표면산화막을 제거하기 위한 H_2 가스의 처리 시간을 750℃에서 각각 60, 120, 180 및 240분으로 조절한 것을 제외하고는 상기 1)과 동일한 방법에 의해 그래핀을 성장시켰다. 작업압력은 5 mTorr로 유지하였다.

[0062] 도 9는 수소처리 시간에 따라 형성된 그래핀의 특성을 보여주는 라만 스펙트럼과, 그래핀의 성장 속도 및 라만

스펙트럼 상에 관측된 피크 특성을 보여주는 그래프이다. 도 9에서 수소의 처리시간이 증가함에 따라 그래핀의 성장 면적이 크게 증가함을 알 수 있으며, 수소 처리시간이 짧은 경우에는 라만 스펙트럼의 시그널이 약하지만, 수소 처리시간이 증가함에 따라 시그널의 강도가 증가하여 깨끗한 스펙트럼을 얻을 수 있어 결정성이 증가함을 알 수 있었다.

- [0063] 3) 반응 가스의 조성에 따른 그래핀의 성장 특성 평가
- [0064] (1) 반응가스 중 수소 유입량 증가에 따른 그래핀의 성장 특성 평가

[0065] 반응가스의 조성 및 유속을 $\text{CH}_4:\text{H}_2=1:10, 1:20, 1:30$ 및 $1:40$ sccm으로 조절한 것을 제외하고는 상기 1)과 동일한 방법에 의해 그래핀을 성장시켰다. 작업압력은 10 mTorr로 유지하였다.

[0066] 도 10은 반응가스 중 수소 유입량 증가에 따라 형성된 그래핀의 특성을 보여주는 라만 스펙트럼과, 그래핀의 성장 속도 및 라만 스펙트럼 상에 관측된 피크 특성을 보여주는 그래프이다. 도 10에서 탄소원인 CH_4 의 유입량을 고정시키고, 수소의 유입량만을 증가시킴에 따라 그래핀의 성장속도는 점차 감소하였으며 $\text{CH}_4:\text{H}_2=1:40$ sccm인 경우 그래핀의 성장 면적이 급격히 감소하였다. 생성된 그래핀의 라만 특성 또한 수소의 유입이 증가함에 따라 감소하였으며, $\text{CH}_4:\text{H}_2=1:40$ sccm의 조건에서 형성된 그래핀은 라만 스펙트럼의 시그널이 약해진 것을 확인할 수 있었다.

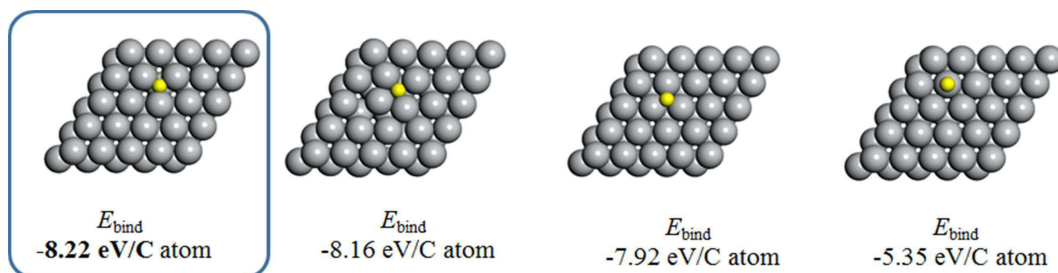
- [0067] (2) 반응가스 중 탄소원 유입량 증가에 따른 그래핀의 성장 특성 평가

[0068] 반응가스의 조성 및 유속을 $\text{CH}_4:\text{H}_2=1:10, 3:10, 5:10$ 및 $10:10$ sccm으로 조절한 것을 제외하고는 상기 1)과 동일한 방법에 의해 그래핀을 성장시켰다. 작업압력은 10 mTorr로 유지하였다.

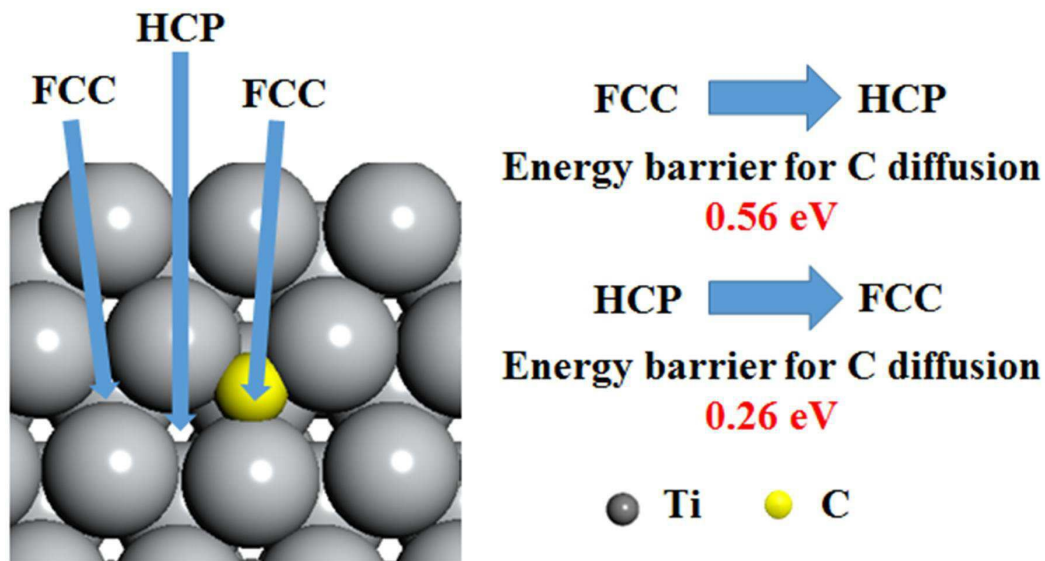
[0069] 도 11은 반응가스 중 탄소원인 메탄가스의 유입량 증가에 따라 형성된 그래핀의 특성을 보여주는 라만 스펙트럼과, 그래핀의 성장 속도 및 라만 스펙트럼 상에 관측된 피크 특성을 보여주는 그래프이다. 도 11에서 CH_4 의 유입량이 증가함에 따라 그래핀의 성장 면적이 크게 감소하고, 형성된 그래핀의 라만특성 또한 급격히 감소하는 것을 확인할 수 있었다.

도면

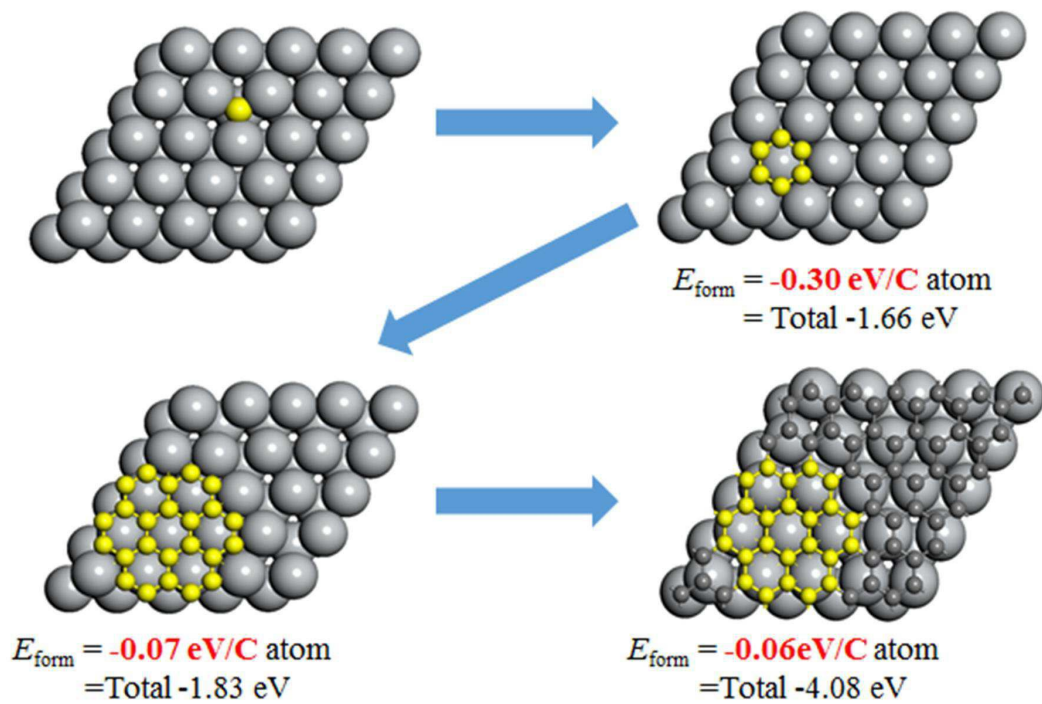
도면1



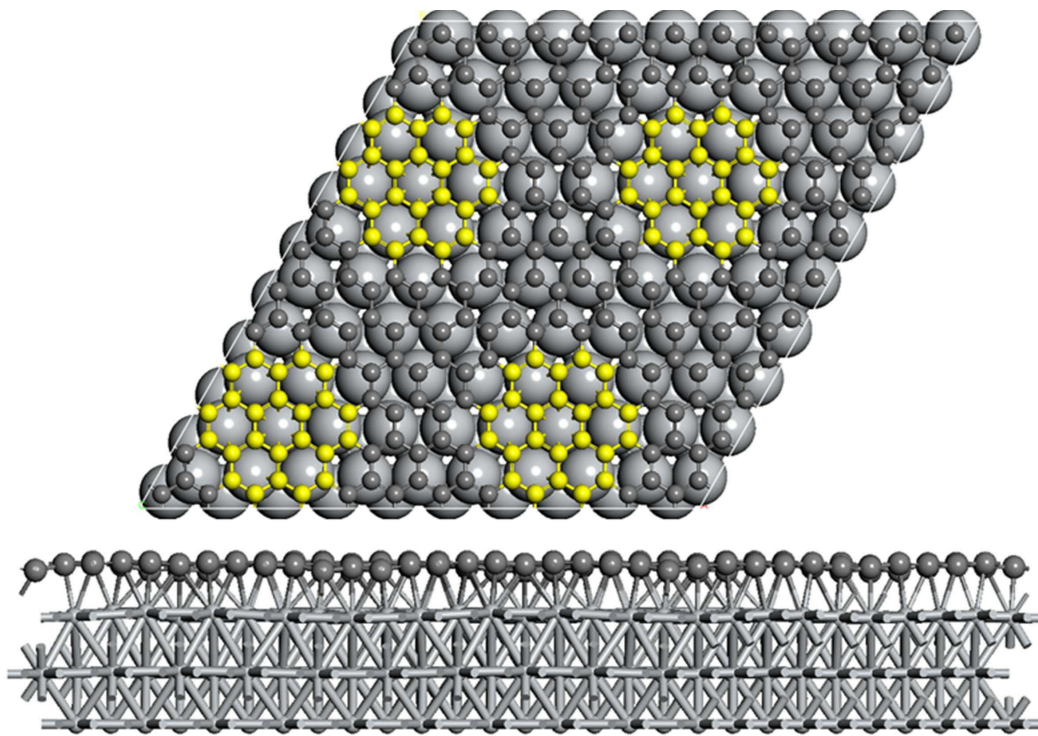
도면2



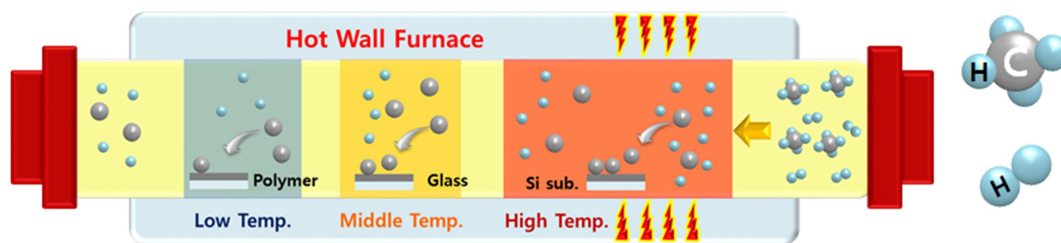
도면3



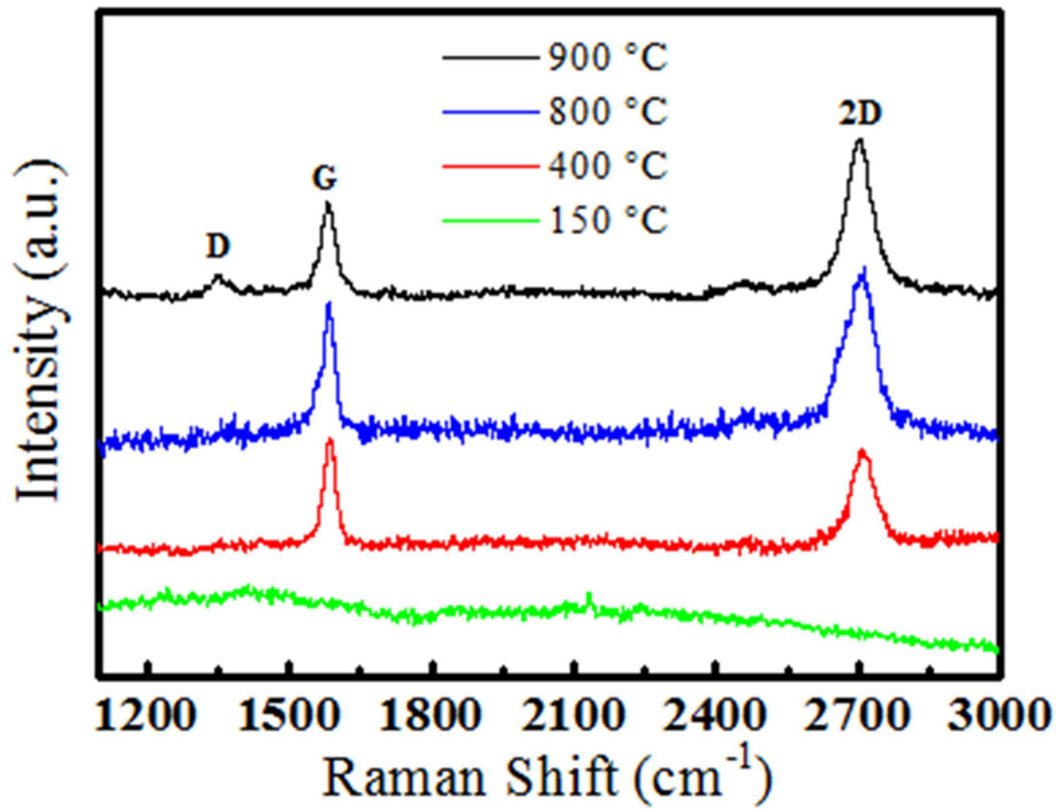
도면4



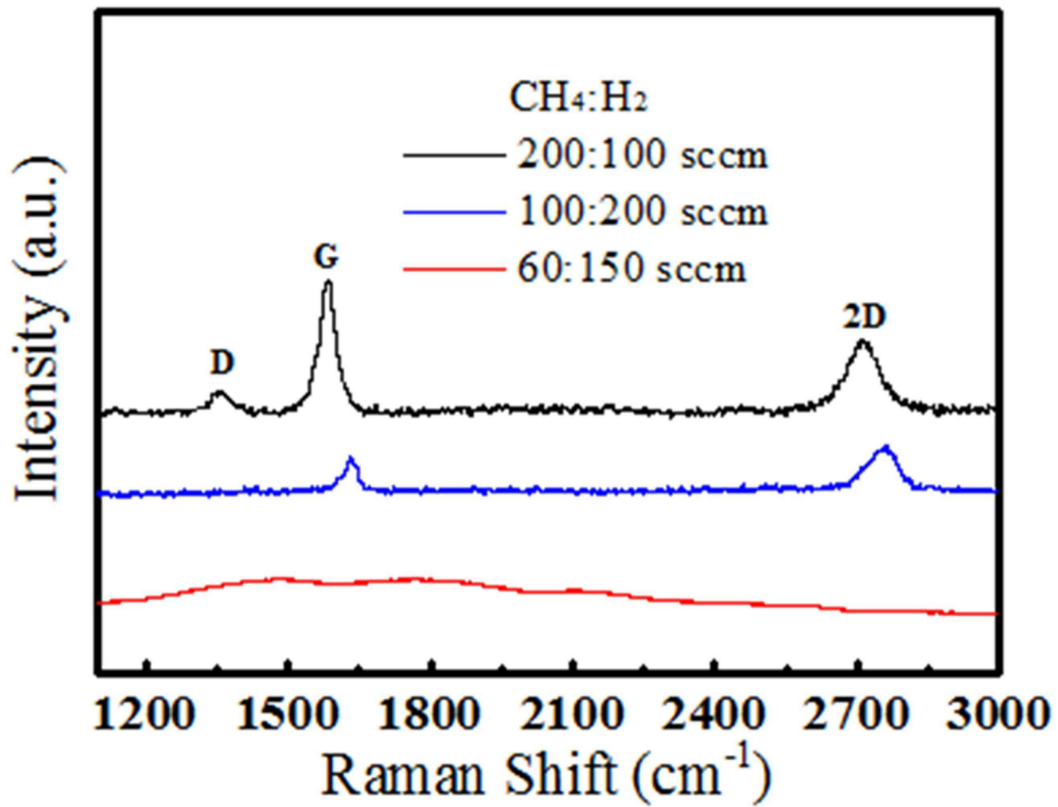
도면5



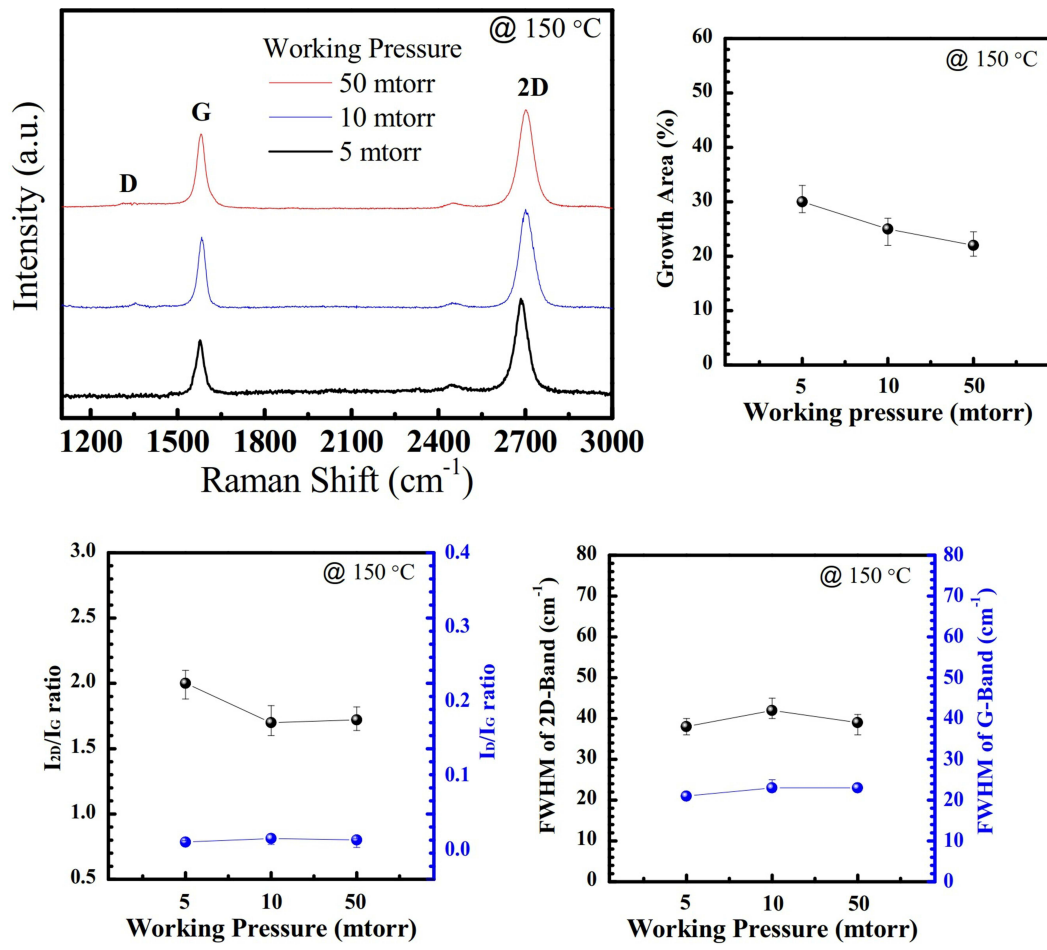
도면6



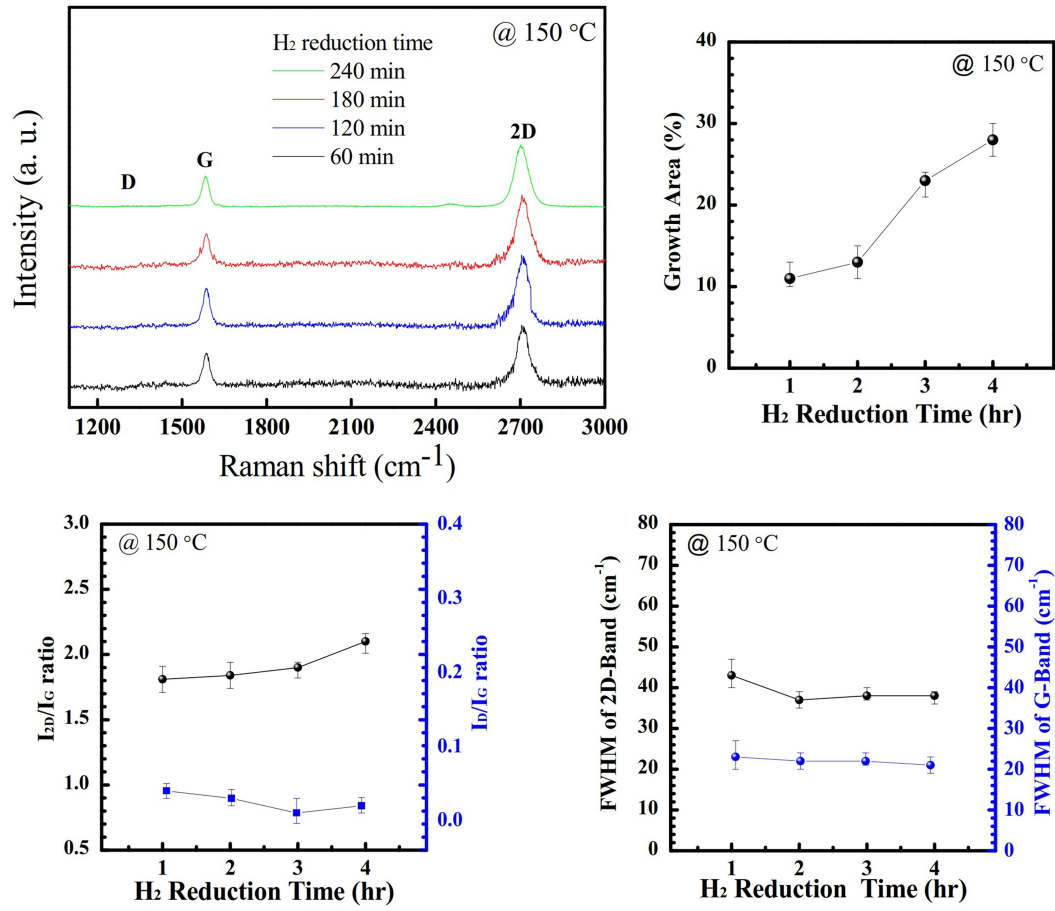
도면7



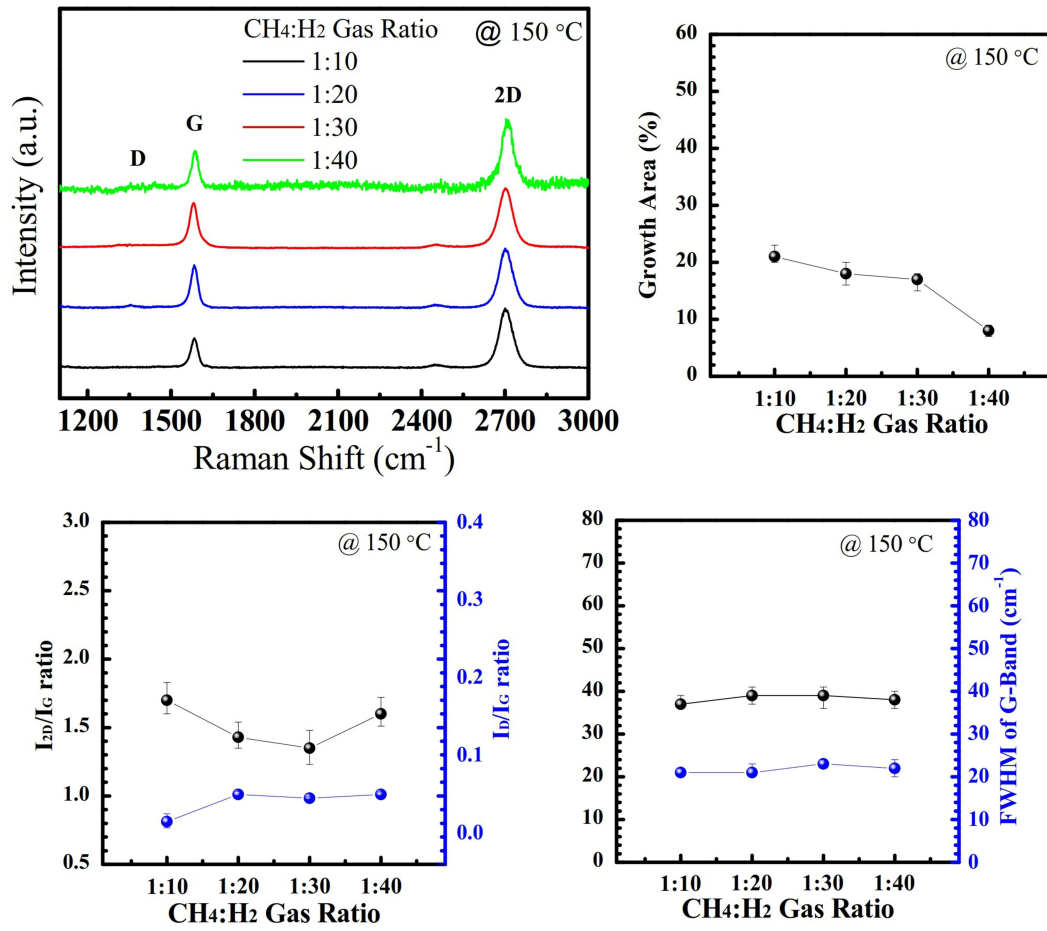
도면8



도면9



도면10



도면11

