



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0075898
(43) 공개일자 2018년07월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 21/02 (2006.01) H01L 21/28 (2006.01)
H01L 29/16 (2006.01) H01L 29/51 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01L 21/0228 (2013.01)
H01L 21/02172 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0179826
(22) 출원일자 2016년12월27일
심사청구일자 2016년12월27일

(71) 출원인
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
이종훈
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
홍효기
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(74) 대리인
특허법인 무한

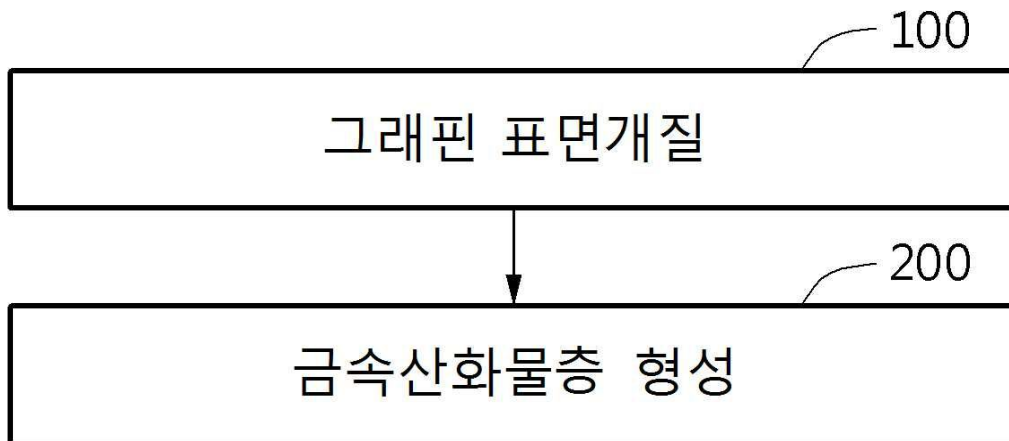
전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 그래핀 상 금속산화물층의 형성방법, 그에 의해 제조된 그래핀 상 금속산화물층 및 그래핀 상 금속산화물층을 포함하는 전자소자

(57) 요약

본 발명은 그래핀 상 금속산화물층, 그의 제조방법 및 그를 포함하는 전자소자에 관한 것으로서, 본 발명의 일 실시예에 따른 그래핀 상 금속산화물층의 제조방법은, 그래핀을 표면개질하는 단계; 및 상기 표면개질된 그래핀 상에 원자층 증착법(atomic layer deposition; ALD)을 이용하여 금속산화물층을 형성하는 단계;를 포함한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01L 21/02205 (2013.01)

H01L 21/28194 (2013.01)

H01L 29/1606 (2013.01)

H01L 29/517 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711036845

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 개인연구지원

연구과제명 이종원소 2차원 재료의 원자수준 실시간 유도결합 연구

기 여 율 1/1

주관기관 울산과학기술원

연구기간 2016.05.01 ~ 2017.04.30

명세서

청구범위

청구항 1

그래핀을 표면개질하는 단계; 및

상기 표면개질된 그래핀 상에 원자층 증착법(atomic layer deposition; ALD)을 이용하여 금속산화물층을 형성하는 단계;

를 포함하는, 그래핀 상 금속산화물층 형성방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 그래핀을 표면개질하는 단계는, UV 처리, 오존 처리 또는 UV/오존 처리를 수행하는 것인, 그래핀 상 금속산화물층 형성방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 그래핀을 표면개질하는 단계는, 10 초 이상 300 초 미만 동안 수행하는 것인, 그래핀 상 금속산화물층 형성방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 표면개질된 그래핀 상에 금속산화물층을 형성하는 단계는,

금속 전구체를 주입하여 상기 표면개질된 그래핀 상에 흡착시키는 단계;

비활성 기체를 주입하여 상기 표면개질된 그래핀에 흡착되지 않은 미반응 금속 전구체와 반응 부산물을 제거하는 단계;

산소 전구체를 주입하여 상기 표면개질된 그래핀에 흡착된 상기 금속 전구체와 반응에 의하여 금속산화물층을 형성하는 단계; 및

비활성 기체를 주입하여 상기 금속 전구체와 반응하지 않은 미반응 산소 전구체와 반응 부산물을 제거하는 단계;

를 포함하는 것인, 그래핀 상 금속산화물층 형성방법.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 금속산화물층을 형성하는 단계는, 5 사이클 이상 200 사이클 미만 반복하는 것인, 그래핀 상 금속산화물층 형성방법.

청구항 6

제4항에 있어서,

상기 금속 전구체는 디에틸 징크(diethyl zinc; DEZ) 또는 디메틸 징크(dimethyl zinc; DMZ)를 포함하고,

상기 산소 전구체는 공기, 물, 오존, 산소, 과산화수소 및 수소로 이루어진 군에서 선택된 적어도 어느 하나를 포함하는 것인, 그래핀 상 금속산화물층 형성방법.

청구항 7

제4항에 있어서,

상기 비활성 기체는, 아르곤, 질소, 헬륨, 네온, 크립톤, 크세논 및 라돈으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 어느 하나를 포함하는 것인, 그래핀 상 금속산화물층 형성방법.

청구항 8

제4항에 있어서,

상기 금속산화물층을 형성하는 단계는, 상기 표면개질된 그래핀의 표면에서 상기 금속 전구체의 금속 및 상기 산소 전구체의 원자-대-원자(atom-by-atom) 측면 성장(lateral growth)으로 형성되는 것인, 그래핀 상 금속산화물층 형성방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 원자층 증착법은, 트레블링 웨이브 리액터 증착법(traveling wave reactor), 리모트 플라즈마 원자층 증착법(remote plasma atomic layer deposition) 및 다이렉트 플라즈마 원자층 증착법(direct plasma atomic layer deposition)로 이루어진 군에서 선택된 적어도 어느 하나를 포함하는 것인, 그래핀 상 금속산화물층 형성방법.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 따른 방법에 의해 형성되고,

친수성으로 표면개질된 그래핀; 및

상기 표면개질된 그래핀 상에 형성된 금속산화물층;

을 포함하는, 그래핀 상 금속산화물층.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 금속산화물층은 ZnO, SnO₂, WO₃, Fe₂O₃, Fe₃O₄, NiO, TiO₂, CuO, In₂O₃, Zn₂SnO₄, Co₃O₄, PdO, LaCoO₃, NiCo₂O₄, Ca₂Mn₃O₈, V₂O₅, Ag₂V₄O₁₁, Ag₂O, MnO₂, InTaO₄, InTaO₄, CaCu₃Ti₄O₁₂, Ag₃PO₄, BaTiO₃, NiTiO₃, SrTiO₃, Sr₂Nb₂O₇ 및 Sr₂Ta₂O₇로 이루어진 군에서 선택된 적어도 어느 하나를 포함하는 것인, 그래핀 상 금속산화물층.

청구항 12

제10항에 있어서,

상기 표면개질된 그래핀 및 상기 금속산화물층은 단일층인 것인, 그래핀 상 금속산화물층.

청구항 13

제10항에 있어서,

상기 그래핀 상 금속산화물층의 밴드 갭(band gap) 에너지는 3.2 eV 내지 4.7 eV의 범위인 것인, 그래핀 상 금속산화물층.

청구항 14

제10항에 있어서,

상기 그래핀 상 금속산화물층의 광 투과율은 95% 이상인 것인, 그래핀 상 금속산화물층.

청구항 15

제10항의 그래핀 상 금속산화물층을 포함하는 전자소자.

청구항 16

제15항에 있어서,

상기 전자소자는, 다이오드(diode), 트랜지스터(transistor), 터널링소자(tunneling device), BJT(binary junction transistor), 배리스터(barristor), FET(field effect transistor), 메모리소자(memory device), 태양전지(solar cell), 광검출기(photodetector), 센서(sensor), 발광소자(light emitting device), 논리소자(logic device), 에너지 저장소자(energy storage device) 및 디스플레이 소자(display device)로 이루어진 군에서 선택된 적어도 어느 하나를 포함하는 것인, 전자소자.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 그래핀 상 금속산화물층의 형성방법, 그에 의해 제조된 그래핀 상 금속산화물층 및 그래핀 상 금속산화물층을 포함하는 전자소자에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 그래핀(graphene)의 구조는 한 꼭지점에 세 개의 결합이 붙는 sp^2 결합 구조에 의해 육각형 형태의 연결이 2차원 방향으로 뻗어나간 모양으로 벌집 모양의 2차원 결정구조를 갖고 있다. 그래핀은 원자 하나 두께의 얇은 막임에도 안정적인 분자 구조를 가지고 있다. 그래핀은 구조적/화학적으로 안정하고, 전기적/물리적으로 우수한 특성을 나타낼 수 있다. 그래핀은, 예를 들어, 실리콘(Si) 보다 100 배 이상 빠른 전하 이동도 ($\sim 2 \times 10^5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$)를 가지고, 구리(Cu)보다 100 배 이상 큰 전류 밀도(약 10^8 A/cm^2)를 갖는다. 또한, 그래핀은 매우 큰 페르미 속도(Fermi velocity)(V_F)를 가질 수 있다. 이러한 그래핀은 기존 소자의 한계를 극복할 수 있는 차세대 소재로 주목 받고 있다. 그래핀의 다양한 장점 때문에, 그래핀을 여러 전자소자에 적용하려는 연구가 진행되고 있다.

[0003] 반도체 산화물 중에서, 산화아연(ZnO)은 그래핀 상의 에피택셜 층의 형태로서 신규한 투명 전자 소자에 사용되어 왔다. 열역학적으로, 육각형의 우르츠광 ZnO는 가장 안정하고 일반적인 형태이다. 산화아연(ZnO)의 우르츠광(wurtzite) 구조는 ZnO이 몇 개의 원자층으로 얇아질 때 형성되는 벌크 사면체 구조 대신에 삼각형 평면 배위

(trigonal planar coordination)에 Zn 및 O 원자가 존재하는 평면 ZnO 단일층으로 변형될 수 있다. 그래핀 상의 ZnO 단일층은 스위칭 전자 장치 및 광활성 소자에 많은 응용 분야를 가질 수 있기 때문에 그래핀 상의 얇은 ZnO 층의 성장이 광범위하게 연구되어 왔다.

[0004] 넓은 밴드 갭과 높은 전하 캐리어 이동도를 결합한 2 차원(2D) 층 상의 나노 물질 상의 금속 산화물 반도체의 헤테로에피택시는 플렉시블 전자 및 광전자 소자를 제조하기 위한 방법이 연구되고 있다. 그래핀 상의 산화아연(ZnO) 반도체의 헤테로에피택셜 성장을 위해 금속-유기 기상 에피택시(metal-organic vapor phase epitaxy) 및 수열 및 전기 화학적 증착을 포함하는 다양한 증착 기술이 사용되어 왔다. 그러나, 그래핀의 우수한 특성에도 불구하고, 그래핀 고유의 소수성 표면으로 그래핀은 금속산화물 증착의 광범위한 적용을 제한하고 있으며, 그래핀의 제로 밴드갭 특성에 의해 실제 광전자소자 응용은 아직 제한적인 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명은 상술한 문제점을 해결하기 위한 것으로, 본 발명의 목적은, 높은 광 투과율, 넓은 밴드 갭 에너지를 가지고, 그래핀 상 금속산화물층의 증착이 용이한 그래핀 상 금속산화물층의 형성방법, 그에 의해 제조된 그래핀 상 금속산화물층 및 그래핀 상 금속산화물층을 포함하는 전자소자를 제공하는 것에 있다.

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

과제의 해결 수단

[0007] 일 실시예에 따르면, 그래핀을 표면개질하는 단계; 및 상기 표면개질된 그래핀 상에 원자층 증착법(atomic layer deposition; ALD)을 이용하여 금속산화물층을 형성하는 단계;를 포함하는, 그래핀 상 금속산화물층의 형성방법을 제공한다.

[0008] 일 측에 따르면, 상기 그래핀을 표면개질하는 단계는, UV 처리, 오존 처리 또는 UV/오존 처리를 수행하는 것일 수 있다.

[0009] 일 측에 따르면, 상기 그래핀을 표면개질하는 단계는, 10 초 이상 300 초 미만 동안 수행하는 것일 수 있다.

[0010] 일 측에 따르면, 상기 표면개질된 그래핀 상에 금속산화물층을 형성하는 단계는, 금속 전구체를 주입하여 상기 표면개질된 그래핀 상에 흡착시키는 단계; 비활성 기체를 주입하여 상기 표면개질된 그래핀에 흡착되지 않은 미반응 금속 전구체와 반응 부산물을 제거하는 단계; 산소 전구체를 주입하여 상기 표면개질된 그래핀에 흡착된 상기 금속 전구체와 반응에 의하여 금속산화물층을 형성하는 단계; 및 비활성 기체를 주입하여 상기 금속 전구체와 반응하지 않은 미반응 산소 전구체와 반응 부산물을 제거하는 단계;를 포함하는 것일 수 있다.

[0011] 일 측에 따르면, 상기 금속산화물층을 형성하는 단계는, 5 사이클 이상 200 사이클 미만 반복하는 것일 수 있다.

[0012] 일 측에 따르면, 상기 금속 전구체는 디에틸 징크(diethyl zinc; DEZ) 또는 디메틸 징크(dimethyl zinc; DMZ)를 포함하고, 상기 산소 전구체는 공기, 물, 오존, 산소, 과산화수소 및 수소로 이루어진 군에서 선택된 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.

[0013] 일 측에 따르면, 상기 비활성 기체는, 아르곤, 질소, 헬륨, 네온, 크립톤, 크세논 및 라돈으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.

[0014] 일 측에 따르면, 상기 금속산화물층을 형성하는 단계는, 상기 표면개질된 그래핀의 표면에서 상기 금속 전구체의 금속 및 상기 산소 전구체의 원자-대-원자(atom-by-atom) 측면 성장(lateral growth)으로 형성되는 것일 수 있다.

[0015] 일 측에 따르면, 상기 원자층 증착법은, 트래블링 웨이브 리액터 증착법(traveling wave reactor), 리모트 플라즈마 원자층 증착법(remote plasma atomic layer deposition) 및 다이렉트 플라즈마 원자층 증착법(direct plasma atomic layer deposition)로 이루어진 군에서 선택된 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.

[0016] 다른 실시예에 따르면, 일 실시예에 따른 방법에 의해 형성되고, 친수성으로 표면개질된 그래핀; 및 상기 표면개질된 그래핀 상에 형성된 금속산화물층;을 포함하는, 그래핀 상 금속산화물층을 제공한다.

[0017] 일 측에 따르면, 상기 금속산화물층은 ZnO, SnO₂, WO₃, Fe₂O₃, Fe₃O₄, NiO, TiO₂, CuO, In₂O₃, Zn₂SnO₄, Co₃O₄, PdO, LaCoO₃, NiCo₂O₄, Ca₂Mn₃O₈, V₂O₅, Ag₂V₄O₁₁, Ag₂O, MnO₂, InTaO₄, InTaO₄, CaCu₃Ti₄O₁₂, Ag₃PO₄, BaTiO₃, NiTiO₃, SrTiO₃, Sr₂Nb₂O₇ 및 Sr₂Ta₂O₇로 이루어진 군에서 선택된 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.

[0018] 일 측에 따르면, 상기 표면개질된 그래핀 및 상기 금속산화물층은 단일층인 것일 수 있다.

[0019] 일 측에 따르면, 상기 그래핀 상 금속산화물층의 밴드 갭(band gap) 에너지는 3.2 eV 내지 4.7 eV의 범위인 것일 수 있다.

[0020] 일 측에 따르면, 상기 그래핀 상 금속산화물층의 광 투과율은 95% 이상인 것일 수 있다.

[0021] 또 다른 실시예에 따르면, 상기의 그래핀 상 금속산화물층을 포함하는 전자소자를 제공한다.

[0022] 일 측에 따르면, 상기 전자소자는, 다이오드(diode), 트랜지스터(transistor), 터널링소자(tunneling device), BJT(binary junction transistor), 배리스터(barristor), FET(field effect transistor), 메모리소자(memory device), 태양전지(solar cell), 광검출기(photodetector), 센서(sensor), 발광소자(light emitting device), 논리소자(logic device), 에너지 저장소자(energy storage device) 및 디스플레이 소자(display device)로 이루어진 군에서 선택된 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.

발명의 효과

[0023] 본 발명의 일 실시예에 따른 그래핀 상 금속산화물층의 형성방법에 의하여 제조된 그래핀 상 금속산화물층은, 표면개질된 그래핀 상에 원자층 증착법에 의해 금속산화물층을 형성함으로써, 양자 구속 효과(quantum confinement effect) 및 그래핀-유사 구조와 높은 광학적 투명성으로 넓은 밴드 갭 갖는다.

[0024] 본 발명의 일 실시예에 따른 그래핀 상 금속산화물층은 플렉시블 전자 및 광전자 소자에 널리 적용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0025] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 그래핀 상 금속산화물층의 형성과정을 나타낸 순서도이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 금속산화물층 형성 단계의 세부 과정을 나타낸 순서도이다.

도 3은 본 발명의 실시예에 따른 그래핀 상의 ZnO 원자층 증착 공정을 나타내는 도면이다.

도 4는 본 발명의 그래핀 상의 주기적 ZnO의 최적화된 (a) 평면도, (b) 측면도이다.

도 5는 본 발명의 그래핀 상의 (a) 육각형, (b) 산소-말단된, (c) 아연-말단된 삼각형 ZnO 나노클러스터의 구조, (d) 3 타입 ZnO 나노클러스터 및 그래핀의 흡착 에너지 vs 방위각 각도를 나타낸다.

도 6은 본 발명의 산소- 및 아연-말단된 지그재그 가장자리 모델 및 암체어 가장자리 모델의 각각 측면 성장 단계의 원자 구성의 평면도이다.

도 7은 본 발명의 (a) 성장 방향에 노멀 및 평행한 각 성장 단계의 원자 구성의 평면도(top view), (b) 산소 말단된 지그재그 가장자리에서 성장 방향에 노멀 및 평행의 ZnO 성장의 형성 에너지이다.

도 8은 본 발명의 SiO₂/Si 기판 상의 UV/오존 처리된 CVD 그래핀의 20 ZnO ALD 사이클 및 200 ZnO ALD 사이클 라만 스펙트럼을 나타낸다.

도 9는 SiO₂/Si 기판 상의 UV/오존 처리된 CVD 그래핀 상의 20 ZnO ALD 사이클 및 200 ZnO ALD 사이클의 X-선 회절(XRD) 패턴을 나타낸다.

도 10은 본 발명의 SiO₂/Si 기판 상의 UV/오존 처리된 그래핀에서 20 ZnO ALD 및 200 ZnO ALD 사이클에 대한 Zn 2p_{3/2}, 2p_{1/2} 및 O1s XPS 스펙트럼을 나타낸다.

도 11은 ZnO 단일층 및 ZnO 다층의 EEL 스펙트럼의 비교를 나타낸다.

도 12는 SiO₂/Si 기판 상의 UV/오존 처리된 그래핀 상에서 20 및 200 ZnO ALD 사이클의 주사 전자 현미경 사진(SEM)을 나타낸다.

도 13은 SiO₂/Si 기판 상에 UV/오존 처리된 그래핀에 ALD 사이클 사용에 의한 20, 100 및 200 ZnO의 TOF-SIMS 원소 맵핑 및 깊이 프로파일 데이터를 나타낸다.

도 14는 본 발명의 순수 그래핀 및 UV/오존 처리된 그래핀 상에서 20 ALD 사이클 후에 성장한 ZnO 단일층을 나타낸 도면이다.

도 15는 본 발명의 전자 빔 조사에 의해 유발된 그래핀 표면 상의 ZnO 단일층의 에피택셜 성장 동안 취해진 시간-경과된 ARTEM 이미지이다.

도 16은 본 발명의 그래핀 단일층 상의 ZnO 단일층의 성장 과정을 나타내는 시간 경과 ARTEM 이미지를 나타낸다 (스케일 바: 2 nm)

도 17은 본 발명의 (a) 그래핀 기판에 10° 방위차 ZnO 단일층의 ARTEM 이미지, (b) 이미지 (a)의 푸리에 변환을 나타낸다 (스케일 바: 1 nm).

도 18은 본 발명의 ARTEM 분석을 통하여 분석된 그래핀 표면과 ZnO 단일층의 헤테로에피택셜 관계를 나타낸다.

도 19는 본 발명의 (a) 30° 회전된 ZnO/그래핀의 원자 모델, (b) 원자 모델 (a)의 푸리에 변환을 통하여 획득된 회절도 패턴, (c) 0° 회전된 ZnO/그래핀의 원자 모델, (d) 원자 모델 (c)의 푸리에 변환을 통하여 획득된 회절도 패턴을 나타낸다.

도 20은 본 발명의 지그재그 가장자리를 따라 ZnO 단일층의 측면 성장을 나타낸다.

도 21은 본 발명의 UV/오존 처리된 그래핀 상의 상이한 ALD 사이클로 증착된 ZnO의 전자 및 광학 특성을 나타낸 도면이다.

도 22는 본 발명의 ALD 방법을 사용하여 그래핀 상에 증착된 ZnO의 광자 $(ah\nu)^2$ 대 광자 에너지(hν)를 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0026] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예들을 상세히 설명한다. 본 발명을 설명함에 있어서, 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명을 생략할 것이다. 또한, 본 명세서에서 사용되는 용어들은 본 발명의 바람직한 실시예를 적절히 표현하기 위해 사용된 용어들로서, 이는 사용자, 운용자의 의도 또는 본 발명이 속하는 분야의 관례 등에 따라 달라질 수 있다. 따라서, 본 용어들에 대한 정의는 본 명세서 전반에 걸친 내용을 토대로 내려져야 할 것이다. 각 도면에 제시된 동일한 참조 부호는 동일한 부재를 나타낸다.
- [0027] 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.
- [0028] 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.
- [0029] 이하, 본 발명의 그래핀 상 금속산화물층의 형성방법, 그에 의해 제조된 그래핀 상 금속산화물층 및 그래핀 상 금속산화물층을 포함하는 전자소자에 대하여 실시예 및 도면을 참조하여 구체적으로 설명하도록 한다. 그러나, 본 발명이 이러한 실시예 및 도면에 제한되는 것은 아니다.
- [0030] 일 실시예에 따르면, 그래핀을 표면개질하는 단계; 및 상기 표면개질된 그래핀 상에 원자층 증착법(atomic layer deposition; ALD)을 이용하여 금속산화물층을 형성하는 단계;를 포함하는, 그래핀 상 금속산화물층의 형성방법을 제공한다.
- [0031] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 그래핀 상 금속산화물층의 형성과정을 나타낸 순서도이다. 도 1을 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 그래핀 상 금속산화물층의 형성과정은 그래핀 표면개질 단계(100) 및 금속산화물층 형성 단계(200)를 포함한다.
- [0032] 일 측에 따르면, 그래핀 표면개질 단계(100)는 그래핀을 표면개질하는 것일 수 있다. 그래핀의 고유 특성인 소수성을 친수성으로 표면개질하는 것일 수 있다.
- [0033] 일 측에 따르면, 우선, 상기 그래핀은, 그래핀 성장을 위한 금속 촉매층에 탄소 소스 및 열을 제공하여 화학 기

상 증착법에 의하여 성장된 것일 수 있다.

- [0034] 일 측에 따르면, 상기 금속 촉매층은, Cu, Ni, Co, Fe, Pt, Au, Al, Cr, Mg, Mn, Rh, Si, Ta, Ti, W, U, V 및 Zr으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다. 상기 금속 촉매층은 박막 형태일 수 있으며, 예를 들어, 1 nm 내지 1,000 nm 두께의 박막인 것일 수 있다.
- [0035] 일 측에 따르면, 상기 금속 촉매층 상에 형성된 그래핀을 투과전자현미경(Transmission electron microscope; TEM) 그리드(grid) 상에 전사하는 것일 수 있다.
- [0036] 일 측에 따르면, 상기 그래핀은, 예를 들어, 단일층 내지 10 층인 것일 수 있다. 바람직하게는, 상기 그래핀은 단일층인 것일 수 있으며, 박편상 또는 시트상의 그래핀인 것일 수 있다. 상기 그래핀은, 직경 또는 크기가, 예를 들어, 10 nm 내지 50 μ m의 범위의 이상인 결정인 것일 수 있다. 상기한 범위에서 표면개질된 그래핀과 금속산화물층이 서로 잘 결합이 될 수 있다.
- [0037] 일 측에 따르면, 상기 그래핀을 표면개질하는 단계는, UV 처리, 오존 처리 또는 UV/오존 처리를 수행하는 것일 수 있다. 일 측에 따르면, 그래핀 상에 직접 산화물 반도체와 같은 고유전 물질을 증착시키는 경우 그래핀에 고유전 물질이 고르게 형성되지 않을 뿐만 아니라 그래핀에 손상을 줄 수도 있다. 이에 반하여, 일 실시예에 따른 그래핀 상 금속산화물층의 제조방법은 그래핀 표면을 UV 처리, 오존 처리 또는 UV/오존 처리로 표면개질함으로써, 그래핀의 표면 상태를 소수성에서 친수성으로 개질하기에 충분한 에너지를 제공하지만, 그래핀 격자를 손상시키지 않을 수 있다. 따라서, 그래핀 격자에 손상을 주지 않고 대면적의 그래핀을 친수성으로 개질할 수 있으며, 그래핀 상에 금속산화물층을 형성할 수 있다.
- [0038] 일 측에 따르면, 상기 그래핀을 표면개질하는 단계는, 10 초 이상 300 초 미만 동안 수행하는 것일 수 있다. 상기 그래핀을 표면개질하는 단계를 10 초 미만 수행하면, 그래핀이 친수성으로 개질되지 않을 수 있고, 300 초 이상인 경우 그래핀 격자에 손상을 줄 수 있다.
- [0039] 일 측에 따르면, 금속산화물층 형성 단계(200)는, 표면개질된 그래핀 상에 원자층 증착법(ALD)을 이용하여 금속산화물층을 형성하는 것일 수 있다.
- [0040] 일 측에 따르면, 상기 표면개질된 그래핀 상에 금속산화물층을 형성하는 단계는, 금속 전구체를 주입하여 상기 표면개질된 그래핀 상에 흡착시키는 단계; 비활성 기체를 주입하여 상기 표면개질된 그래핀에 흡착되지 않은 미반응 금속 전구체와 반응 부산물을 제거하는 단계; 산소 전구체를 주입하여 상기 표면개질된 그래핀에 흡착된 상기 금속 전구체와 반응에 의하여 금속산화물층을 형성하는 단계; 및 비활성 기체를 주입하여 상기 금속 전구체와 반응하지 않은 미반응 산소 전구체와 반응 부산물을 제거하는 단계를 포함하는 것일 수 있다.
- [0041] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 금속산화물층 형성 단계의 세부 과정을 나타낸 순서도이다. 도 2를 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 금속산화물층 형성 단계는 표면개질된 그래핀 상에 금속 전구체 흡착 단계(210), 미반응 금속 전구체와 반응 부산물 제거 단계(220), 금속산화물층 형성 단계(230) 및 미반응 산소 전구체와 반응 부산물 제거 단계(240)를 포함한다.
- [0042] 일 측면에 따르면, 원자층 증착법(ALD)은, 반도체 제조 공정 중 화학적으로 결합하는 단원자층의 현상을 이용한 나노 박막 증착 기술로서, 기판의 표면에서 분자의 흡착과 치환을 번갈아 진행함으로써 원자층 두께의 초미세 층간(layer-by-layer) 증착이 가능하고, 산화물과 금속 박막을 최대한 얇게 증착할 수 있다. 가스의 화학반응으로 형성된 입자들을 웨이퍼 표면에 증착시키는 화학기상증착(CVD)보다 낮은 온도(500℃ 이하)에서 박막을 형성할 수 있어 시스템온칩(SoC) 제조에 적합한 기술이다.
- [0043] 일 측면에 따르면, 원자층 증착법(ALD)은, 크게 트래블링 웨이브 리액터형 증착법(Traveling wave reactor type)과 플라즈마 증진 원자층 증착법(Plasma-enhanced atomic layer deposition)으로 나뉘어질 수 있다. 이중 플라즈마 증진 원자층 증착법은 플라즈마 발생장치에 따라 리모트 플라즈마 원자층 증착법(Remote plasma atomic layer deposition-down stream plasma ALD)과, 다이렉트 플라즈마 원자층 증착법(Direct plasma atomic layer deposition)으로 다시 나뉘어질 수 있다. 본 발명은 원자층 증착법의 종류에 영향을 받지 않으므로, 상기 모든 원자층 증착법을 이용할 수 있다.
- [0044] 일 측면에 따르면, 표면개질된 그래핀을 원자층 증착기의 챔버 내에 배치하는 것을 수 있다.
- [0045] 일 측면에 따르면, 표면개질된 그래핀 상에 금속 전구체 흡착 단계(210)는, 챔버 내에 금속 전구체를 주입하여 상기 표면개질된 그래핀 상에 흡착시키는 것일 수 있다. 상기 금속 전구체는, 본 발명에서의 금속산화물층을 구성하는 물질 중 금속의 소스를 사용하는 것일 수 있다. 이하에서는, 금속산화물층으로서, 예를 들어, ZnO를

형성하기 위한 것으로 설명하기로 한다.

- [0046] 일 측에 따르면, 상기 금속 전구체는, 아연 전구체로서, 디에틸 징크(diethyl zinc; DEZ) 또는 디메틸 징크(dimethyl zinc; DMZ)를 포함하는 것일 수 있다. 아연 전구체를 주입하면, 주입된 아연 전구체가 표면개질된 그래핀의 표면에 흡착될 수 있다.
- [0047] 일 측면에 따르면, 미반응 금속 전구체와 반응 부산물 제거 단계(220)는, 챔버 내에 비활성 기체를 주입하여 상기 표면개질된 그래핀에 흡착되지 않은 잉여 금속 전구체를 제거하는 것일 수 있다.
- [0048] 일 측에 따르면, 상기 비활성 기체는, 아르곤, 질소, 헬륨, 네온, 크립톤, 크세논 및 라돈으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다. 상기 비활성 기체를 주입하여, 아연 전구체 반응물 중 활성화된 그래핀 표면에 흡착되지 않은 아연 전구체 분자들을 제거하는 것일 수 있다.
- [0049] 일 측면에 따르면, 금속산화물층 형성 단계(230)는, 챔버 내에 산소 전구체를 주입하여 상기 표면개질된 그래핀에 흡착된 상기 금속 전구체와 반응에 의하여 금속산화물층을 형성하는 것일 수 있다.
- [0050] 일 측면에 따르면, 상기 산소 전구체는, 공기, 물, 오존, 산소, 과산화수소 및 수소로 이루어진 군에서 선택된 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다. 예를 들어, 챔버 내에 산소 가스를 주입하면서 동시에 RF 파워를 인가하여 산소 플라즈마를 발생시켜 이를 산소 전구체로 사용하는 것일 수 있다. 생성된 산소 플라즈마가 표면개질된 그래핀에 흡착된 아연 전구체와 표면 화학 반응을 일으키면서, ZnO (또는 ZnO 중간체) 박막을 형성하는 것일 수 있다.
- [0051] 일 측에 따르면, 상기 금속산화물층을 형성하는 단계는, 상기 표면개질된 그래핀의 표면에서 상기 금속 전구체의 금속 및 상기 산소 전구체의 원자-대-원자(atom-by-atom) 측면 성장(lateral growth)으로 형성되는 것일 수 있다. 예를 들어, 투과전자현미경의 높은 전자빔을 투과하는 그래핀의 장점을 활용하여 금속산화물층의 초기 성장단계를 관찰하는 과정에서 산화아연 핵들이 초기에 결정구조가 바뀌는 것과 성장 시간에 따라 그래핀과 금속산화물층 사이의 결정방위 관계가 바뀌는 현상을 발견할 수 있다.
- [0052] 일 측면에 따르면, 미반응 산소 전구체와 반응 부산물 제거 단계(240)는, 챔버 내에 비활성 기체를 주입하여 상기 금속 전구체와 반응하지 않은 상기 산소 전구체를 제거하는 것일 수 있다. 상기 비활성 기체는, 예를 들어, 아르곤, 질소, 헬륨, 네온, 크립톤, 크세논 및 라돈으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다. 주입된 비활성 기체에 의해, 아연 전구체와 반응하지 않은 잉여 산소 전구체 및 이를 포함한 휘발성 반응 생성물이 제거되는 것일 수 있다.
- [0053] 일 측에 따르면, 금속산화물층을 형성하는 단계(200)는, 5 사이클 이상 200 사이클 미만 반복하는 것일 수 있다. 표면개질된 그래핀 상에 금속 전구체 흡착 단계(210), 미반응 금속 전구체와 반응 부산물 제거 단계(220), 금속산화물층 형성 단계(230) 및 미반응 산소 전구체와 반응 부산물 제거 단계(240)를 수행하면, 원자층 증착법을 이용한 금속산화물층이 형성되지만, 그래핀 상에 흡착되지 않은 미반응 금속 전구체 또는 박막 내에 산소 결함이 없는 고품위의 금속산화물층을 획득하기 위해서는 상기 단계들을 복수 회 반복 해야 한다. 상기 형성되는 금속산화물층의 두께는 원자층 증착방식(ALD)의 사이클 수에 따라 조절할 수 있다. 상기 원자층 증착 방식에 의한 사이클 수에 따라 형성된 금속산화물층의 두께는 나노미터의 단위로까지 미세하게 조절할 수 있으며, 사이클 수가 증가함에 따라 금속산화물층의 두께는 증가하는 것일 수 있다. 따라서, 상기 사이클 수를 조절하여 형성되는 금속산화물층의 두께를 nm 수준에서 조절할 수 있다.
- [0054] 일 측에 따르면, 금속산화물층의 두께에 따라 전기전도도가 달라질 수 있다. 구체적으로, 원자층 증착방식(ALD)의 사이클 수를 증가시킴으로써 형성된 금속산화물층의 두께가 두꺼워질수록 박막의 금속성이 강해지고, 전하 운반체 밀도가 증가하며, 이에 따라 전기전도도 또한 증가하는 것일 수 있다. 따라서, ZnO 박막의 전기전도도는 금속산화물층의 두께, 나아가 원자층 증착방식(ALD)의 사이클 수에 의해 인위적으로 조절가능한 것일 수 있다.
- [0055] 다른 실시예에 따르면, 일 실시예에 따른 방법에 의해 형성되고, 친수성으로 표면개질된 그래핀; 및 상기 표면개질된 그래핀 상에 형성된 금속산화물층;을 포함하는, 그래핀 상 금속산화물층을 제공한다.
- [0056] 일 측에 따르면, 상기 표면개질된 그래핀 및 상기 금속산화물층은 단일층인 것일 수 있다. 상기 금속산화물층은 원자층 증착법(ALD)에 의해 형성된 것으로서, 단일층의 금속산화물층이 형성되는 것일 수 있다.
- [0057] 일 측에 따르면, 상기 금속산화물층은 ZnO, SnO₂, WO₃, Fe₂O₃, Fe₃O₄, NiO, TiO₂, CuO, In₂O₃, Zn₂SnO₄, Co₃O₄,

PdO, LaCoO₃, NiCo₂O₄, Ca₂Mn₃O₈, V₂O₅, Ag₂V₄O₁₁, Ag₂O, MnO₂, InTaO₄, InTaO₄, CaCu₃Ti₄O₁₂, Ag₃PO₄, BaTiO₃, NiTiO₃, SrTiO₃, Sr₂Nb₂O₇ 및 Sr₂Ta₂O₇로 이루어진 군에서 선택된 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다. 바람직하게는, 상기 금속산화물층은 ZnO인 것일 수 있다.

[0058] 일 측에 따르면, 상기 그래핀 상 금속산화물층의 밴드 갭(band gap) 에너지는 3.2 eV 내지 4.7 eV의 범위인 것일 수 있다.

[0059] 일 측에 따르면, 상기 그래핀 상 금속산화물층의 광 투과율은 95% 이상인 것일 수 있다. 상기 광 투과율을 550 nm 파장에서 측정하는 것일 수 있다. 원자층 증착법(ALD)의 사이클 수가 증가할수록 상기 광 투과율은 저하되는 것일 수 있다. 상기 금속산화물층은 양자 구속 효과(quantum confinement effect), 그래핀-유사(grapheme-like) 구조 및 높은 광 투과율로 넓은 밴드 갭을 가지는 것일 수 있다.

[0060] 또 다른 실시예에 따르면, 상기의 그래핀 상 금속산화물층을 포함하는 전자소자를 제공한다. 본 발명의 일 실시예에 따른 그래핀 상 금속산화물층을 다양한 소자 (전자소자, 광전자 소자)에 여러 가지 목적으로 적용될 수 있다.

[0061] 일 측에 따르면, 상기 전자소자는, 다이오드(diode), 트랜지스터(transistor), 터널링소자(tunneling device), BJT(binary junction transistor), 배리스터(barristor), FET(field effect transistor), 메모리소자(memory device), 태양전지(solar cell), 광검출기(photodetector), 센서(sensor), 발광소자(light emitting device), 논리소자(logic device), 에너지 저장소자(energy storage device) 및 디스플레이 소자(display device)로 이루어진 군에서 선택된 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.

[0062] 일 측에 따르면, 상기 트랜지스터는, 예를 들어, FET(field effect transistor), TFT(thin film transistor), BJT(binary junction transistor), 배리어 트랜지스터(barrier transistor) (즉, barristor) 등 다양한 구조를 가질 수 있다. 상기 센서는, 예를 들어, 광센서나 가스센서 등일 수 있다. 상기 그래핀 상 금속산화물층은 적층형 소자(stackable device), 플렉서블 소자(flexible device) 및 투명 소자(transparent device) 등에 적용될 수 있다. 본 발명의 실시예에 따른 그래핀 상 금속산화물층은 플렉서블(flexible)할 수 있고 투명한 특성을 가질 수 있어, 플렉서블 소자 및 투명 소자에도 유용하게 적용될 수 있다. 또한, 상기 그래핀 상 금속산화물층을 포함하는 전자소자는 다양한 집적회로(integrated circuits)에 적용될 수 있다. 특히, 기초나노 소재, 나노 중간재 형태의 제품화 및 사업화가 현재 주를 이루고 있으므로 응용제품은 나노 입자를 벌크소재나 표면에 첨가함으로써 발현되는 우수한 기계적, 광학적, 전기적 특성을 제품에 부분적으로 적용할 수 있다.

[0063] 이하, 하기 실시예 및 비교예를 참조하여 본 발명을 상세하게 설명하기로 한다. 그러나, 본 발명의 기술적 사항이 그에 의해 제한되거나 한정되는 것은 아니다.

[실시예]

[0065] 그래핀 상의 원자적 두께가 얇은 반도체 산화물은 넓은 밴드 갭, 높은 전하 캐리어 이동도 및 광전자 공학에 널리 적용될 수 있는 광 투명성의 독특한 조합을 가진다. 원자층 증착을 사용하여 그래핀 상의 단일-원자-두께 ZnO 층의 관계 및 헤테로에피택셜 성장 원자 스케일 실시예에 대해 설명한다. 실시예를 통해 그래핀 상의 ZnO 단일층의 표면에서 아연과 산소의 원자-대-원자(atom-by-atom) 성장을 보여준다. 가장 얇은 ZnO 단일층은 양자 구속(quantum confinement) 및 그래핀-유사 구조와 높은 광학적 투명성 때문에 넓은 밴드 갭 (4.0 eV 까지)을 갖는다고 실험적으로 알아냈다. 본 발명의 실시예는 고도로 제어된 에피택셜 성장에 의해 형성된 반도체 산화물의 원자적으로 얇은 2차원 헤테로 구조의 새로운 부류로 이어질 수 있다.

실험방법

[0067] 도 3은 본 발명의 실시예에 따른 그래핀 상의 ZnO 원자층 증착 공정을 나타내는 도면이다. 도 3을 참조하면, 구리 호일 상에 그래핀을 성장시킨 후 TEM 그리드를 통하여 그래핀을 전사하는 것을 나타낸다. 전사된 그래핀은 UV/오존 처리하여 친수성으로 표면개질하고, 친수성으로 표면개질된 그래핀 상에 디에틸징크(DEZ) 및 물을 이용하여 원자층 증착법으로 ZnO를 성장하였다. 하기에서 더 자세히 설명하기로 한다.

그래핀 샘플 준비

[0069] 그래핀은 25 μ m 두께의 구리 호일 (99.8 % Alfa Aesar, 13382) 상에서 CVD로 합성되었다. 먼저, 25 μ m 두께의 구리 호일을 HCl/H₂O (1:10)로 세척하고, 아세톤 및 알코올로 세정하고, 공기 주변에서 건조시켰다. 건조된 구리 호일을 석영 튜브로 삽입하고 10 mTorr에서 2 sccm H₂를 흘려주면서 1,000℃로 가열하였다. 1 시간 동안 어

닐링 한 후, 100 mTorr에서 10 sccm CH₄와 2 sccm H₂의 가스 혼합물은 그래핀을 합성하도록 25 분 동안 도입하였다. 마지막으로, 10 sccm CH₄ 및 2 sccm H₂ 흘려주면서 상온으로 빠르게 냉각시켰다.

[0070] **그래핀 전사**

[0071] 라만 분광법, XPS, 전계 효과 트랜지스터, AFM, SEM 및 광 투과도 측정을 위해 그래핀을 SiO₂ 기판으로 전사하였다. 그래핀은 구리 호일의 양면 상에서 성장시켰다. Ar 플라즈마는 Cu 호일의 후면 상의 그래핀 층을 제거하기 위해 적용되었다. 300 nm SiO₂ 기판 위로 그래핀 필름의 전사는 구리 기판의 습식 에칭으로 수행되었다. 1 분 동안 4,000 rpm의 속도로 Cu 호일 상에 성장된 그래핀 표면 상에 PMMA 용액을 스핀코팅하고 130℃에서 10 분간 베이킹하였다. 그리고 나서, 샘플은 아래에 있는 구리 호일을 에칭하기 위해 소듐퍼설페이트 용액(Na₂S₂O₈, 1 ml 물 중 0.2 g의 농도)으로 위치시키고, 그 다음, 수 차례 탈이온수로 세정하고, 그 후, 300 nm SiO₂ 기판 위에 전사하였다. 공기 건조 후, PMMA는 아세톤으로 용해시키고, 기판 상의 그래핀 필름을 수득하기 위하여 기판을 이소프로필알코올로 세정하였다.

[0072] **그래핀 TEM 그리드 준비**

[0073] 직접 전사(direct transfer)에서, 지지체는 타겟 기판, 특히, TEM 그리드(grid)의 탄소 필름에 의해 제공되었다. TEM 측정을 위해 그래핀은 직접 전사 방법을 사용하여 Quantifoil holey carbon TEM 그리드 (SPI supplies, 300 메쉬, 2 μm 홀 크기)로 전사하였다. 그래핀과 탄소를 타이트하게 부착하기 위해 TEM 그리드는 구리 호일 상의 그래핀의 상부 상에 위치시키고, IPA를 적하하고, 공기 건조시켰다. 마지막으로, 아래에 있는 구리 호일을 에칭하기 위해 샘플은 소듐 퍼설페이트 (Na₂S₂O₈, 물 1 ml 중 0.2 g 농도)로 위치시키고, 그 다음 수 차례 탈이온수로 세정하였다.

[0074] **원자 해상도 TEM 이미징 및 STEM-EELS 스펙트럼**

[0075] 투과 전자 현미경(TEM) 분석은 UNIST에 설치된 수차 보정된 TEM(aberration-corrected TEM), Titan G2 Cube 60-300kV (FEI)를 사용하여 수행되었다. 샘플에 대한 빔 노출을 최소화하기 위해, 이미지는 최소 빔 노출 방식으로 80 kV의 낮은 작동 전압에서 수집했다. STEM HAADF 이미지 및 EELS 스펙트럼은 제로-손실 피크(zero-loss peak)의 반치폭(full-width-at-half-maximum; FWHM)에서 측정된 바와 같이, 1.5 nm의 프로브 크기 및 0.2±0.05 eV의 에너지 해상도를 가진 80 kV에서 모노크로마틱 빔(monochromatic beam)으로 기록되었다.

[0076] **ZnO의 원자층 증착**

[0077] 그래핀 상의 ZnO 성장은 전체 증착 시퀀스에서 10 sccm의 초고순도 Ar (99.999 %) 캐리어 가스로 저진공 조건을 사용하는 자동 원자층 증착 시스템(SVT associate ALD)에서 수행되었다. 디에틸징크(Diethylzinc; DEZ, Sigma Aldrich) 및 탈이온수 (> 18 MΩ)는 각각, 상온 및 30℃ 히터와 써모커플로 둘러싸인 스테인리스 실린더 내에 시드층의 전구체로서 준비되었다. ZnO 단일층 성장의 한 사이클 동안, DEZ 전구체는 0.1 초 (~ 80 mTorr) 동안 성장 챔버 안으로 먼저 주입되었다. 그 다음, 챔버는 잔류물 및 다른 불순물을 제거하기 위해 30 초 동안 Ar 캐리어 가스 (~ 1,000 mTorr)로 퍼지하였다. 그런 다음, 탈이온수를 0.5 초 (~ 100 mTorr) 동안 주입했다. 마지막으로, 챔버는 임의의 남아있는 잔류물을 제거하기 위해 Ar 가스 (~ 1,000 mTorr)로 퍼지했다. 기판 온도는 증착 공정 동안 200℃로 유지되었다. 본 발명의 실시예에 제시된 ZnO 샘플 세트는 10 ALD 사이클, 20 ALD 사이클, 100 ALD 사이클 및 200 ALD 사이클로 성장했다.

[0078] **특성화(Characterization)**

[0079] 라만 스펙트럼은 WiTech 콘포칼 라만 현미경(confocal Raman microscope) (헬륨 네온 레이저 532 nm)으로 획득하였다. X-선 광전자 분광법(X-ray Photoelectron Spectroscopy; XPS) 분석은 K-알파 시스템(Thermo Fisher Instruments Inc.)으로 수행되었다. 접촉각은 Phoenix 300 (SEO Inc.)을 사용하여 측정하였다. X-선 회절(X-ray Diffraction; XRD)은 D8 Advance (Bruker Instruments Inc.)를 사용하여 측정되었다. SEM 이미지는 S-4800 (Hitachi Instruments Inc.)을 사용하여 촬영되었다. UV-Vis-NIR은 Cary 5000 (Agilent Instruments Inc.)을 사용하여 측정되었다. 타임오브 플라이트 2 차 이온 질량 분석법(Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry; TOF-SIMS)은 TOF-SIMS 5 (ION TOF Inc.)을 사용하여 분석되었다. 전기적 특성은 고진공 및 온도 변화를 제어하면서 물리적 특성 측정 시스템 (PPMS, Quantum Design)에서 측정되었다.

[0080] **이미지 시뮬레이션**

- [0081] 실험 조건으로 MacTempasX를 사용하여 AR-TEM Image의 이미지 시뮬레이션을 수행하였다. 도 4는 본 발명의 그래핀 상의 주기적 ZnO의 최적화된 (a) 평면도, (b) 측면도이다. 시뮬레이션된 구조는 Vesta와 Matlab에 의해 DFT 계산 (도 4의 (b))에서 추정된 3.556 Å의 층간 거리로 구성되었다. 밝기 표준화 및 프로파일링은 Matlab에 의해 수행되었다.
- [0082] **DFT 계산**
- [0083] 밀도 함수 이론(Density functional theory; DFT) 계산은 DMol 모듈로 수행되었다. 교환 및 상호 작용 상호 작용은 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 함수 GGA(generalized gradient approximation)로 설명했다. 스핀 분극은 모든 계산에 대해 고려되었다. 코어 처리(core treatment)는 DNP 4.4 기준 세트로 모든 전자 상대론적으로 설정되었다. 형상 최적화를 위한 수렴 기준(convergence criteria)은, 각각, 에너지가 2.0×10^{-5} Ha, 힘이 0.004 Ha/Å, 변위가 0.005 Å이었다. 일관된 자기장 수렴(self-consistent field convergence)은 1.0×10^{-5} Ha보다 작았다. 장거리 분산 보정은 Grimm에 의해 제안된 반경험적(semi-empirical) DFT-D2 방법을 고려하여 수행되었다.
- [0084] **전계 효과 트랜지스터의 측정**
- [0085] 구리 호일 상에서 CVD에 의해 합성된 그래핀 (방법 참조)을 300 nm의 SiO₂ 층으로 커버된 p-도핑된 500 μm Si 기판으로 전사되었다. 소스 및 드레인의 전극 패턴은 폭 200 μm 및 길이 5 μm의 포토리소그래피에 의해 제조되었고, 그 다음, Au은 고진공 ($<10^{-7}$ Torr)에서 열 증착 시스템 내에서 직접 증착시켰다. 제조된 소자를 PPMS에 설치하고, 대기 오염을 가지는 포토리소그래피에서 잔여 도펀트 및 불순물을 제거하기 위해 100°C의 고진공 조건에서 어닐링 했다. 3 시간의 어닐링 후, 게이트 바이어스에 따른 V_d-I_d 특성을 상온에서 측정하고, 3 개의 샘플을 분석하여, 각각, 1346 cm²/Vs, 1648 cm²/Vs 및 1490 cm²/Vs의 이동도를 계산하였다 ($n = 10^{12}$ 에서). UV/오존 처리 효과를 비교하기 위해, 측정된 샘플은 PPMS에서 UV/오존 챔버로 즉시 전사되었고, 그 다음 180 초 동안 UV/오존을 노출 시켰다. 처리된 샘플은 다시 PPMS로 신속하게 옮기고, 처리되지 않은 것과 동일한 조건으로 전계 효과 거동을 측정하였다. UV/오존 처리를 포함한 모든 전사 시간은 공기 중의 도핑 오염을 피하기 위해 4 분 미만이었다. UV/오존 처리된 그래핀 소자는 공기 도핑에 의한 디랙 전압 시프트(Dirac voltage shift)가 거의 없는 1281 cm²/V·s, 1424 cm²/V·s 및 1361 cm²/V·s를 나타내었으며, 순수 그래핀 조건에 비해 약 5%, 14% 및 10% 감소를 나타냈다.
- [0086] **모델 시스템**
- [0087] ZnO 나노클러스터 모델은, 접착 강도에 대한 예지 효과를 조사를 위하여 육각형 나노클러스터 및 산소-말단 및 아연-말단된 삼각형 ZnO 나노클러스터(oxygen-terminated and zinc-terminated triangular ZnO nanoclusters)를 모델링하였다. 180 개 탄소 원자를 가지는 21.25 × 22.13 Å²의 직사각형 그래핀 슈퍼 셀이 사용되었고, 27 개 산소 및 아연 원자가 육각형 ZnO 나노클러스터에 사용되었다. 18 개 산소와 15 개의 아연 원자가 산소-말단된 삼각형 ZnO 나노클러스터에 사용되었다. 도 5는 본 발명의 그래핀 상의 (a) 육각형, (b) 산소-말단된, (c) 아연-말단된 삼각형 ZnO 나노클러스터의 구조, (d) 3 타입 ZnO 나노클러스터 및 그래핀의 흡착 에너지 vs 방위각 각도를 나타낸다. 15 개의 산소 및 18 개의 아연 원자는 아연-말단된 삼각형 ZnO 나노클러스터에 사용되었다 (도 5). ZnO 모델의 측면 성장(lateral growth)을 위해서, 160 개의 탄소 원자를 가지는 21.25 × 19.58 Å의 직사각형 그래핀 슈퍼셀은 ZnO의 지그재그 및 암체어 가장자리(armchair edge)의 격자 부정합을 최소화하기 위한 ZnO 성장 모델에 사용했다. 도 6은 본 발명의 산소- 및 아연-말단된 지그재그 가장자리 모델 및 암체어 가장자리 모델의 각각 측면 성장 단계의 원자 구성의 평면도이다. 모든 초기 시스템은 160 개의 탄소 원자와 12 개의 산소 및 아연 원자를 가지고 있다 (도 6). 성장 방향 모델의 노멀(normal)하고 평행한 ZnO 성장을 위해, 측면 성장 모델과 동일한 크기의 그래핀은 ZnO의 지그재그 격자 부정합을 최소화하기 위해 ZnO 성장 모델을 사용했다.
- [0088] 도 7은 본 발명의 (a) 성장 방향에 노멀 및 평행한 각 성장 단계의 원자 구성의 평면도(top view), (b) 산소 말단된 지그재그 가장자리에서 성장 방향에 노멀 및 평행한 ZnO 성장의 형성 에너지이다. 성장에 노멀하고, 성장 방향에 평행한 초기 시스템은 160 개의 탄소 원자 및 26 개의 산소와 27 개의 아연 원자를 가지고 있다 (도 7). 3×3×1 Monkhorst-Pack k-포인트 그리드의 Brillouin-zone integration이 사용되었다. 모든 성장 모델 시스템은 ZnO와 그래핀 사이의 0° 배향 각으로 구성되었고, 이는 실험 및 시뮬레이션 결과를 기반으로 가장 안정적

인 구성이다. ZnO 평면에 대해 노멀한 20 Å의 진공 공간은 자기 상호작용(self-interactions)을 피하도록 모든 모델 시스템에 사용되었다. 육각형 단위 셀 그래핀의 4×4 슈퍼셀 및 ZnO 단일층의 3×3 슈퍼셀을 갖는 주기적 층(periodic layer) 시스템을 모델링했다. 격자 불일치는 약 0.59%이었다. 형상 최적화는 12×12×1 Monkhorst-Pack k-point grid의 Brillouin-zone integration으로 안정한 상태 (도 4)를 찾기 위해 수행되었다. 그래핀 상의 단일층 ZnO는 벌크 ZnO의 결정 구조인 우르츠광(wurtzite) 구조 대신에 그래핀-유사 구조(graphene-like structure)를 갖는다.

[0089] **라만 분광법, X 선 회절법, XPS, STEM HAADF 이미징, EELS 코어 손실 스펙트럼 및 SEM 측정**

[0090] ZnO 나노 구조는 SiO₂/Si 또는 Al₂O₃ 기판 상에서 잘 성장하였다. 그러나, ZnO 및 SiO₂ 사이의 격자 부정합은 ZnO와 그래핀 사이의 격자 부정합보다 크고, 여기에서 사용된 SiO₂는 많은 결함 사이트를 갖는 비정질이다. 따라서, 이러한 결함 사이트 및 큰 격자 불일치는 ZnO-SiO₂ 계면의 에너지를 불안정하게 만든다. ZnO-SiO₂에 대한 불안정 에너지는 5.35 eV/nm²인 반면에, ZnO-SiO₂에 대한 불안정 에너지는 4.55 eV/nm² 이고, ZnO는 비정질 SiO₂보다 그래핀과의 결합이 안정하다는 것을 보여 주었다. 그러나 ZnO 성장은 그래핀과 관련하여 몇 가지 이슈가 있다. 그래핀은 강한 소수성 물질로, 이는 금속산화물 증착에 대한 적용을 제한하고, 나노 전자기계적 시스템을 오염시킬 수 있다. 소수성에서 친수성으로 그래핀 내의 젖음성 변화를 유도하기 위해 180 초 동안 UV/오존 처리를 수행했다. 그러나 UV/오존 처리는 보통 그래핀에서 격자 손상을 유발할 수 있다. 그래핀 시트의 표면 결함을 최소화하기 위해, UV/오존 처리 시간을 조절했다. UV/오존 처리는 전기적 특성을 위한 그래핀 구조를 현저히 악화시키지 않았다. 도 8은 SiO₂/Si 기판 상의 UV/오존 처리된 그래핀 상에서 20 ZnO ALD 사이클 및 200 ZnO ALD 사이클의 라만 스펙트럼을 나타낸다. 그래핀 상의 200 사이클 ZnO의 라만 스펙트럼에서 분명한 ZnO 피크는 각각, 1131 cm⁻¹ 및 1526 cm⁻¹ 근처에서 관찰되었다.

[0091] 20 사이클 ZnO 및 200 사이클 ZnO 사이의 I_D/I_G에서 무시할 수 있는 차이가 분명하게 관찰되었다. 도 9는 SiO₂/Si 기판 상의 UV/오존 처리된 CVD 그래핀 상의 20 ZnO ALD 사이클 및 200 ZnO ALD 사이클의 X-선 회절(XRD) 패턴을 나타낸다. UV/오존 처리된 그래핀 샘플 상에서 200 사이클 ALD 성장된 ZnO에 대한 X-선 회절 패턴은 [1010], [0002] 및 [1011] 리플렉션이 나타났다. 도 10은 SiO₂/Si 기판 상의 UV/오존 처리된 그래핀에서 20 ZnO ALD 및 200 ZnO ALD 사이클에 대한 Zn 2p_{3/2}, 2p_{1/2} 및 O1s XPS 스펙트럼을 나타낸다. 결합 에너지는 C1s 피크 (284.6eV)를 취하여 보정하였다. 도 11은 ZnO 단일층 및 ZnO 다층의 EEL 스펙트럼의 비교를 나타낸다. 도 11의 (a)는 그래핀 상의 ZnO의 원자 해상도 TEM 이미지를 나타낸다. 그리고 나서, STEM 모드로 전환하여 HAADF 이미지와 동시에 EEL 스펙트럼을 신속하게 획득했다. STEM HAADF 이미지는 ZnO 단일층, 다층 및 그래핀의 콘트라스트 차이를 나타낸다. 해당 산소 K-가장자리 및 아연 L-가장자리 스펙트럼은 도 11의 (c), 도 11의 (d)에 나타났다. 도 11의 (c)의 삽도는 그래핀 상의 ZnO 단일층으로부터 탄소 K-가장자리에 대한 시그널을 나타낸다.

[0092] 도 12는 SiO₂/Si 기판 상의 UV/오존 처리된 그래핀 상에서 20 및 200 ZnO ALD 사이클의 주사 전자 현미경 사진(SEM)을 나타낸다. 200 사이클의 SEM 이미지에서 그래핀 상의 ZnO는 균일하고 고품질 성장 박막을 명확하게 보여준다. ALD 기술은 대면적의 그래핀 상에 균일하고 고품질의 박막을 성장시킬 수 있다.

[0093] **TOF-SIMS 측정에 의한 그래핀 상에 증착된 ZnO의 조성 분석**

[0094] ZnO 단일층의 조성 분석은 TOF-SIMS (Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry)를 사용하였다. 도 13은 SiO₂/Si 기판 상에 UV/오존 처리된 그래핀에 ALD 사이클 사용에 의한 20, 100 및 200 ZnO의 TOF-SIMS 원소 맵핑 및 깊이 프로파일 데이터를 나타낸다. TOF-SIMS 맵핑은 300 μm × 300 μm의 영역에서 분석되었다 (도 13의 (a) 내지 도 13의 (c)). 이러한 TOF-SIMS 맵핑 결과는 ZnO 성장 영역에 대해 노란색을 나타낸다. 그래핀 상의 ZnO 커버리지는 ALD 사이클이 증가함에 따라 향상되었다 (도 13의 (a) 내지 도 13의 (c)). TOF-SIMS 깊이 프로파일은 70 μm x 70 μm의 영역에서 분석되었다 (도 13의 (d) 내지 도 13의 (f)). 20사이클 ZnO 단일층 나노 클러스터의 깊이 프로파일 스펙트럼은 몇 초 후에 Cs 이온이 에칭되는 즉시 사라진다 (도 13의 (d)). ZnO의 100 사이클의 경우에, 그래핀 기판 상에서 균일한 성장을 보였다 (도 13의 (e)). 도 13의 (f)는 200 사이클의 ZnO 박막을 나타낸다. ALD 기술은 대면적의 그래핀 기판 상에 균일하고 고품질의 박막을 성장시킬 수 있다.

[0095] 해당 이미지 시뮬레이션 및 1-원칙 계산(first-principles calculations)과 함께 원자 해상도 전송 전자 현미경

(atomic resolution transmission electron microscopy; ARTEM)을 사용하여 그래핀 상의 ZnO 단일층의 에피택셜 성장에 대한 실험적 증거를 제공하였다. 또한, 원자 규모에서 그래핀 상의 ZnO 단일층의 지그재그 가장자리에서 아연과 산소의 원자 단위 성장을 실시예를 통해 입증하였다. 또한, 직접적인 관찰(direct observation) 및 헤테로 구조의 에너지 계산에 의해 이러한 ZnO 단일층의 헤테로에피택셜 성장 및 방위차 각도(misorientation angles)를 확인했다. 또한, 원자층 증착(ALD)에 의해 성장된 에피택셜 ZnO 단일층의 2 nm 내지 3 nm 양자점(quantum dots; QD)의 존재를 입증하였다. 기존의 벌크 ZnO와는 달리, ZnO 양자점은 양자 구속 효과(quantum confinement effect) 때문에 광학 소자 및 전자 소자와 같은 나노 크기 소자에 잠재적인 응용을 가진다. 그래핀 상의 ZnO 단일층의 구조적 및 광학적 특성은 양자점의 구속(confinement)으로부터 발생하는 양자 현상을 이용하기 위해 연구하였다.

[0096] 특히, ZnO 단일층은 그래핀의 본질적인 전자적 특성, 높은 캐리어 이동도 및 광전송을 보존할 수 있다. 그래핀 상의 초박막 2D 산화물 반도체는 광전자 소자에서 잠재적인 응용 분야를 가지고 있으며, 2D 헤테로구조의 새로운 부류는 이 증착기술을 통해 생길 수 있다. 그래핀은 반도체 산화물의 에피택셜 성장을 제한하는 강한 소수성 물질이어서 다양한 광전자 응용을 방해하였다. 이전에, O₂ 플라즈마, O₃ 처리, UV 조사, 표면 화학적 도핑 및 전기장을 포함한 몇 가지 방법을 사용하여 그래핀 표면의 표면 특성을 소수성에서 친수성으로 개질하려고 했다. 본 발명의 실시예에서는, 그래핀의 표면 상태를 개질하기에 충분한 에너지를 제공하지만 그래핀을 손상시키지 않기 때문에 UV/오존 처리를 선택하였고, 이것은 대면적에 균일하게 적용할 수 있는 간단한 방법이다.

[0097] 도 14는 본 발명의 순수 그래핀 및 UV/오존 처리된 그래핀 상에서 20 ALD 사이클 후에 성장한 ZnO 단일층을 나타낸 도면이다. 도 14의 (a)는 순수 그래핀 표면 상에 20 ALD 사이클 후에 증착된 ZnO를 나타낸 도면이다. 파란색은 결정화된 ZnO 단일층을 나타낸다. 도 14의 (a)의 삽도는 결정화된 ZnO가 거의 없기 때문에 대부분 그래핀의 스팟 패턴(spot patterns)을 나타낸다. 도 14의 (b) UV/오존 처리된 친수성 그래핀 표면 상에서는 20 ALD 사이클 후에 에피택셜 성장된 ZnO 결정의 더 큰 크기를 나타낸다. 도 14의 (b)의 삽도에 도시된 회절 패턴은 결정질 ZnO와 그래핀의 혼합된 스팟 패턴을 표시하였다. 결정성 ZnO 단일층은 분명히 볼 수 있고, UV/오존 처리된 그래핀 상에서 ZnO 커버리지는 보다 훨씬 크다. 0°의 방위차 각도(misorientation angle)가 가장 공통적이다. 그래핀에 대한 UV/오존 처리의 효과를 조사하기 위해 그래핀에 대한 라만 스펙트럼을 UV/오존 처리 시간(0 초 내지 600 초)에 따라 획득하였다(도 14의 (c)). UV/오존 처리의 180 초 후, 순수 그래핀 밴드는 그대로 유지되었다. 그러나, 300 초 처리 후 강한 D(1345 cm⁻¹) 및 D'(1618 cm⁻¹) 밴드가 스펙트럼에서 관찰되어 격자 결함이 형성되었음을 암시하였다. 이 결과는 과도한 UV/오존 처리로 인해 그래핀 격자가 손상된다는 것을 나타낸다. X-선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy; XPS) 결과는 UV/오존 처리 시간을 기초로 sp² C-C 결합과 관련된 C 1s 피크를 나타내었다(도 14의 (d)). XPS 스펙트럼은 UV/오존 처리 시간이 증가함에 따라 sp² C-C 결합의 높이 및 폭 넓어짐(broadening)이 점진적으로 감소하는 것을 보여준다. 이러한 거동은 UV/오존 처리에 의해 유도된 p-형 도핑에 기인한 것으로 간주된다.

[0098] 라만 분광법 및 XPS의 결과는 과도한 UV/오존 처리가 중요한 결정 격자 손상 및 그래핀 도핑을 유도하는 것을 나타낸다. 전기적 특성에 대한 UV/오존 처리의 효과는 전계 효과 트랜지스터(field-effect transistor; FET) 측정을 통해 조사된다. 전계 효과 트랜지스터 소자는 SiO₂/Si 기판 상의 Au 전극들 사이에 그래핀 채널(폭 = 200 μm, 길이 = 5 μm)을 갖도록 제조되었다. 3 개의 순수 그래핀 FET의 이동도는 1346 cm²/V·s, 1648 cm²/V·s 및 1490 cm²/V·s이고, 디랙 전압(Dirac voltage) 변화가 크지 않은 UV/오존 처리 후 각각 1281 cm²/V·s, 1424 cm²/V·s 및 1361 cm²/V·s로 변경되었다. 따라서, 이동도는 단지 약 10% 정도만 감소하므로 UV/오존 처리가 그래핀 구조를 심각하게 저하시키지 않음을 알 수 있다(도 14의 (e), 도 14의 (f)). 도 14의 (e)의 삽도는 주변 환경에서 광학 접촉각 측정기로 측정한 180 초 UV/오존 처리 후의 그래핀에 대한 물의 접촉각 변화를 나타낸다. 접촉각은 UV/오존 처리된 그래핀의 경우 87°에서 67°로 감소하여 강화된 친수성을 나타낸다. 그러므로, 180 초가 그래핀 기판 상의 ZnO 증착을 위한 최적의 UV/오존 처리 시간임을 알게 되었다. 이러한 조건 하에서, 격자 표면은 격자 손상에 의해 열화된 전기적 특성 없이 친수성을 나타냈다.

[0099] 모노머의 확산은 그래핀 플랫폼 표면 상에서의 물질 전달의 기본 형태이다. 기술적 목적을 위해, 매끄러운 층을 생성하도록 층상(layer-by-layer) 또는 Frank-van der Merwe 성장을 달성하는 것이 종종 바람직하였다. 열역학적 평형 조건 하에서, 성장 모드는 표면 에너지에 의해 결정된다. ZnO 단일층의 표면 에너지가 그래핀 표면의 표면 에너지보다 낮으면 ZnO의 에피택셜 성장은 플랫폼 그래핀 표면을 완전히 습윤시킨다. 반대의 경우, 증착

된 물질은 Vollmer-Weber 성장 모드에 따라 3 차원 섬을 형성하였다. 도 15는 본 발명의 전자 빔 조사에 의해 유발된 그래핀 표면 상의 ZnO 단일층의 에피택셜 성장 동안 취해진 시간-경과된 ARTEM 이미지이다. 먼저, ZnO 단량체가 그래핀의 플랫 표면 위에 흡착된다 (도 15의 (a)). 그런 다음, 확산 및 탈착된 종은 초기 성장 단계에서 핵생성된(nucleated) 섬에 부착될 수 있다 (도 15의 (b)). 다음 단계는 불안정한 클러스터가 탈착되는 클러스터의 형성이다 (도 15의 (c)). 그 다음, 주기적인 원자 배열을 나타내는 ZnO 클러스터가 형성된다. 에피택셜 성장된 ZnO 결정의 직경은 2 nm이다 (도 15의 (d)). 특히, ZnO의 측면 성장에서, c-축 방향으로 가장 높은 성장 속도가 관찰되며, 큰 파셋(facets)은 보통 $\{10\bar{1}0\}$ 및 $\{11\bar{2}0\}$ 이고, 이것은 ZnO의 $[10\bar{1}0]$ 또는 $[11\bar{2}0]$ 방향이 그래핀의 $[10\bar{1}0]$ 의 방향과 그래핀의 일치할 때 활동적으로 유리하기 때문이다. ZnO 단일층은 (0001) 극성 표면을 가지며, 이는 원자적으로 플랫하고 안정하다. 유착 단계(coalescence stage) (도 16) 중에는, ZnO 결정 및 그래핀 표면의 상대적 배향에 뚜렷한 차이가 있다. ZnO 단일층은 시간-경과된 이미지에서 보여지는 것과 같이 파셋 가장자리 전개를 가진다. 또한, 이것은 c-축을 따라 그래핀-유사 구조를 가지고, ZnO 원자는 $\{10\bar{1}0\}$ 파셋 위로 흡착된다. 이것은 ZnO 단일층의 일부 결정이 초기 성장 단계에서 10° 회전된 비에피택셜(nonepitaxial) 성장을 한다는 것을 보여준다 (도 17).

[0100] ZnO는 땀글링 결합 밀도(dangling bond density)가 최소화되도록 그래핀 기판에 대해 30° 까지 결정학적으로 방위차(misorientation)를 가진다. 0° 및 30°의 방위차 각도(misorientation angle)는 ZnO 단일층과 그래핀 사이의 헤테로 에피택셜 관계에 의해 설명될 수 있다. ZnO의 $[10\bar{1}0]$ 또는 $[11\bar{2}0]$ 결정학적 방향이 그래핀의 $[10\bar{1}0]$ 방향과 일치할 때 효과적 유리하다. 도 18은 본 발명의 ARTEM 분석을 통해 밝혀진 바와 같이, 그래핀 표면과 ZnO 단일층의 헤테로에피택셜 관계를 나타낸다. 도 18의 (a)는 그래핀 상에서 30° 방위차 ZnO 단일층의 원자 해상도 이미지를 나타낸다. 오른쪽 위 모서리의 삽도는 이미지의 푸리에 변환을 나타낸다. ARTEM 분석에 따르면, 30° 회전된 ZnO/그래핀의 원자 모델은 도 19의 (a)와 같이 시뮬레이션된다. 상응하는 시뮬레이션 회절도(diffraction pattern) (보충 도 19의 (a))는 ARTEM 이미지의 회절도와 잘 일치한다 (도 19의 (a)). 그래핀 상에서 0° 및 30° 까지 방위차를 가지는 ZnO 단일층은 초기 성장 단계동안 나타나고, 결국 ZnO 결정이 더 많이 성장함에 따라 0°로 방위차를 가진다.

[0101] 도 18의 (b)는 0°로 방위차 그래핀 상의 ZnO 층의 ARTEM 이미지를 나타낸다. 도 18의 (b)는 격자 부정합에 기인한 약 2.0 nm의 주기성을 가지는 단위 삼각형 모아레 패턴(unit triangular Moire' pattern)을 명확하게 보여준다. ZnO ($a \approx 3.3 \text{ \AA}$, $c \approx 5.2 \text{ \AA}$) 및 그래핀 ($a \approx 2.46 \text{ \AA}$)에 대한 결정된 격자상수는 그래핀-유사 ZnO 및 그래핀의 보고된 격자상수와 잘 일치한다. 이 결과는 원자 모델 및 회절도와 잘 일치한다 (각각, 도 19의 (c) 및 도 19의 (d) 참조). 실험을 통해 관찰된 특정 방위차 각도를 나타내기 위해, 각 방위차 각도의 안정성은 다음 [식 1]과 같이 접착 에너지(E_{ad})를 계산하여 평가된다.

[0102] [식 1]

$$E_{ad} = (E_{total} - (E_{ZnO} + E_G))/N$$

[0103]

[0104] 여기서 E_{total} , E_{ZnO} 및 E_G 는 각각 그래핀 상의 ZnO 나노클러스터, 독립형(freestanding) ZnO 나노클러스터 및 독립형 그래핀의 에너지를 나타내고, N은 ZnO 나노클러스터의 Zn 및 O 원자의 총 수이다. ZnO 나노클러스터 (도 5 및 상기 모델 시스템 참조)의 서로 다른 가장자리의 밀도 함수 이론(DFT) 계산 (상기 DFT 계산 참조)을 기초로, 방위차 각도 0° 및 30°는 ZnO 및 그래핀의 가장자리 원자 사이의 강한 반데르발스(van der Waals) 상호작용 때문에 그래핀 상의 ZnO 단일층에 대해 보다 안정하다. 도 18의 (c)는 산소-말단된 삼각형 ZnO 나노클러스터 및 그래핀 사이에 관찰된 방위차 각도 및 히스토그램을 나타낸다. 실험적 방위차 각도의 계수는 컴퓨터를 사용한(computational) 접착 에너지와 잘 일치하였다.

[0105] 도 18의 (d)는 도 18의 (a)의 가공되지 않은(raw) ARTEM 이미지를 도시하고, 도 18의 (e)는 그래핀 상의 ZnO 단일층의 이미지 시뮬레이션 결과를 도시한다. 두 이미지 모두 ZnO 격자의 진공 영역에 작은 밝은 스팟이 있음을 주목할 필요가 있다. 콘트라스트는 ZnO 단일층 및 그래핀 표면 사이의 거리에 의해 생성된 출구 파(exit waves)의 건설적인 간섭(constructive interferences)으로부터 나온다. 또한, 현미경의 이미징 조건에서 실험 이미지 및 시뮬레이션 이미지의 정규화된 강도 프로파일의 변화를 비교하였다. 도 18의 (d) 및 도 18의 (e)의

두 강도 프로파일의 유사성은 이러한 이미지에서 ZnO 단일층의 동일한 원자 구조를 확인하였다.

[0106] 그래핀 단일층 상의 ZnO 단일층은 우르즈광 구조보다는 그래핀-유사 구조를 띤다. ZnO 단일층 나노클러스터는 대부분 그래핀 상의 0°의 방위각 각도를 가지는 지그재그 가장자리 구조를 갖는다. 여기서, 인시추(in situ) 관찰은 원자 수준에서 그래핀 상의 ZnO 단일층의 지그재그 가장자리에서 아연과 산소의 원자-대-원자(atom-by-atom) 측면 성장을 증명한다. 스냅 사진의 시리즈를 나타내는 도 20의 (a)는 그래핀 기판 상에 흡착된 ZnO 원자의 시간 경과 이미지를 나타낸다. 가장자리에서의 측면 성장을 이해하기 위해, 성장 경로를 나타낼 수 있는 형성 에너지는 DFT 계산을 통해 추정한다. 형성 에너지 E_f 는 다음 [식 2]와 같이 정의된다.

[0107] [식 2]

$$E_f = (E_{total} - E_G - N_{Zn}E_{Zn} - N_OE_O)/(N_{Zn} + N_O)$$

[0108] 여기서, E_{total} 및 E_G 는 그래핀 상의 ZnO 단일층 및 독립형 그래핀의 에너지를 나타낸다; E_{Zn} 및 E_O 는 진공 상태에서 아연과 산소 원자의 에너지이고, N_{Zn} 및 N_O 는 각각 전체 시스템에서 아연 및 산소 원자의 수이다. 측면 성장 모델 시스템 (도 22)을 기반으로, 그래핀 상의 ZnO 단일층의 상대적 형성 에너지는 도 20의 (b)와 같이 추정된다. 첫 번째 불안정한 흡착원자(adatom) 흡수 후에, 형성 에너지는 감소하는 경향이 있다. 산소-말단된 및 아연-말단된 지그재그 가장자리의 경우, 형성 에너지는 성장 단계가 증가함에 따라 점차적으로 감소한다. 특히, 큰 형성 에너지 강하(drop)는 육각형 구조가 흡착원자(adatom) 흡수에 의해 형성될 때 ZnO 가장자리를 안정화시킴으로써 발생한다. 압축어 가장자리의 경우, 형성 에너지는 성장 단계가 증가함에 따라 변동하였다. 흡착원자(adatom)들은 전체 육각형 구조를 형성하면, 형성 에너지가 감소하지만, 그들이 덩굴링 원자가 되면 형성 에너지가 증가한다. 결과적으로, ZnO의 측면 성장은 압축어 가장자리 위로 지그재그 가장자리에 대해 활동적으로 유리하다. 또한, 평행 성장은 순수 가장자리에서 연속적으로 불안정한 흡착원자(adatom) 흡수때문에 측면 성장보다 덜 선호된다 (도 23).

[0110] 도 20의 (c) 및 도 20의 (e)는 최종 단계 7에서의 도 20의 (a)의 가공되지 않은(raw) ARTEM 이미지를 및 이미징 조건에서 해당 시뮬레이션 이미지를 각각 나타낸다. ZnO 흡착원자(adatoms)는 산소-말단된 지그재그 가장자리 위에 흡착된다. 왜냐하면 이 가장자리는 Zn 금속 가장자리보다 안정하기 때문이다 (도 20의 (b)). 도 20의 (d)는 Zn, O 및 C 원자가 구별될 수 있는 도 20의 (c)의 가공되지 않은 ARTEM 이미지에서의 강도 프로파일을 나타낸다. Zn 원자는 실제 이미지에서 $\pm 1.5\%$ 편차를 가지는 0 원자보다 4.5% 더 높은 강도를 나타내기 때문이다. 이 결과는 원자 규모에서 그래핀 상의 헤테로에피택시 성장으로서 ZnO의 측면 성장을 나타낸다. 관찰된 ZnO 단일층은 그래핀-유사 구조와 결정학적으로 동일하다. 첫째로, 지그재그 가장자리에서 ZnO 흡착원자는 활성적으로 유리하고, 산소-말단된 가장자리는 Zn-말단된 가장자리보다 안정적이다 (도 20). 둘째, 성장 방향에 따른 ZnO 흡착원자는 성장 방향에 평행한 것보다 활성적으로 더 안정하다 (도 23).

[0111] 벌크 ZnO는 상온에서 3.37 eV의 밴드 갭을 갖는다. 그러나, 2 nm 내지 4 nm 이하의 직경을 가지는 ZnO 단일층 나노클러스터 (도 21의 (f) 및 도 21의 (g))는 강한 양자 제한 효과 및 그래핀-유사 결정 구조 때문에 밴드 갭이 증가했다. 따라서, ZnO 단일층 나노클러스터의 밴드 갭에서의 급격한 변화가 예상된다. 본 발명의 실시예에서는 ZnO 나노클러스터의 밴드 갭을 실험적으로 측정하고, 그래핀 상에 성장한 ZnO 단일층 양자점의 밴드 갭에서의 변화를 확인하였다.

[0112] 도 21의 (a)는 상이한 ALD 사이클을 가지는 그래핀 상에 성장된 ZnO에 대한 주사 투과 전자 현미경(scanning transmission electron microscopy; STEM) 모드에서의 전자 에너지 손실 분광법(electron energy loss spectroscopy; EELS)으로 밴드 갭 측정을 나타낸다. 도 21의 (a)는 제로 손실 피크를 뺀 후에 획득한 EELS 스펙트럼을 나타낸다. 밴드 갭은 파워 법칙(power law)을 사용하여 이러한 스펙트럼으로부터 추정된다. 결과는 더 작은 ZnO 나노클러스터에 대해 더 높은 밴드 갭 에너지를 나타낸다. 예를 들어, 10 ALD 사이클로 성장한 ZnO 샘플은 4.0 eV의 밴드 갭을 나타내는 반면에, 200 ALD 사이클로 성장한 ZnO 샘플은 3.25 eV의 밴드 갭을 나타내며, 이는 벌크 ZnO 값에 가깝다. ALD 사이클을 갖는 밴드 가장자리에서 관찰된 점진적인 스펙트럼 시프트는 예상된 양자 구속 효과에 기인할 수 있다.

[0113] 또한, 상이한 실험 방법으로 밴드 갭 에너지의 변화를 측정하였다. 도 22는 본 발명의 UV-vis-NIR 분광 광도계에서 얻은 광 전송 스펙트럼을 나타낸다. 이 스펙트럼은 상이한 ALD 사이클에 대한 광자 에너지(h ν)의 함수로서 (a h ν)²의 플롯을 제공할 수 있다. 여기서 a는 다음 [식 3]과 같이 정의된 ZnO의 흡수 계수(absorption

coefficient)이다.

[식 3]

$$\alpha = \left(\frac{1}{\Delta d} \right) \ln \left(\frac{T_1}{T_2} \right)$$

여기서, $\Delta d (= d_2 - d_1)$ 는 두 개의 ZnO 필름들 사이의 두께 차이이고, T_1 및 T_2 는 두 필름들의 투과율이다. $d_1 = 0$ (그리고 $T_1 = 1$)이라면, ZnO 필름의 흡수 계수를 획득할 수 있다. 스펙트럼의 급격한 상승 부분에 대한 선형적 적합은 광학 밴드 갭에 대한 값을 제공한다. 유사한 방법들은 다양한 복합 필름들의 밴드 갭을 측정하기 위해 사용되었다. 10 ALD 사이클, 20 ALD 사이클 및 200 ALD 사이클 동안 ZnO 밴드 갭은 이러한 방식으로 결정된다 (도 22의 (a) 내지 도 22의 (c)). 실제로, 획득된 밴드 갭은 도 21의 STEM-EELS 스펙트럼에서 측정된 밴드 갭에 매우 가깝다. 이것은 그래핀 상의 ZnO 단일층 나노클러스터의 양자 구속 효과 때문에 밴드 갭의 중요한 변화를 다시 확인한다. 가변(tunable) 밴드 갭을 가지는 2D 물질 상의 ZnO 단일층 양자점은 다양한 광자 소자 및 전자 소자 응용을 위한 유망한 템플릿이 될 수 있다.

도 21의 (b)는 그래핀 상의 상이한 ALD 사이클로 증착된 ZnO의 광 투과율 데이터이다. 10 ALD 사이클 및 20 ALD 사이클로 그래핀 상에서 성장한 ZnO 막은 550 nm에서 각각, $T = 97.1\%$ 및 96.8% 의 플랫 광학 투과율을 가지며, 거의 투명하였다. 그러나, 200 사이클로 성장된 ZnO 막은 투과율의 실질적인 감소를 나타낸다 (550 nm에서 $T = 87.7\%$). 광학 투과율의 저하는 ALD 사이클의 수에 비례하여 매우 비선형적이다. 왜냐하면 TEM 이미지에서 관찰되는 ZnO 나노클러스터의 형성은 ALD 사이클 수가 증가함에 따라 ZnO 증착 영역의 비선형 확장을 초래하기 때문이다. ZnO 나노클러스터의 형태학적 발달 및 그래핀과의 에피택셜 관계는 명시야상 TEM(bright-field TEM)과 원자 해상도 TEM을 사용하여 특성화된다. 도 21의 (c) 내지 도 21의 (e)는 10 ALD 사이클, 20 ALD 사이클 및 200 ALD 사이클을 사용하여 180 초 동안 UV/오존 처리 후 그래핀 상에 성장한 ZnO 나노클러스터의 명시야상 TEM 이미지를 나타낸다. 이 TEM 이미지는 ZnO 단일층에 대해 주황색을 표시하고, 그래핀 기판에 대해 노란색으로 나타낸다. 그래핀 상의 ZnO 커버리지는 ALD 사이클 횟수에 따라 크게 증가하였다 (도 21의 (c) 내지 (e)). 도 24의 (e)에 도시된 바와 같이, 200 ZnO ALD 사이클로 증착된 ZnO 단일층은 대면적의 그래핀 기판 상에 매우 균일하고 고품질의 박막을 나타낸다. UV/오존 처리된 그래핀 상의 20 ZnO ALD, 200 ZnO ALD 사이클의 조성 변화를 확인하기 위해 라만 분광법, X-선 회절 및 X-선 광전자 분광법(XPS)을 수행 하였다. 그래핀 상의 200 사이클 ZnO의 라만 스펙트럼에서 1131 cm^{-1} 및 1526 cm^{-1} 부근에 분명한 ZnO 피크가 관찰되었다 (도 8 참조). UV/오존 처리된 그래핀 샘플 상의 200 사이클 ALD 성장된 ZnO에 대한 X-선 회절 패턴은 ZnO의 $[10\bar{1}0]$, $[0002]$ 및 $[10\bar{1}1]$ 리플렉션을 나타냈다. XPS는 또한 SiO_2/Si 기판 상의 UV/오존 처리된 그래핀 상에서 20 ZnO ALD 사이클 및 200 ZnO ALD 사이클에 대해서도 수행되었다 (도 10). 스펙트럼에서 1022 eV의 피크는 Zn-O 결합에 해당한다 (도 10의 (a)). 또한, 530.8 eV에서 산소 1s 스펙트럼은 ZnO 박막의 Zn-O 결합에서 O^{2-} 이온을 나타낸다 (도 10의 (b)). 532.1 eV에 위치된 다른 피크들은 ZnO의 아연에 결합된 산소 원자에 해당한다. STEM HAADF 이미징 및 EELS 분석을 수행하였다. EELS는 그래핀 상의 ZnO 단일층의 O K-가장자리 및 Zn L-가장자리의 존재에 의해 Zn 및 O의 존재를 확인했다 (도 11). 게다가, ZnO 단일층의 조성 분석은 TOF-SIMS(time-of-flight secondary ion mass spectrometry)를 사용하여 수행되었다. TOF-SIMS 맵은 노란색의 ZnO 성장 영역을 나타낸다. 그래핀 상의 ZnO 커버리지는 ALD 사이클이 증가함에 따라 커졌다 (도 13의 (a) 내지 도 13의 (c)). 도 24의 (f) 내지 도 24의 (h)는 10 ALD 사이클, 20 ALD 사이클 및 200 ALD 사이클로 그래핀 상에 성장한 ZnO 나노클러스터의 ARTEM 이미지를 나타낸다.

도 21의 (f)에 도시된 바와 같이, 10 ALD 사이클을 가지는 ZnO는 직경이 1 nm 내지 2 nm 인 나노클러스터를 형성하기 시작한다. 도 21의 (f)의 삽도의 회절 패턴은 결정성 ZnO의 불충분한 양이기 때문에 대부분 그래핀의 스팟 패턴을 나타낸다. 도 21의 (g)는 ZnO 단일층 클러스터가 직경 2 nm 내지 3 nm 크기로 점진적으로 커지는 것을 나타낸다. 200 ALD 사이클 후에, 그래핀의 전체 영역 위로 융합(coalescence)이 이루어지고, ZnO 나노클러스터가 더 큰 결정(grains)으로 합쳐져 결정입계(grain boundaries)가 형성된다 (도 21의 (h)). 도 21의 (h)의 삽도의 회절 패턴은 나노 크기의 다결정 ZnO 및 그래핀의 혼합된 스팟 패턴을 나타낸다.

요약하면, 그래핀 상의 ZnO 단일층의 형성을 입증하였고, 그것은 단일층 그래핀 상의 반도체 산화물의 가장 얇

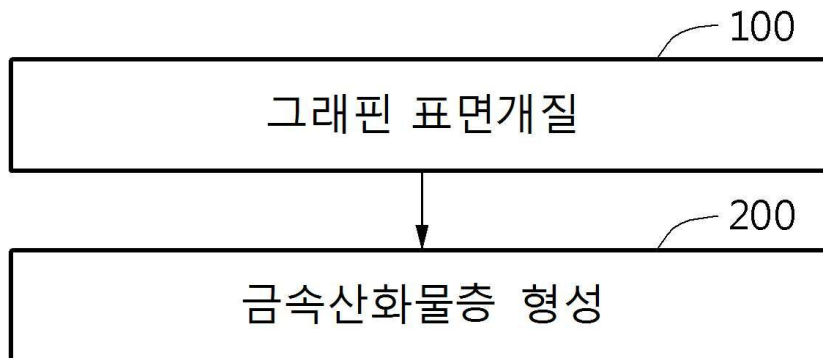
은 헤테로에피택셜 층이다. 최적화된 UV/오존 처리는 격자 손상 때문에 전기적 특성을 저하 없이 그래핀 기판의 친수성을 향상시키고, ZnO의 에피택셜 성장을 가능하게 하였다. ARTEM 연구를 통해, 그래핀 상의 ZnO 단일층이 원자 규모에서 직접적으로 관찰되고, 헤테로구조가 이미지 시뮬레이션을 통해 확인된다. 가장 주목할만한 것은, 원자 규모에서 그래핀 상의 ZnO 단일층의 표면에서 아연과 산소의 인시추 원자-대-원자(atom-by-atom) 성장을 명확하게 나타낸 것이다. ARTEM 관찰 및 계산은 모두 산소-말단된 지그재그 가장자리가 아연-말단된 지그재그 및 암체어 가장자리보다 안정하다는 것을 확인하였다.

[0120] 두 개의 주요 방위차 각도 (0° 및 30°)가 그래핀 상의 ZnO 단일층의 에피택셜 성장과 관련이 있고, 0° 의 방위차 각도는 ZnO 단일층 성장에 따라 더 현저하다는 것을 확인하였다. 또한, 그래핀 상의 단일층 ZnO가 양자 제한 효과 및 결정 구조 때문에, 다른 ZnO 나노구조와 다른 4.0 eV까지의 넓은 밴드 갭을 갖는 것을 실험적으로 확인하였다. 그래핀 상의 가장 얇은 2D 산화물 반도체의 헤테로에피택셜 스택은 높은 광학 투명성 및 유연성과 관련된 미래의 광전자 장치 응용 분야에 대한 가능성을 제공한다. 본 발명은 증착 경로를 통하여 고도로 제어된 에피택셜 성장에 의해 형성된 반도체 산화물을 포함하는 새로운 부류의 2D 헤테로구조로 이어질 수 있다.

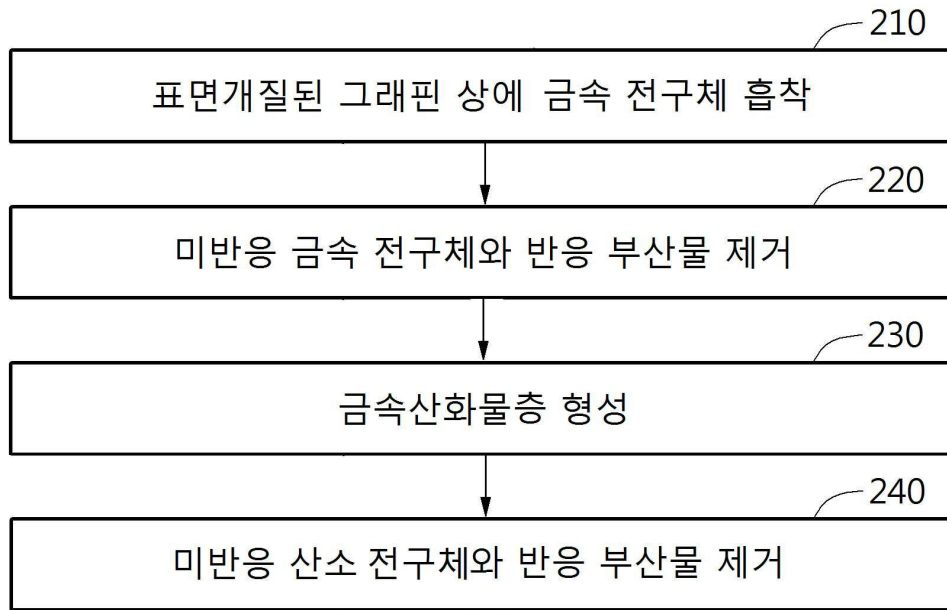
[0121] 이상과 같이 본 발명은 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다. 그러므로, 본 발명의 범위는 설명된 실시예에 제한되어 정해져서는 아니 되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등한 것들에 의해 정해져야 한다.

도면

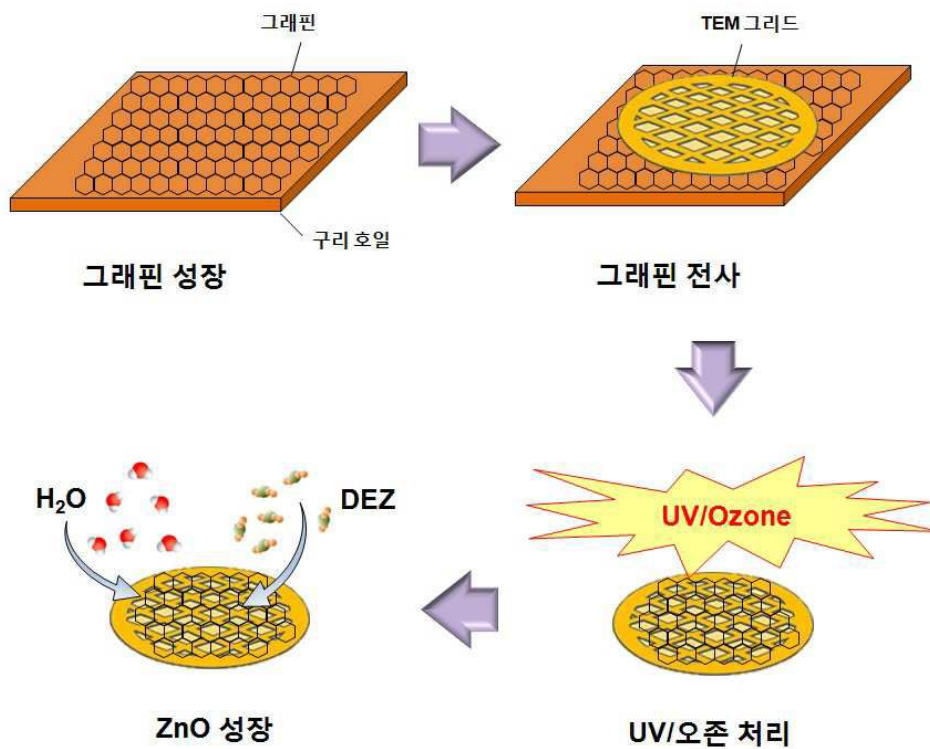
도면1



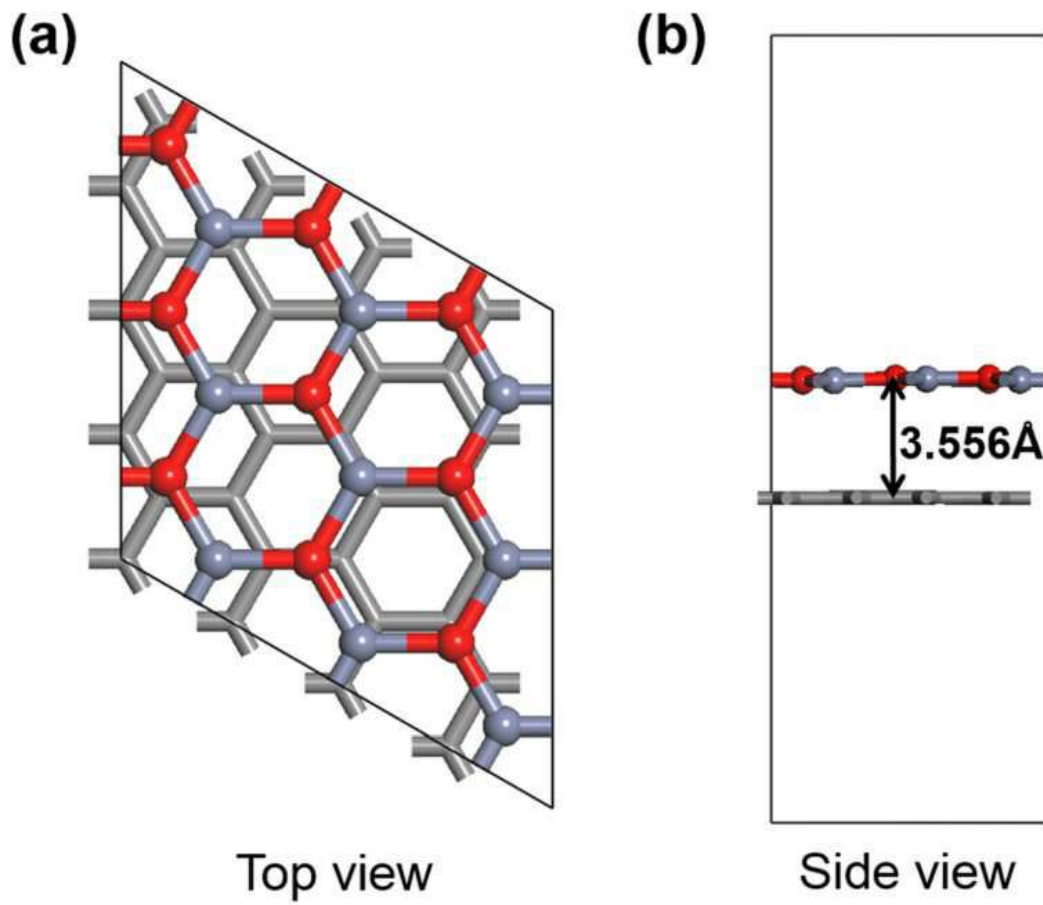
도면2



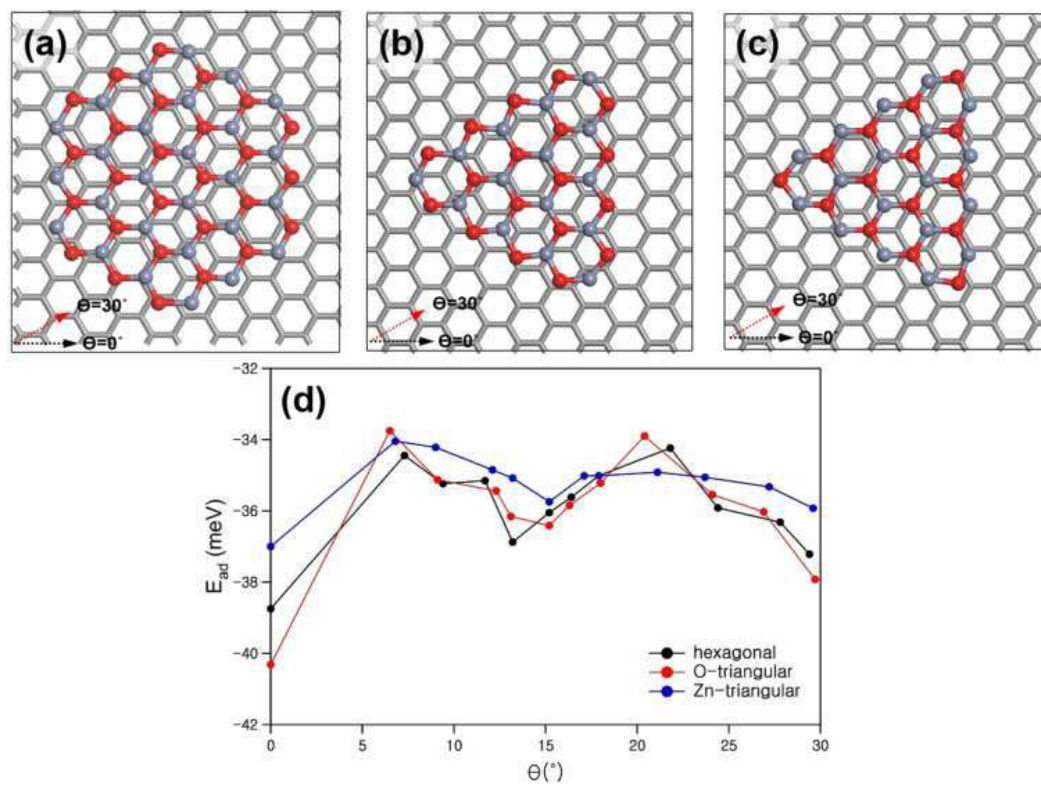
도면3



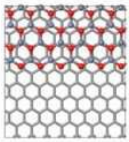
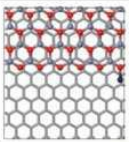
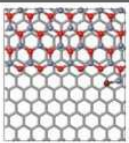
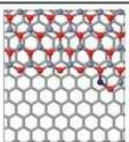
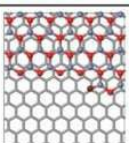
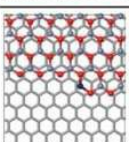
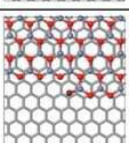
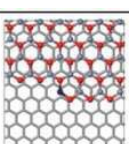
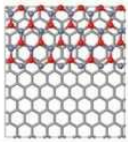
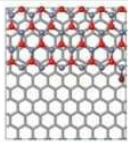
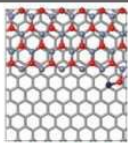
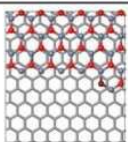
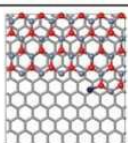
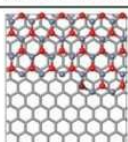
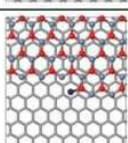
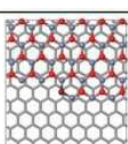
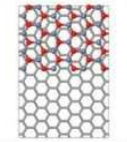
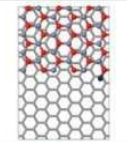
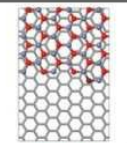
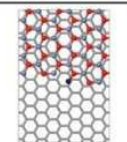
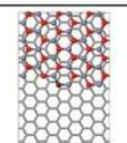
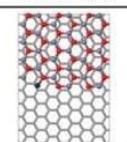
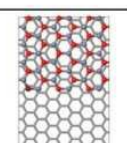
도면4



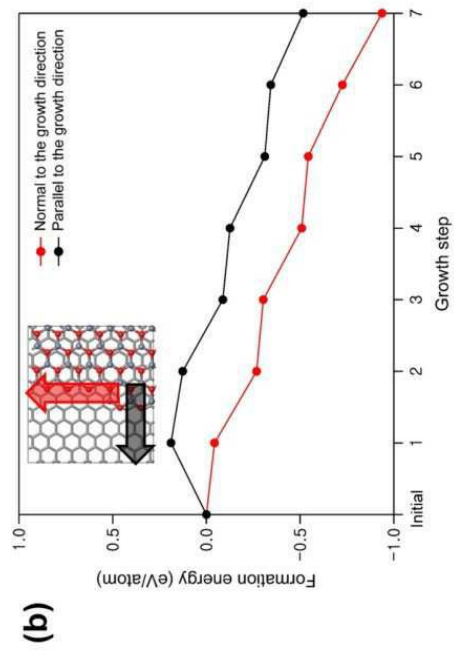
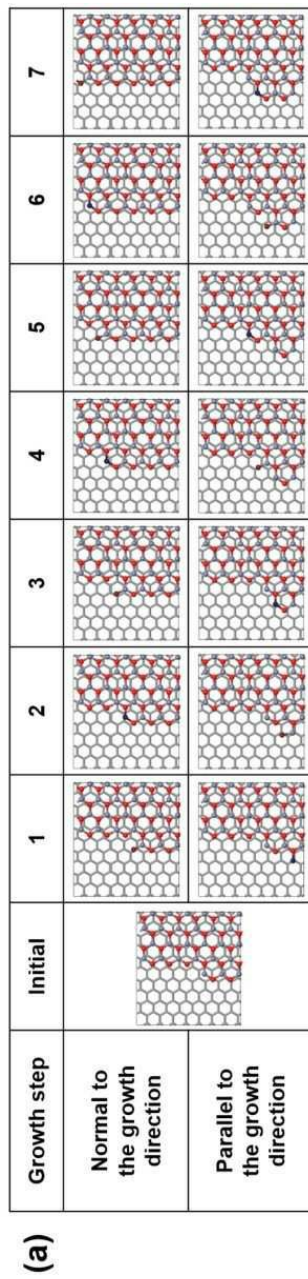
도면5



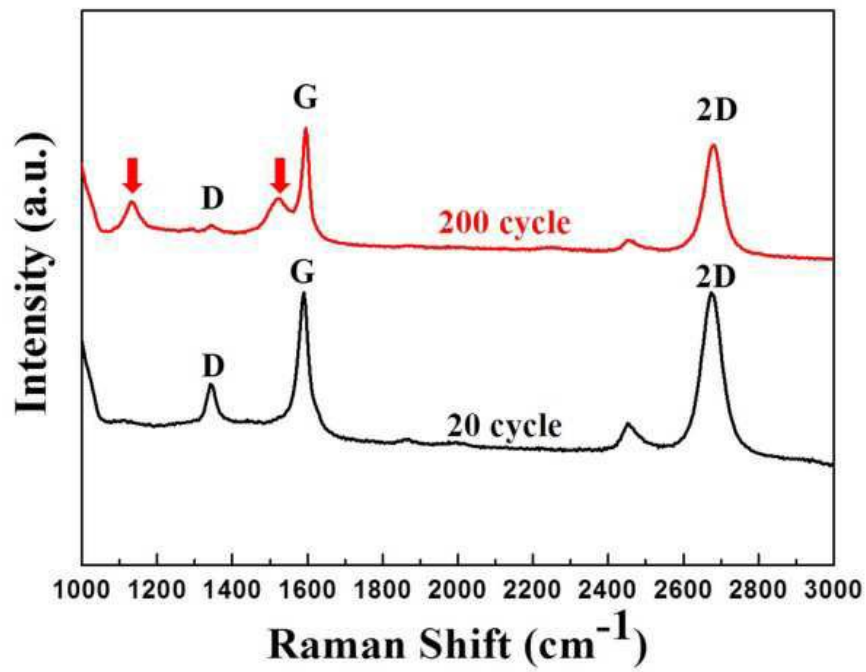
도면6

Growth step	Initial	1	2	3	4	5	6	7
Zigzag (O-terminated)								
Zigzag (Zn-terminated)								
Armchair								-

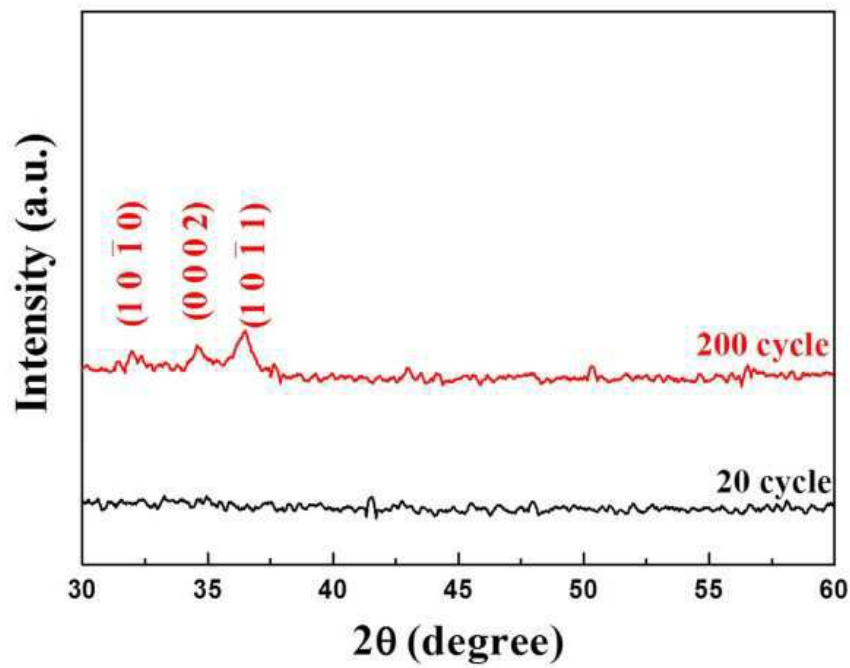
도면7



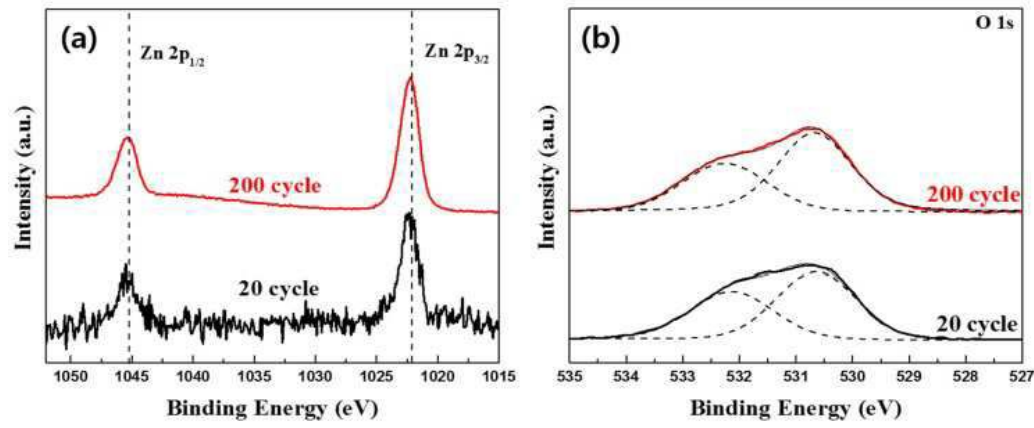
도면8



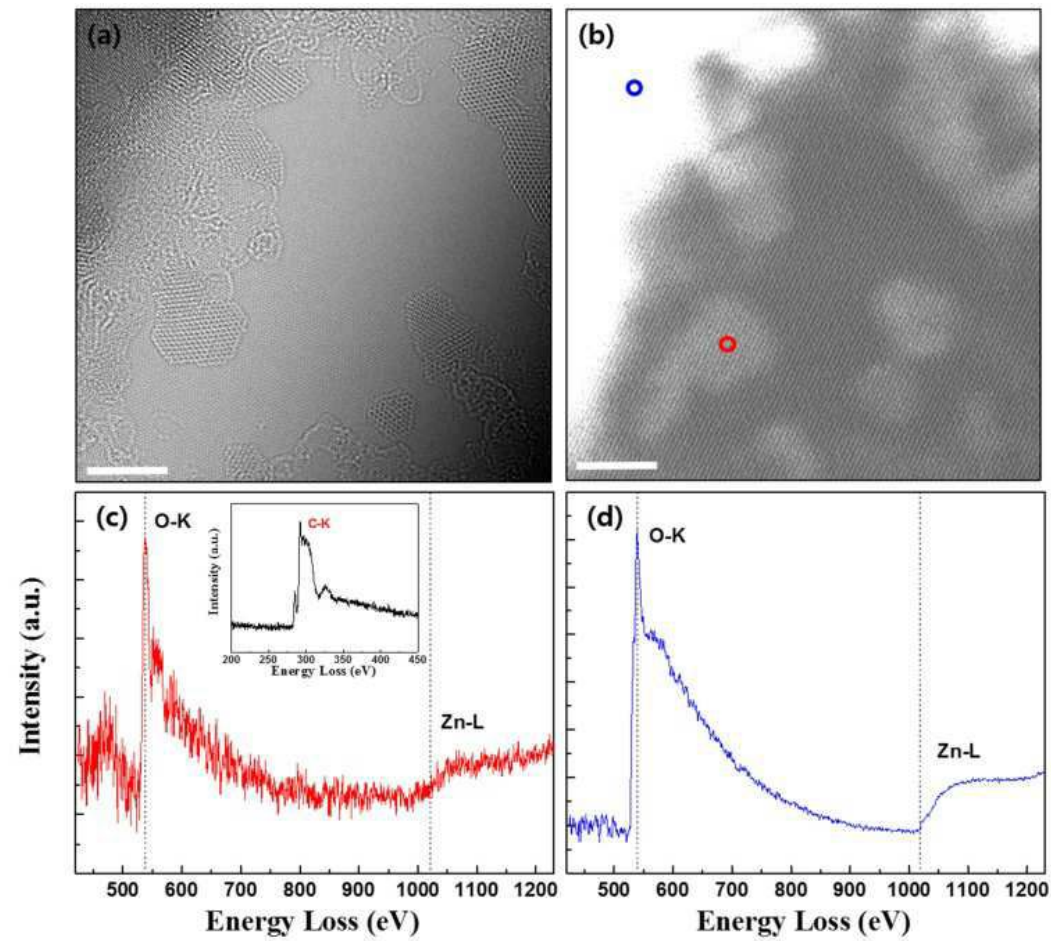
도면9



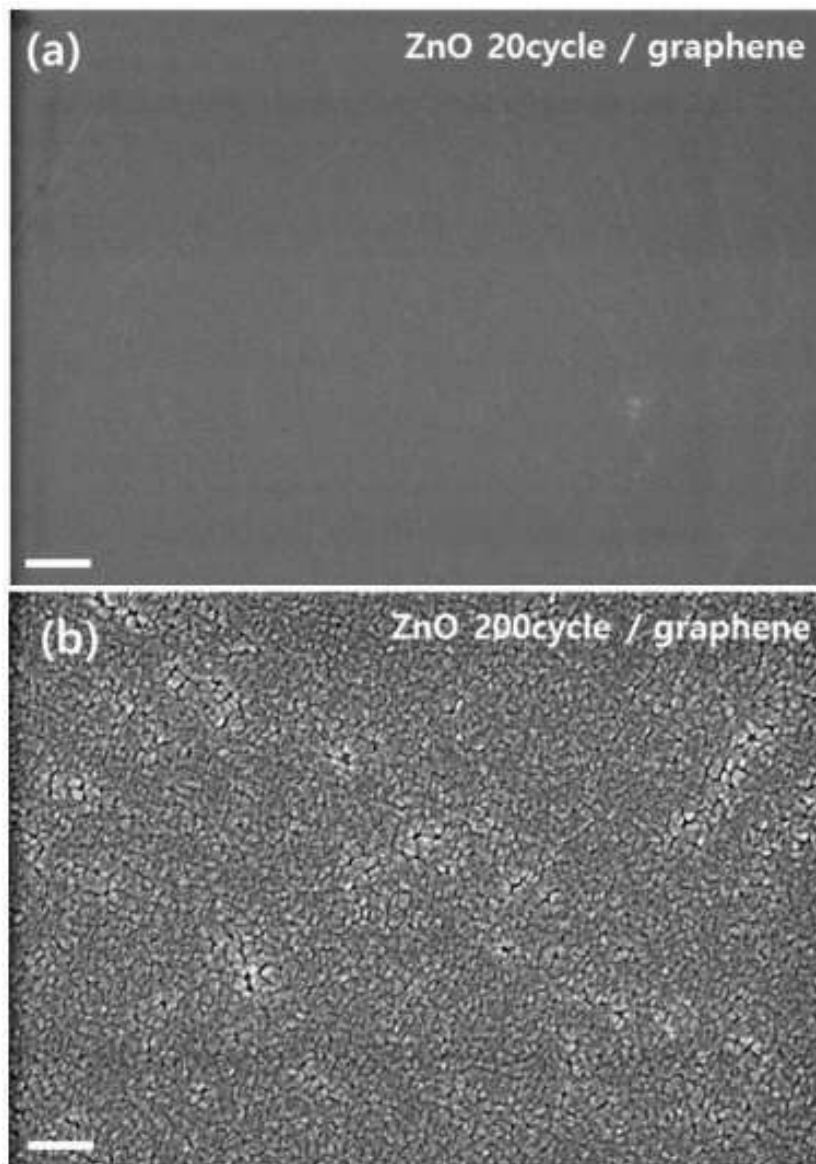
도면10



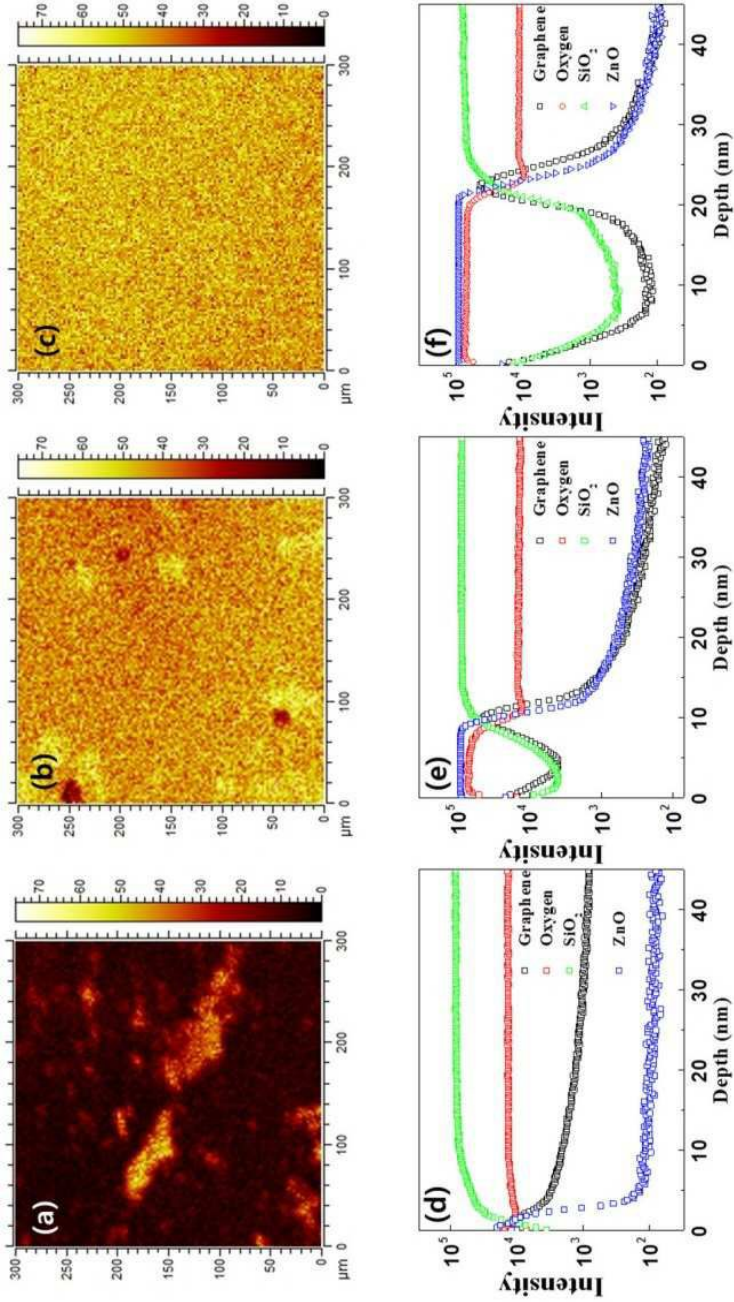
도면11



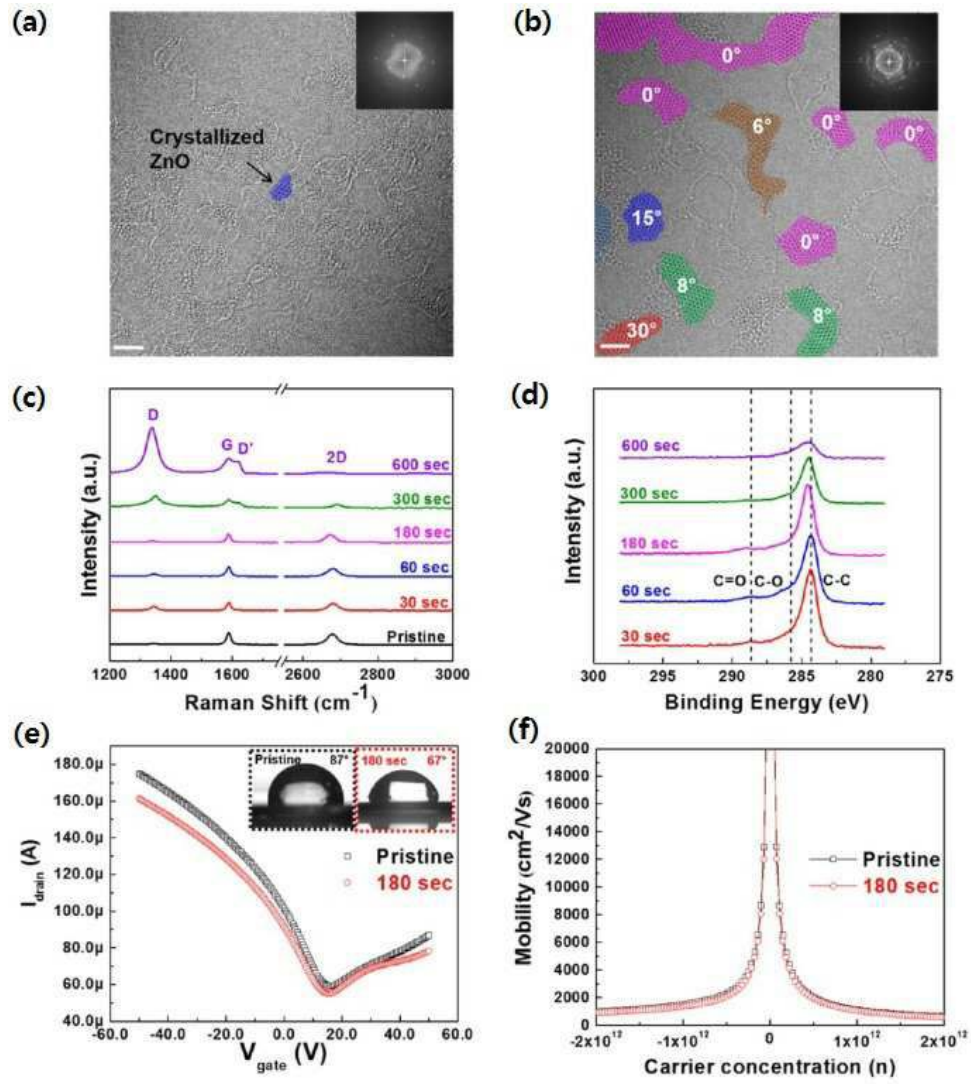
도면12



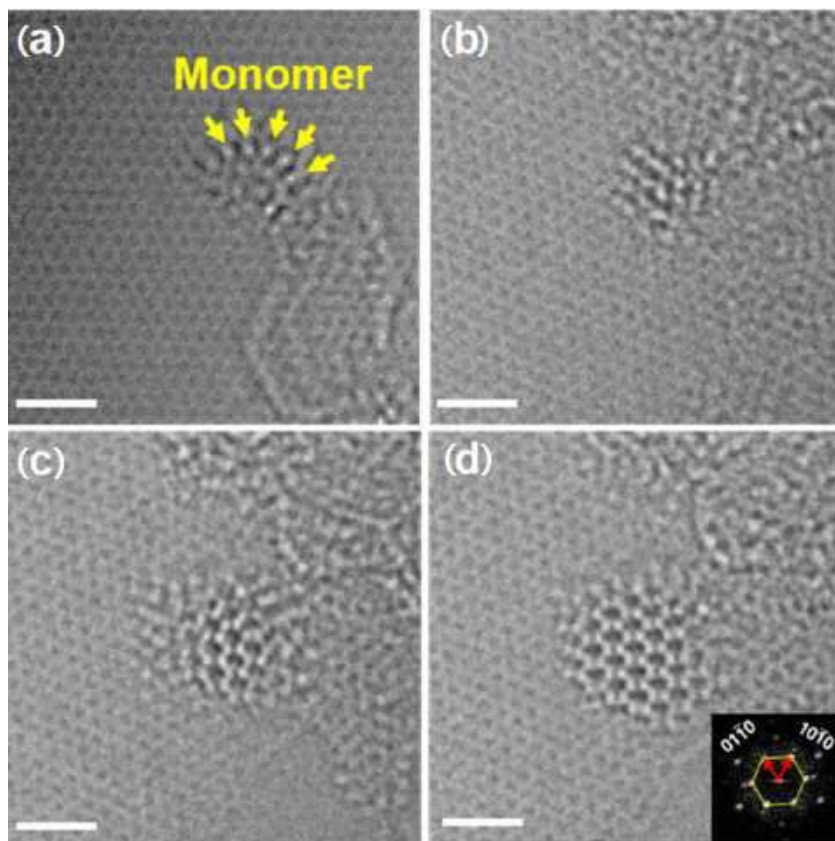
도면13



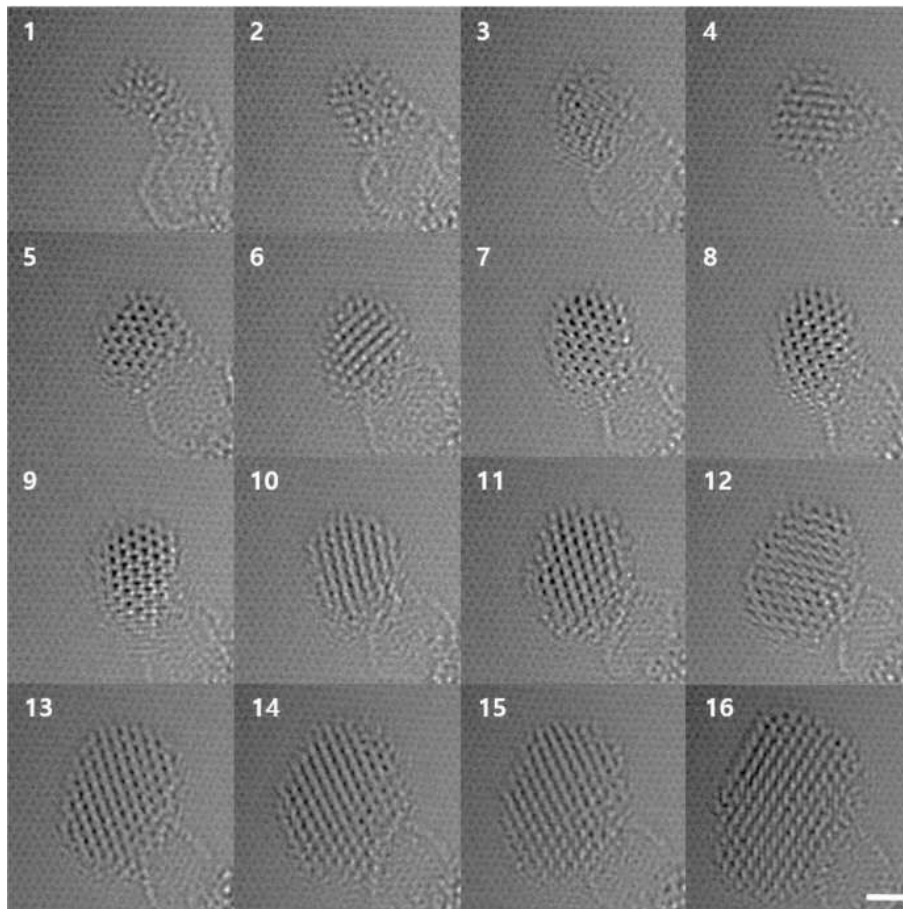
도면14



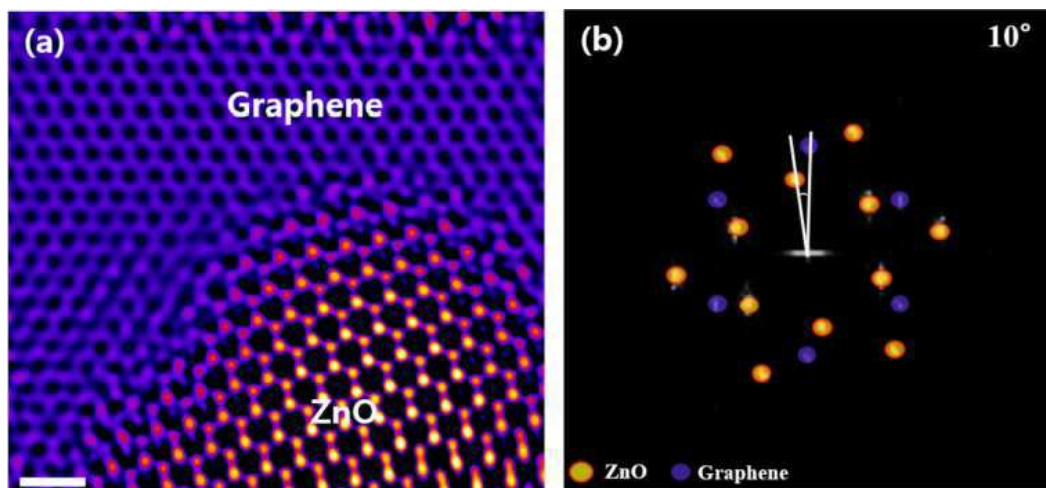
도면15



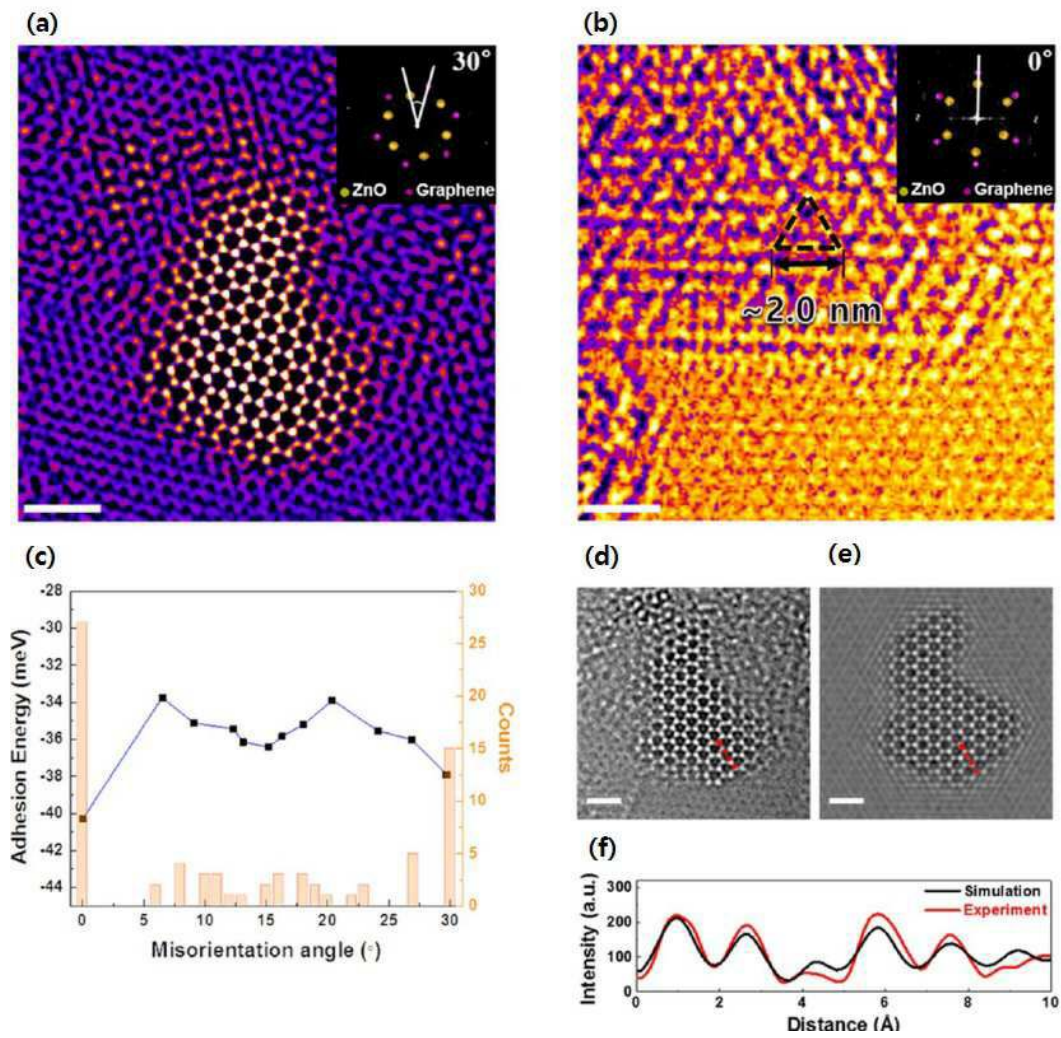
도면16



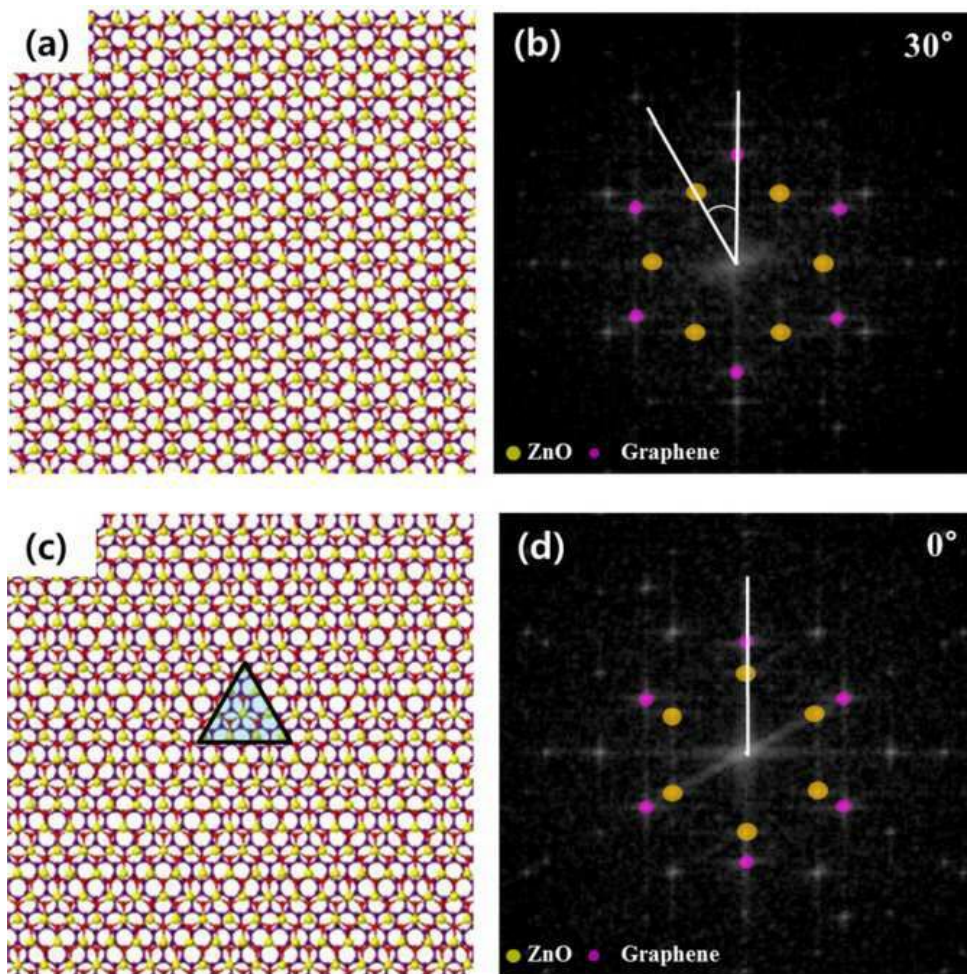
도면17



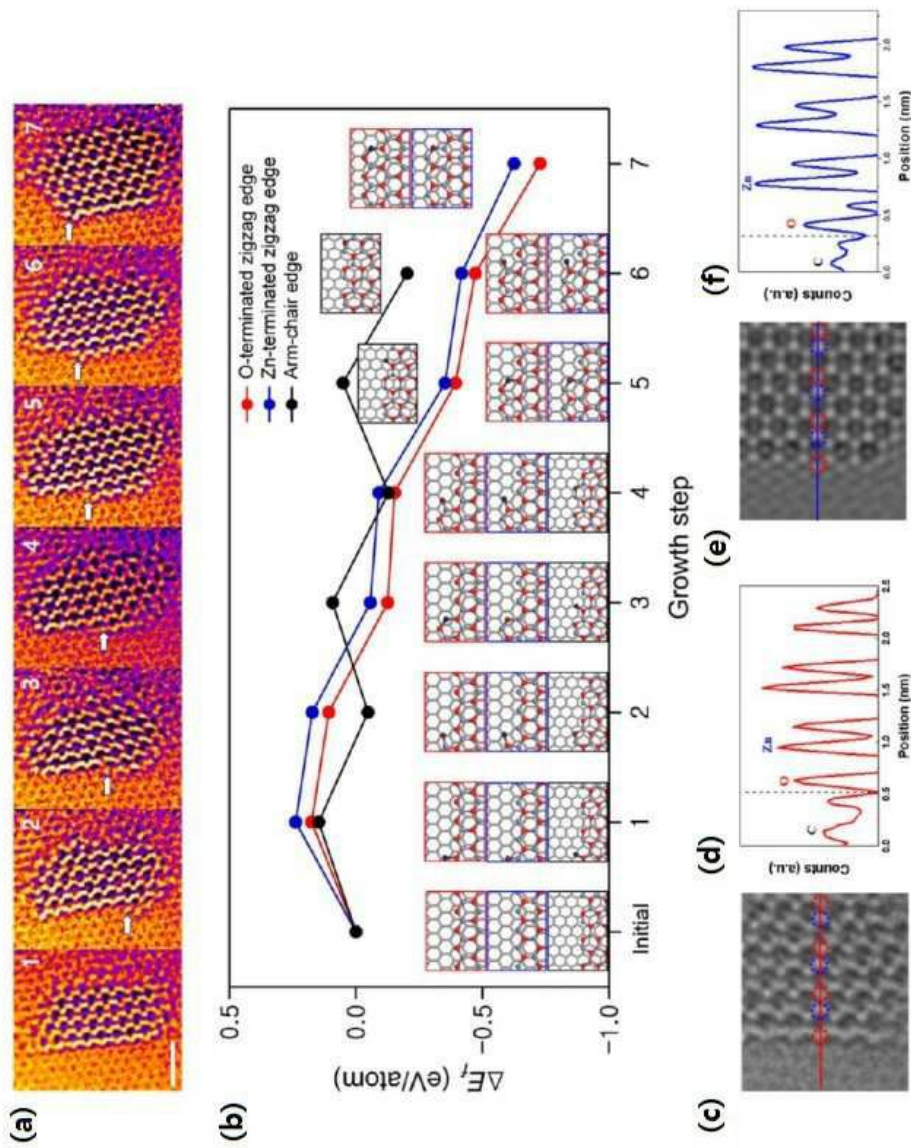
도면18



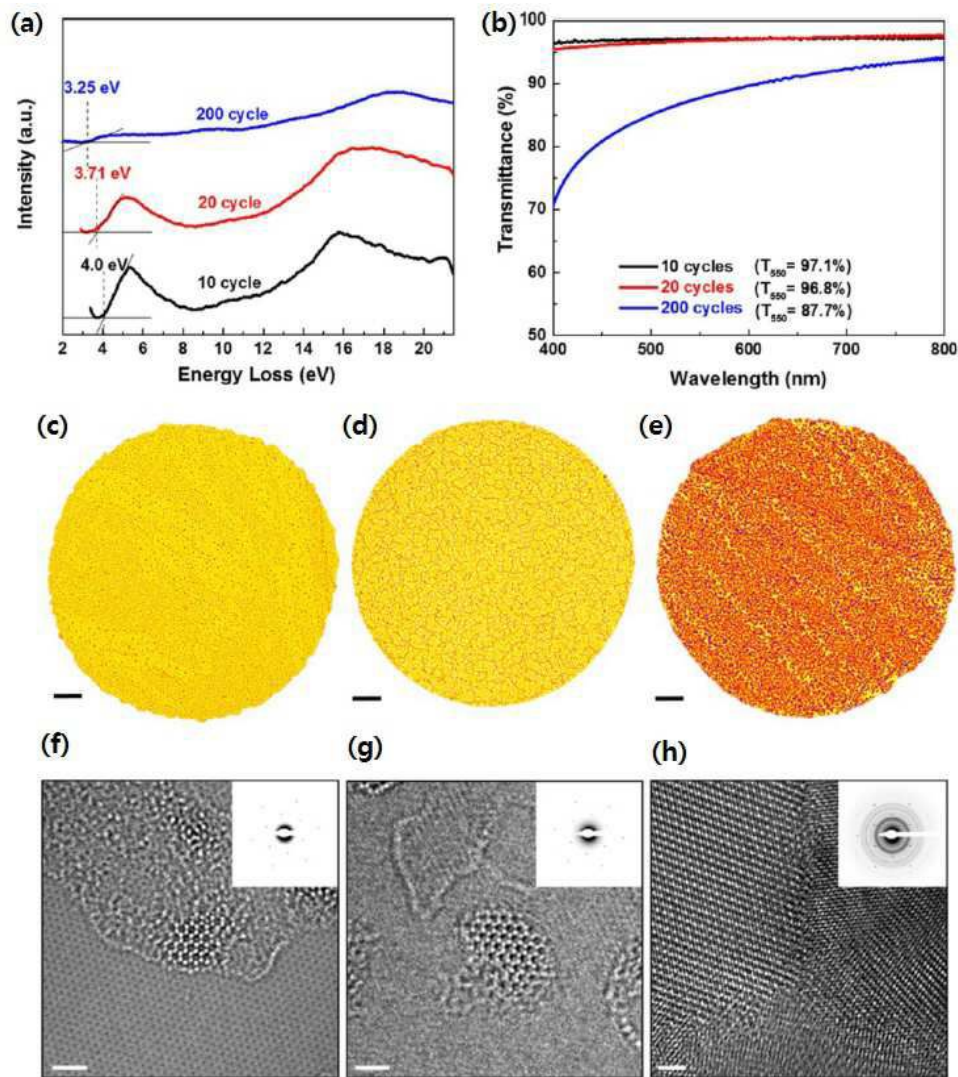
도면19



도면20



도면21



도면22

