



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년01월16일
(11) 등록번호 10-1482655
(24) 등록일자 2015년01월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 31/02 (2006.01) C23C 16/26 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-0080847
(22) 출원일자 2013년07월10일
심사청구일자 2013년07월10일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020110014446 A*
KR1020120106572 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
한국과학기술원
대전광역시 유성구 대학로 291(구성동)
(72) 발명자
전석우
대전 유성구 대학로 291, (구성동, 한국과학기술원)
백진욱
대전 유성구 대학로 291, (구성동, 한국과학기술원)
이진섭
대전 유성구 대학로 291, (구성동, 한국과학기술원)
(74) 대리인
박영우, 이시근, 맹성재

전체 청구항 수 : 총 12 항

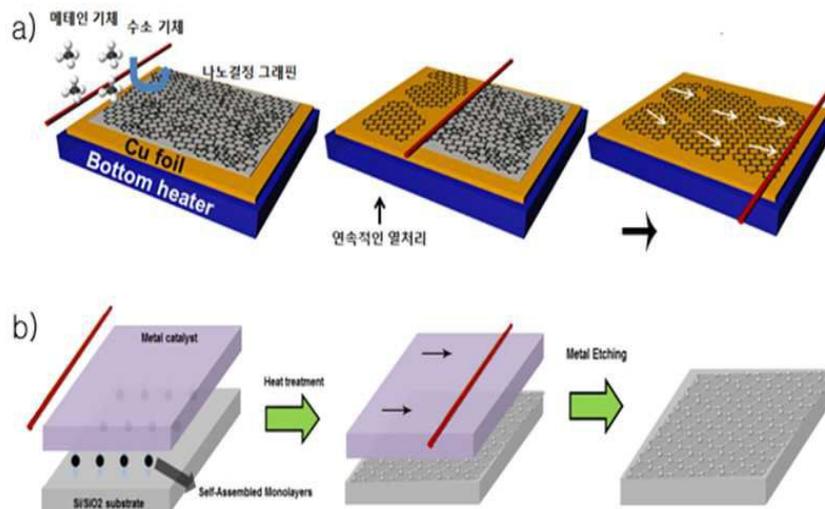
심사관 : 임도경

(54) 발명의 명칭 탄소기반 자기조립층의 열처리를 통한 고품질 그래핀의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 기판상에 그래핀으로 변환가능한 탄소 소스층을 형성하는 단계, 상기 기판상에 형성된 탄소 소스층상에 금속 촉매층을 형성하는 단계, 상기 탄소 소스층과 금속 촉매층이 형성된 기판을 국부적 가열원을 이용하여 상기 기판상의 제1부분을 가열함으로써, 상기 기판상의 제1부분의 탄소 소스층을 그래핀으로 변환시키는 단계, 상기 국부적 가열원을 이동시켜 기판상의 제1 부분과는 상이한 기판상의 제2부분을 가열함으로써, 상기 기판상의 제2부분의 탄소 소스층을 그래핀으로 변환시키는 단계, 및 상기 금속 촉매층을 제거하는 단계;를 포함하는 기판상에 그래핀층을 형성하는 방법을 제공한다.

대표도 - 도4



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2011-0031630
 부처명 교육과학기술부
 연구관리전문기관 한국연구재단
 연구사업명 글로벌프론티어연구개발사업
 연구과제명 2D 및 차원융합 하이브리드 소재기술
 기여율 1/3
 주관기관 한국과학기술원
 연구기간 2011.09.29 ~ 2016.08.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2011K000623
 부처명 교육과학기술부
 연구관리전문기관 한국연구재단
 연구사업명 신기술융합형 성장동력사업
 연구과제명 유무기 나노재료의 복합체 소자 구현기술 개발
 기여율 1/3
 주관기관 고려대학교
 연구기간 2009.06.01 ~ 2014.05.01

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 R32-10051
 부처명 교육과학기술부
 연구관리전문기관 한국연구재단
 연구사업명 세계수준의 연구중심대학 육성사업
 연구과제명 저비용, 유연성 광전자 표지소자와 이를 위한 핵심재료 및 공정연구
 기여율 1/3
 주관기관 한국과학기술원
 연구기간 2008.12.01 ~ 2013.08.30

특허청구의 범위

청구항 1

기관상에 그래핀으로 변환가능한 탄소 소스층을 형성하는 단계;
 상기 기관상에 형성된 탄소 소스층상에 금속 촉매층을 형성하는 단계;
 상기 탄소 소스층과 금속 촉매층이 형성된 기관을 국부적 가열원을 이용하여 상기 기관상의 제1부분을 가열함으로써, 상기 기관상의 제1 부분의 탄소 소스층을 그래핀으로 변환시키는 단계;
 상기 국부적 가열원을 이동시켜 기관상의 제1 부분과는 상이한 기관상의 제2부분을 가열함으로써, 상기 기관상의 제2 부분의 탄소 소스층을 그래핀으로 변환시키는 단계; 및
 상기 금속 촉매층을 제거하는 단계를 포함하되,
 상기 그래핀으로 변환가능한 탄소 소스층은 자기조립방식을 이용하여 형성되며,
 상기 그래핀으로 변환가능한 탄소 소스층은 탄소수 3 내지 50 개의 알킬렌기 또는 탄소수 6 내지 50 개의 아릴렌기 중 하나 이상을 포함하는 화합물에 의해 형성되며,
 이동하는 국부적 가열원외에 기관가열원을 사용하여 기관 전체를 균일하게 가열하는 것을 특징으로 하는 기관상에 그래핀층을 형성하는 방법

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

제 1 항에 있어서,
 상기 그래핀으로 변환가능한 탄소 소스층은 탄소수 3 내지 50 개의 알킬렌기 또는 탄소수 6 내지 50 개의 아릴렌기 중 하나 이상을 포함하는 화합물을 포함하는 용액에 상기 기관을 담그는 단계를 포함함으로써 형성되는 것을 특징으로 하는 기관상에 그래핀층을 형성하는 방법

청구항 5

제 1 항에 있어서,
 상기 기관은 실리콘 기관 또는 실리콘 기관상에 이산화규소층이 형성된 기관인 것을 특징으로 하는 기관상에 그래핀층을 형성하는 방법

청구항 6

제 1 항에 있어서,
 상기 금속 촉매층의 금속은 니켈(Ni), 코발트(Co), 철(Fe), 백금(Pt), 금(Au), 알루미늄(Al), 크롬(Cr), 팔라듐(Pd), 구리(Cu), 마그네슘(Mg), 망간(Mn), 몰리브덴(Mo), 로듐(Rh), tantalum(Ta), 티타늄(Ti), 텅스텐(W), 우라늄(U), 바나듐(V), 지르코늄(Zr)에서 선택되는 어느 하나 또는 이들의 합금인 것을 특징으로 하는 기관상에 그래핀층을 형성하는 방법

청구항 7

제 1 항에 있어서,
 상기 금속 촉매층은 스퍼터링, 원자층 증착법, 화학기상 증착법, 증발법(evaporation) 중에서 선택되는 어느 하

나의 방법에 의해 형성되는 것을 특징으로 하는 기관상에 그래핀층을 형성하는 방법

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 기관상의 탄소 소스층을 그래핀으로 변환시키는 단계는 상기 국부적 가열원을 일정한 속도로 이동시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 기관상에 그래핀층을 형성하는 방법

청구항 9

제 8 항에 있어서,

상기 국부적 가열원을 일정한 속도로 이동시키는 단계는 상기 국부적 가열원을 상기 기관에 대하여 수평 방향으로 상대적으로 이동시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 기관상에 그래핀층을 형성하는 방법

청구항 10

제 1 항에 있어서,

상기 국부적 가열원은 가열된 금속 와이어인 것을 특징으로 하는 기관상에 그래핀층을 형성하는 방법

청구항 11

제 1 항에 있어서,

상기 국부적인 가열원은 선형의 빔이 조사가능한 램프 장치 또는 선형의 레이저가 조사 가능한 레이저 조사장치인 것을 특징으로 하는 기관상에 그래핀층을 형성하는 방법

청구항 12

제 1 항에 있어서,

상기 국부적인 가열원은 500 내지 1700 °C의 온도 범위로 상기 기관상의 제1부분 또는 제2부분을 가열시키는 것을 특징으로 하는 기관상에 그래핀층을 형성하는 방법

청구항 13

삭제

청구항 14

제 1 항에 있어서,

상기 촉매층 제거는 금속 촉매층을 에칭함으로써 이루어지는 것을 특징으로 하는 기관상에 그래핀층을 형성하는 방법

청구항 15

제 1 항에 있어서,

상기 그래핀으로 변환가능한 탄소 소스층을 그래핀으로 변환시키는 각각의 단계는 비활성 가스 분위기의 챔버내에서 이루어지는 것을 특징으로 하는 기관상에 그래핀층을 형성하는 방법

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

명세서

기술분야

- [0001] 본 발명은 그래핀의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 탄소기반 자기조립층의 열처리를 통한 고품질 그래핀의 제조방법에 관한 것이다.
- [0002] 본 발명에 의한 그래핀의 제조방법은 국부적 가열원을 이용하여 연속적으로 대면적의 기관내 그래핀으로 변환가능한 탄소 소스층을 열처리함으로써, 고품질의 대면적 단층 그래핀을 성장시킬 수 있다.

배경기술

- [0003] 그래핀은 탄소 원자들이 2차원 상에서 벌집 모양의 배열을 이루면서 원자 한 층의 두께를 가지는 전도성 물질이다. 탄소원자의 결합구조가 3차원으로 쌓이면 흑연, 1차원적으로 말리면 탄소나노튜브, 공 모양이 되면 풀러렌(fullerene)을 이루게 되는데, 상기 2차원 평면구조의 그래핀은 다양한 2차원 나노 현상의 연구와 다양한 재료로의 응용에 있어 중요한 역할을 할 것으로 기대된다. 또한 그래핀은 구조적, 화학적으로도 매우 안정할 뿐 아니라, 매우 뛰어난 전도체로서 실리콘보다 100배 빠르게 전자를 이동시키고 구리보다도 약 100배 가량 더 많은 전류를 흐르게 할 수 있다. 또한 다이아몬드보다 열전도성이 2배 이상 높고, 강철보다 기계적 강도가 200배 이상 강하며 투명성을 가진다. 게다가 탄소가 그물처럼 연결된 육각형 벌집 구조의 공간적 여유로 인해 신축성이 생겨 늘리거나 접어도 전기전도성을 잃지 않는다. 이러한 그래핀의 특이한 구조와 물성은 현재 투명전극의 주재료인 ITO의 대체와 반도체의 주재료인 실리콘을 대체를 위해 활발히 연구되고 있다.
- [0004] 상기 그래핀을 제조하는 방법으로는 스킵치 테이프를 이용하여 떼어내는 방법, 에피택셜 성장법, 흑연을 산화시켜 층을 분리해내는 방법, 화학기상 증착법 등 여러 가지 방법이 있으며, 그 중에서 그래핀 고유의 특성을 가장 잘 살릴 수 있는 그래핀의 제조법은 널리 알려진 스킵치 테이프를 이용하여 흑연으로부터 그래핀 층을 떼어내는 방법이다. 이 방법으로 제조된 그래핀은 제조방법이 간단하고 그래핀의 고유 특성을 잘 발현할 수 있는 장점이 있지만 대면적 합성이 용이하지 않고 그래핀 층을 일정하게 분리해낼 수 없기 때문에 디스플레이나 전자 소자의 응용이 용이하지 않은 단점이 있다.
- [0005] 한편, 대면적으로 그래핀을 제조하는 경우 일반적으로 화학기상 증착법을 이용하는데 화학기상증착법은 촉매층 전체에 열처리를 해주기 때문에 촉매층 표면의 무작위적인 위치에 탄소의 핵이 생성되고 이를 중심으로 성장하게 된다. 핵을 중심으로 성장된 그래핀 결정립과 결정립이 만나게 되면서 결정립계(grain boundary)가 형성하게 된다. 각각 결정립에서는 배열이 일치하지 않으면 결정립계는 결함으로 작용하게 된다. 또한 결정립간의 경계는 전하 수송 특성을 저하시키는 요인으로 여겨지고 있다. 그래핀 내의 결함 상태들은 주변 환경과의 반응을 촉진시키는 것으로 알려져 있다. 더욱이, 결정립계를 지날 때의 비저항이 결정립의 비저항보다 2 내지 10배 이상 증가하는 것을 볼 수 있으며 결정립이 결함으로 작용함을 알 수 있다. 따라서 일반적인 화학기상 증착법의 경우 제조상의 결함 발생 문제가 발생할 수 있다.
- [0006] 또한, 제조된 그래핀 결정립의 경계면은 그래핀의 전기적 특성의 발현을 제한하는 결함 역할을 하는 것으로 알려져 있기 때문에 그래핀 결정립의 경계면을 최소화하기 위해서 그래핀의 결정립 자체의 크기를 증가시키는 연구가 필요한 실정이다.
- [0007] 상기 그래핀의 제조방법과 관련된 종래의 기술로는, 등록특허공보 제 10-1174670 호(2012.08.10)에서는 원하는 두께의 그래핀을 패터닝된 형태로 얻기 위해 단일 그래핀을 성장시키는 구리 기관 위에 금속 촉매층을 원하는 패터닝 모양으로 증착 후, 단층과 패터닝된 다층 그래핀을 동시에 합성하여 패터닝된 그래핀의 제조방법에 관해 기재되어 있고, 공개특허공보 제 10-2012-0012271 호(2012.02.09)에서는 기재상에 탄소 소스를 포함하는 반응 가스 및 열을 제공하여 반응시킴으로써 상기 기재 상에서 그래핀을 형성하는 그래핀의 제조방법 및 상기 제조방법에 의해 형성되는 그래핀 시트 및 이를 이용한 소자를 제공한다.
- [0008] 한편, 그래핀을 원하는 기관 위에 전사하는 공정을 이용하게 되는 경우에, 금속 촉매를 에칭하는 용액 등에 의한 원하지 않는 도핑으로 인해 그래핀의 성질이 변하는 문제가 발생할 수 있어, 그래핀의 특성의 발현이 제한되는 문제점이 있다.
- [0009] 따라서, 현재까지 상기와 같은 종래기술을 포함하여, 그래핀을 제조하기 위한 다양한 방법들이 제시되었지만, 그래핀의 장점을 최대화하기 위한 결함이 없는 그래핀을 생산하기 위해서, 결정립이 크고 전사과정을 필요로 하지 않는 그래핀 제조를 위한 연구의 필요성은 지속적으로 증가되고 있는 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0010] (특허문헌 0001) 등록특허공보 제 10-1174670 호(2012.08.10)
- (특허문헌 0002) 공개특허공보 제 10-2012-0012271 호(2012.02.09)

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0011] 상기와 같은 문제점을 해결하기 위해, 본 발명은 전사공정을 이용하지 않고 기관상에 그래핀층을 형성하는 신규한 그래핀층의 형성방법 및 이에 의해 제조되는 그래핀층을 포함하는 기관을 제공한다.
- [0012] 또한 본 발명은 결정립의 크기가 큰 그래핀층을 기관상에 형성함으로써 결정립계가 줄어들며 결정립계에 의한 결함을 개선할 수 있는 그래핀층을 포함하는 기관을 제공한다.

과제의 해결 수단

- [0013] 본 발명은 기관상에 그래핀으로 변환가능한 탄소 소스층을 형성하는 단계, 상기 기관상에 형성된 탄소 소스층상에 금속 촉매층을 형성하는 단계, 상기 탄소 소스층과 금속 촉매층이 형성된 기관을 국부적 가열원을 이용하여 상기 기관상의 제1부분을 가열함으로써, 상기 기관상의 제1 부분의 탄소 소스층을 그래핀으로 변환시키는 단계, 상기 국부적 가열원을 이동시켜 기관상의 제1 부분과는 상이한 기관상의 제2부분을 가열함으로써, 상기 기관상의 제2 부분의 탄소 소스층을 그래핀으로 변환시키는 단계, 및 상기 금속 촉매층을 제거하는 단계를 포함하는, 기관상에 그래핀층을 형성하는 방법을 제공한다
- [0014] 일 실시예로서, 상기 그래핀으로 변환가능한 탄소 소스층은 자기조립방식을 이용하여 형성될 수 있다.
- [0015] 일 실시예로서, 상기 그래핀으로 변환가능한 탄소 소스층은 탄소수 3 내지 50 개의 알킬렌기 또는 탄소수 6 내지 50 개의 아릴렌기 중 하나 이상을 포함하는 화합물에 의해 형성될 수 있다.
- [0016] 일 실시예로서, 상기 그래핀으로 변환가능한 탄소소스층은 탄소수 3 내지 50 개의 알킬렌기 또는 탄소수 6 내지 50 개의 아릴렌기 중 하나 이상을 포함하는 화합물을 포함하는 용액에 상기 기관을 담그는 단계를 포함함으로써 기관상에 그래핀층을 형성할 수 있다.
- [0017] 일 실시예로서, 상기 기관은 실리콘 기관 또는 실리콘 기관상에 이산화규소층이 형성된 기관일 수 있다.
- [0018] 일 실시예로서, 금속 촉매층의 금속은 니켈(Ni), 코발트(Co), 철(Fe), 백금(Pt), 금(Au), 알루미늄(Al), 크롬(Cr), 팔라듐(Pd), 구리(Cu), 마그네슘(Mg), 망간(Mn), 몰리브덴(Mo), 로듐(Rh), tantalum(Ta), 티타늄(Ti), 텅스텐(W), 우라늄(U), 바나듐(V) 및 지르코늄(Zr)에서 선택되는 어느 하나 또는 이들의 합금일 수 있다.
- [0019] 일 실시예로서, 상기 금속 촉매층은 스피터링, 원자층 증착법, 화학기상 증착법, 증발법(evaporation) 중에서 선택되는 어느 하나의 방법에 의해 형성될 수 있다.
- [0020] 일 실시예로서, 상기 기관상의 탄소 소스층을 그래핀으로 변환시키는 단계는 상기 국부적 가열원을 일정한 속도로 이동시키는 단계를 포함할 수 있다.
- [0021] 일 실시예로서, 상기 국부적 가열원을 일정한 속도로 이동시키는 단계는 상기 국부적 가열원을 상기 기관에 대하여 수평 방향으로 상대적으로 이동시키는 단계를 포함할 수 있다.
- [0022] 일 실시예로서, 상기 국부적 가열원은 가열된 금속 와이어일 수 있다.
- [0023] 일 실시예로서, 상기 국부적 가열원은 선형의 빔이 조사가능한 램프 장치 또는 선형의 레이저가 조사 가능한 레이저 조사장치일 수 있다.
- [0024] 일 실시예로서, 상기 국부적 가열원은 500 내지 1700 ℃의 온도 범위로 상기 제1부분 또는 제2부분을 가열시켜 기관상에 그래핀층을 형성할 수 있다.
- [0025] 일 실시예로 상기 기관 전체의 탄소 소스층을 균일하게 가열시킬 수 있는 추가의 가열수단을 포함함으로써 이에 의해 기관이 추가적으로 가열될 수 있다.

- [0026] 일 실시예로서, 상기 촉매층 제거는 금속 촉매층을 에칭함으로써 이루어질 수 있다.
- [0027] 일 실시예로서, 상기 그래핀으로 변환가능한 탄소소스층을 그래핀으로 변환시키는 각각의 단계는 비활성 가스 분위기의 챔버내에서 이루어질 수 있다.
- [0028] 또한, 본 발명은 상기 제조방법에 의해 제조되는 그래핀층을 포함하는 기판을 제공할 수 있다.
- [0029] 일 실시예로서, 상기 제조방법에 의해 제조되는 그래핀층을 포함하는 기판은 반도체 장치에 이용될 수 있다.

발명의 효과

- [0030] 본 발명에 의하면, 상기 그래핀으로 변환가능한 탄소소스층 및 촉매층을 이용하여 전사공정을 포함하지 않음으로써 공정결함이 덜 유발되는, 기판상에 그래핀층을 형성할 수 있는 신규한 제조방법을 제공할 수 있다.
- [0031] 또한 본 발명에 의해 제조되는 그래핀층을 포함하는 기판은 결정립의 크기가 큰 그래핀층을 기판상에 형성함으로써 결정립의 크기가 커지므로 결정립계가 줄어들며, 또한 그래핀층을 형성하기 위한 열원의 이동에 따라 가열과 냉각이 일정한 방향성을 가지게 되므로 결정립계 또한 일정한 방향성을 가지고 배열하게 되어, 결정립계에 의한 결함을 개선할 수 있는 장점이 있다.
- [0032] 또한 본 발명에 의해 제조되는 그래핀 층을 포함하는 기판은 반도체 장치 또는 전자 부품에 응용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0033] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 국부적 가열원을 포함하는 그래핀의 제조 장치의 단면도이다.
 도 2는 도 1의 그래핀의 제조장치의 열처리 유닛을 나타내는 평면도이다.
 도 3은 그래핀 제조장치의 램프 유닛을 나타내는 사시도이다.
 도 4a는 종래 기술에 따른 그래핀의 제조과정을 나타낸 모식도이고 도 4b는 본 발명의 일 실시예에 따른 그래핀 제조과정을 나타낸 모식도이다.
 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 국부적인 열처리 과정의 사진을 도시하였다.
 도 6은 본 발명의 일 실시예에 의해 생성된 그래핀의 라만 분광학 분석의 결과 그래프를 도시한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0034] 본문에 개시되어 있는 본 발명의 실시예들에 대해서, 특정한 구조적 내지 기능적 설명들은 단지 본 발명의 실시예를 설명하기 위한 목적으로 예시된 것으로, 본 발명의 실시예들은 다양한 형태로 실시될 수 있으며 본문에 설명된 실시예들에 한정되는 것으로 해석되어서는 아니 된다.
- [0035] 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있는바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 본문에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나 이는 본 발명을 특정한 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.
- [0036] 어떤 구성요소가 다른 구성요소에 "연결되어" 있다거나 "접속되어" 있다고 언급된 때에는, 그 다른 구성요소에 직접적으로 연결되어 있거나 또는 접속되어 있을 수도 있지만, 중간에 다른 구성요소가 존재할 수도 있다고 이해되어야 할 것이다. 반면에, 어떤 구성요소가 다른 구성요소에 "직접 연결되어" 있다거나 "직접 접속되어" 있다고 언급된 때에는, 중간에 다른 구성요소가 존재하지 않는 것으로 이해되어야 할 것이다. 구성요소들 간의 관계를 설명하는 다른 표현들, 즉 "~사이에"와 "바로 ~사이에" 또는 "~에 이웃하는"과 "~에 직접 이웃하는" 등도 마찬가지로 해석되어야 한다.
- [0037] 본 출원에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 출원에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 실시된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [0038] 이하, 첨부한 도면들을 참조하여, 본 발명의 바람직한 실시예를 보다 상세하게 설명하고자 한다.
- [0039] 본 발명은 기판상에 그래핀으로 변환가능한 탄소 소스층을 형성하는 단계, 상기 기판상에 형성된 탄소 소스층상

에 금속 촉매층을 형성하는 단계, 상기 탄소 소스층과 금속 촉매층이 형성된 기판을 국부적 가열원을 이용하여 상기 기관상의 제1부분을 가열함으로써, 상기 기관상의 제1 부분의 탄소 소스층을 그래핀으로 변환시키는 단계, 상기 국부적 가열원을 이동시켜 기관상의 제1 부분과는 상이한 기관상의 제2부분을 가열함으로써, 상기 기관상의 제2 부분의 탄소 소스층을 그래핀으로 변환시키는 단계, 및 상기 금속 촉매층을 제거하는 단계를 포함하는, 기관상에 그래핀층을 형성하는 방법을 제공한다

- [0040] 본 발명에서 상기 그래핀으로 변환가능한 탄소 소스층은 자기조립방식을 이용하여 형성될 수 있다.
- [0041] 상기 자기조립방식은 표면-활성화 작용기를 함유하는 분자가 자발적으로 기관 또는 재료의 표면에 흡착하여 화학적 결합을 통하여 형성된 분자층을 형성하는 것을 의미하는 것으로, 이에 의해 단분자층으로서 자기조립단일층(self-assembled monolayer, SAM) 뿐만 아니라, 상기 자기조립단일층(self-assembled monolayer, SAM)상에 부분적으로 복수의 층이 형성된 분자층 및 자기조립방식에 의해 형성되는 복수의 층으로 이루어진 분자층을 형성할 수 있는 것으로 이해되어야 한다.
- [0042] 본 발명에서 사용되는 자기조립층은 분자(층) 단위에서 그 형태와 물성을 조절, 변형할 수 있는 특성을 가질 수 있고, 그 표면의 종류에 따라 다양한 종류와 형태를 가질 수 있다.
- [0043] 일반적으로 상기와 같은 자기조립방식에 의한 분자층을 형성하는 방법으로는 딥핑(dipping)방법 또는 프린팅 방법에 의해 형성되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 또한, 상기 자기조립방식에 의한 분자층은 용액의 형태로 스핀 코팅 방법에 의해 기관에 도포하여 형성할 수 있거나 용액 상태에 기관을 딥핑시킴으로써 상기 기관 상에 도포할 수 있으며, 바람직하게는 용액 상태에 딥핑시키는 방법으로 형성할 수 있다.
- [0044] 본 발명에서 상기 그래핀으로 변환가능한 탄소 소스층은 탄소원자를 함유하는 유기화합물로 이루어진 층으로서, 본 발명에서 제시되는 국부적 가열에 의해 그래핀으로 변환가능한 것이면 그 종류에 제한받지 않고 사용될 수 있다.
- [0045] 본 발명에서, 상기 그래핀으로 변환가능한 탄소소스층은 탄소수 3 내지 50 개의 알킬렌기 또는 탄소수 6 내지 50 개의 아릴렌기 중 하나 이상을 포함하는 화합물에 의해 형성될 수 있고, 보다 구체적으로는, 탄소수 3 내지 50 개의 알킬렌기 또는 탄소수 6 내지 50 개의 아릴렌기 중 하나 이상을 포함하는 화합물을 포함하는 용액에 상기 기관을 담그는 단계를 포함하여 형성될 수 있다.
- [0046] 예시적으로, 본 발명에서 상기 탄소소스층의 탄소소스는 탄소수 3 내지 50 개의 알킬렌기 사슬을 갖는 실란 유도체 또는 탄소수 6 내지 50 개의 아릴렌기 사슬을 갖는 실란 유도체로서 상기 실란 유도체는 할로겐, 알콕시기의 고체 표면과 반응할 수 있는 반응기를 함유하는 것을 사용할 수 있다.
- [0047] 이와 같은 상기 실란 유도체로서 상기 탄소 소스층을 형성하기 위해 트리클로로 옥틸실란(trichlorooctylsilane), 트리클로로 옥타데실실란(trochlorooctadecylsilane), 트리메톡시 페닐실란(trimethoxyphenylsilane) 중에서 선택되는 어느 하나를 사용할 수 있으나, 이에 제한된 것은 아니다.
- [0048] 또한 상기 탄소 소스층의 형성에 있어, 상기 탄소 소스는 용매에 용해된 형태로 사용될 수 있다. 이 경우에 사용되는 용매는 할로겐으로 치환되거나 치환되지 않은 방향족 탄화수소, 할로겐으로 치환되거나 치환되지 않은 지방족 탄화수소, 알코올, 물, 케톤, 에테르 등을 사용할 수 있고, 바람직하게는 할로겐으로 치환되거나 치환되지 않은 방향족 탄화수소, 할로겐으로 치환되거나 치환되지 않은 지방족 탄화수소를 사용할 수 있다.
- [0049] 예시적으로 상기 탄소 소스층은 자기조립방식에 의해, 헥센, 헵텐, 옥텐, 테케인 등의 지방족 탄화수소 용매에 상기 탄소 소스가 용해된 상태에서 상기 기관을 담그는 과정을 통해 탄소 소스층이 형성될 수 있다.
- [0050] 본 발명에서 상기 기관은 후속 공정에서 국부적으로 가열되는 약 1400 °C 이상까지의 가열에 견딜 수 있어야 하며, 또한 상기 국부적 가열 이외에 별도로 기관가열을 포함하는 경우를 감안하면 고 내열성 재질을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0051] 예를 들면, 기관은 실리콘(Si) 기관 또는 실리콘 기관상에 이산화규소층이 형성된 기관일 수 있다.
- [0052] 또한, 본 발명에서 상기 기관상에 형성된 탄소 소스층에 형성되는 금속 촉매층은 상기 탄소 소스층을 그래핀으로 변환시키는 역할을 한다.
- [0053] 예시적으로, 상기 금속 촉매층의 종류는 니켈(Ni), 코발트(Co), 철(Fe), 백금(Pt), 금(Au), 알루미늄(Al), 크롬(Cr), 팔라듐(Pd), 구리(Cu), 마그네슘(Mg), 망간(Mn), 몰리브덴(Mo), 로듐(Rh), tantalum(Ta), 티타늄(Ti), 텅스텐(W), 우라늄(U), 바나듐(V) 및 지르코늄(Zr)으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 금속 또는 합금을

사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 이때, 금속 촉매층의 두께는 1 nm 내지 2 nm일 수 있으며, 바람직하게는 30 nm 내지 30 um일 수 있고, 더욱 바람직하게는

- [0054] 200 내지 500 nm일 수 있다. 상기 금속 촉매층은 촉매로서의 역할뿐만 아니라 고온에서 탄소 소스층이 증발되는 것을 막아주는 역할을 하기 때문에 고품질의 그래핀이 형성되는데 중요한 역할을 한다. 따라서 두께가 이보다 얇은 경우에는 금속 촉매층이 상기한 효과를 충분히 발휘할 수 없어 그래핀의 품질이 저하되는 단점이 있어, 이와 같은 범위 내에서 그래핀 형성을 위한 충분한 촉매반응을 유도하는 것이 바람직하다.
- [0055] 또한, 촉매층은 원자층 증착법, 화학기상증착법, 스퍼터링, 증발법(evaporation) 등의 방법으로 형성될 수 있으며, 바람직하게는 스퍼터링법으로 기판상에 금속 촉매층을 형성할 수 있다.
- [0056] 예시적으로 상기 금속촉매층을 형성하기 위한 스퍼터링의 조건은 니켈 금속의 경우 무선주파수(RF, radiofrequency) 스퍼터링 장치에서 기판을 넣기 전 5×10^{-6} torr의 고진공 환경에서 아르곤 기체의 유량을 10 sccm으로 유지시키고 챔버 내부의 전체 압력을 압력 조절 밸브를 이용하여 10 mtorr로 유지시킨 조건 하에 150 W의 전력을 가해주어 700초 동안 증착을 실시하면 300 nm 가량의 금속 촉매층을 형성할 수 있다.
- [0057] 이후에, 상기 금속촉매층이 형성된 기판은 국부적 가열원을 포함한 챔버내에 장입하여 상기 국부적 가열원을 통하여 국부적으로 가열될 수 있다.
- [0058] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 국부적 가열원을 포함하는 그래핀의 제조 장치를 나타내는 단면도이고, 도 2는 도 1에 기재된 그래핀의 제조 장치의 열처리 유닛을 나타내는 평면도이다.
- [0059] 상기 도 1을 참조하면, 본 발명의 국부적 가열원을 포함하는 그래핀 제조장치는 기판지지부(104), 챔버(102), 게이트(108), 가스공급부(110, 112) 및 열처리 유닛(120)을 포함하여 이루어진다.
- [0060] 상기 기판 지지부(104)는 챔버(102) 내에 로딩된 기판(10)을 지지하기 위하여 챔버(102) 내에 배치될 수 있다. 또한, 상기 챔버(102)의 일측벽에는 게이트(108)가 구비되고, 촉매층이 형성된 기판(10)은 게이트(108)를 통해 로딩되어 기판 지지부(104) 상에 지지될 수 있다.
- [0061] 상기 가스 공급부(110, 112)는 챔버(102) 내에 탄소 소스 가스를 공급하는 탄소 소스 공급부(110), 수소 가스를 공급하는 수소 가스 공급부(112) 및 퍼지가스 공급부(미도시)를 포함할 수 있다.
- [0062] 구체적으로, 챔버(102)의 상부에는 상기 가스를 챔버(102) 내로 균일하게 공급하기 위한 샤워 헤드(106)가 배치되며, 가스 공급부(110, 112)는 샤워 헤드(106)에 배관을 통해 연결될 수 있다. 상기 배관에는 각각의 게이트 밸브(111, 113)가 구비되어 챔버(102) 내로 공급되는 상기 가스의 유량을 제어할 수 있다. 본 실시예에 있어서, 챔버 내에 가스를 공급을 위하여 샤워 헤드가 이용되었지만, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0063] 상기 샤워 헤드(106)에는 상기 가스를 기판(10) 상으로 균일하게 공급하기 위한 다수개의 노즐들을 가질 수 있다. 상기 각각의 탄소가스, 수소가스 및 퍼지가스는 샤워 헤드(106) 내에서 서로 혼합되지 않으며, 개별적으로 샤워 헤드(106)를 통해 기판(10) 상으로 공급될 수 있다.
- [0064] 또한 상기 퍼지 가스는 챔버(102) 내부의 압력을 조절하기 위한 압력 조절용 가스로도 사용될 수 있다.
- [0065] 탄소 소스 공급부(110)는 기상 탄소 공급원으로서 다양한 소스 가스를 공급할 수 있다. 예를 들면, 상기 탄소 소스 가스는 탄화수소 가스를 포함할 수 있다. 상기 탄화수소 가스의 예로서는, 메탄, 에탄, 에틸렌, 아세틸렌, 프로판, 프로필렌, 부탄, 부타디엔, 펜탄, 헥산 등을 들 수 있다. 본 실시예에 있어서, 상기 탄소 가스, 수소 가스 및 퍼지 가스 중에서 선택되는 하나 이상은 상기 탄소 소스층을 그래핀층으로 변환시키는 경우에 필요에 따라 선택적으로 적절한 양으로 공급될 수 있다.
- [0066] 즉, 본 발명에서의 국부적 가열원을 이용하여 기판상에 그래핀층을 형성하기 위해 기판을 가열하는 공정이 진행되는 동안, 챔버내에서는 상기 수소가스 또는 퍼지가스로서 아르곤 가스 등의 기체가 일정한 비율로 유입될 수 있고, 상기 기체의 종류 및 이의 유입되는 비율에 따라 그래핀의 품질에 변화를 줄 수 있다.
- [0067] 본 발명에서 상기 열처리 유닛(120)은 기판(10) 상의 촉매층을 국부적으로 가열하되 가열 부위를 이동시키는 방법에 의해 연속적인 열처리를 수행할 수 있다. 열처리 유닛(120)은 챔버(102) 내에서 기판 지지부(104) 상부에 설치될 수 있다. 열처리 유닛(120)은, 기판(10) 상에서 국부적 위치만을 가열시키기 위한 국부적 가열원(122) 및 국부적 가열원(122)을 일정한 속도로 이동시켜 기판(10) 상에서 연속적인 열처리를 수행하는 구동부(124)를 포함할 수 있다.

- [0068] 상기 국부적 가열원은 열선 등의 열원을 포함하거나 또는 레이저, 복사광 등의 광원을 포함하여 이루어지며, 열원이 이용되는 경우에는 기관의 가열효율을 위해 최대한 기관과 가깝게 위치하는 것이 바람직하다.
- [0069] 도 1 및 도 2에 도시된 바와 같이, 본 발명에서, 상기 열처리 유닛(120)내 국부적 가열원(122)으로 가열된 와이어 형태의 열원(열선)이 사용될 수 있다. 열선(122)은 구동부(124)에 의해 고정 및 지지되고, 구동부(124)는 챔버(102) 내에서 구동 지지부(128) 상에 설치된 제1 및 제2 가이드부들(126a, 126b)을 따라 이동함으로써 열선(122)의 움직임에 따라 기관(10) 상에 연속적인 열처리를 수행할 수 있다.
- [0070] 상기 열선(122)은 구동부(124)에 의해 기관(10) 상에 수평 방향으로 상대적으로 이동시킬 수 있다.
- [0071] 일반적으로 열선의 상대적 이동 속도에 의해 연속적으로 열처리가 가능하거나 또는 부분적으로 연속적인 열처리 공정이 가능할 수 있으며, 연속적인 열처리 공정의 가열 온도의 범위는 상기 열선의 종류에 따라 결정될 수 있다. 열원의 이동 속도(스캔 속도)를 분당 수십 나노미터(nm/min) 단위부터 분당 수 킬로미터(km/min) 등으로 조정이 가능하며, 바람직하게는 열선의 이동속도는 10 $\mu\text{m}/\text{min}$ 내지 40 mm/min 일 수 있고, 더욱 바람직하게는 10 $\mu\text{m}/\text{min}$ 내지 5 mm/min 일 수 있다.
- [0072] 상기 열원의 이동 속도는 기관의 한 점의 위치에서 얼마나 빨리 열을 전달받고 얼마나 빨리 냉각될 수 있는지를 나타내는 척도가 될 수 있다.
- [0073] 본 발명에서 열선(122)의 위치를 연속적으로 변화시키면서 기관(10)의 일측으로부터 순차적으로 가열 후 냉각되도록 하는 연속적인 열처리를 수행할 수 있다. 열선(122)을 이용하여 상기 기관상의 제1 부분을 가열한 후, 열선(122)을 이동시켜 상기 기관상의 상기 제1 부분을 냉각시킴과 동시에 기관상의 제1부분과 상이한 위치의 제2 부분을 가열함으로써 기관상의 탄소 소스층에 연속적인 열처리를 수행함으로써 그래핀층을 제조할 수 있다.
- [0074] 본 실시예에 있어서, 열선(122)은 기관(10)에 대하여 수평 방향으로 이동될 수 있다. 즉, 기관(10)이 고정된 상태에서 국부적 가열원인 열선(122)이 연속적으로 일방향으로 이동함으로써 기관(10)에 순차적으로 지속적인 열을 공급할 수 있다.
- [0075] 이와 다르게, 열선(122)이 정지되고, 기관(10)이 열선(10)에 대하여 상대적으로 이동될 수 있다. 즉, 국부적 가열원(122)이 일정한 위치에 고정된 상태에서 기관(10)을 수평 방향으로 이동시킬 수 있다.
- [0076] 본 발명에 있어서, 상기 국부적 가열원(122)은 금속 와이어일 수 있으며, 바람직하게는 W, Cu, Al, Ni, Ag, Cr, Ti, 및 황동(brass)으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 금속 또는 합금일 수 있으며, 이때 금속 와이어의 지름은 0.3 내지 10 mm를 가질 수 있고 바람직하게는 1 mm의 지름을 가진 와이어를 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0077] 또한 상기 와이어의 길이는 30 내지 1000 mm를 사용할 수 있고 예시적으로 160 mm를 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0078] 본 발명에서의 상기 국부적 가열원은 열선 뿐만 아니라 광원을 포함할 수 있다.
- [0079] 도 3에서는 램프 유닛이 장착된 그래핀 제조장치의 사시도를 도시하였다. 이를 참조하면, 상기 국부적인 가열원은 선형의 빔이 조사가능한 램프 장치 또는 선형의 레이저가 조사 가능한 레이저 조사장치일 수 있다. 상기 램프 유닛(200)은 기관(10) 상의 촉매층(12)을 광조사를 통해 국부적으로 가열되 가열 부위를 이동시킴으로써 연속적인 열처리를 수행할 수 있다. 램프 유닛(200)은 챔버(102) 내의 기관 지지부(104) 상부에서 기관(10)에 대하여 상대이동 가능하도록 설치될 수 있다.
- [0080] 본 발명에서, 상기 국부적인 가열원의 온도는 그래핀 생성에 있어서 중요한 요소로 작용하며, 상기 국부적인 가열원은 300 내지 2000 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도 범위일 수 있고, 바람직하게는 500 내지 1700 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도 범위로 상기 기관상의 금속촉매층과 탄소 소스층을 포함하는 기관의 제1부분 또는 제2부분을 가열시켜 기관상에 그래핀을 형성할 수 있다. 이때 형성되는 그래핀 시트의 두께는 0.2 nm 내지 20 nm일 수 있다.
- [0081] 한편, 본 발명에서는 상기 기관 전체를 균일하게 가열시킬 수 있는 추가의 가열수단(미도시)을 포함할 수 있다. 상기 기관 전체를 가열할 수 있는 추가의 가열수단은 기관 하부 또는 상부에 구비되는 것이 바람직하나, 이에 제한되지 않는다.
- [0082] 예시적으로 상기 추가의 가열수단은 가열판 형태로 기관 하부에 구비되거나 또는 대면적 조사가 가능한 균일한 광원으로서 기관 상부에 구비되어 기관 전체를 가열할 수 있다.

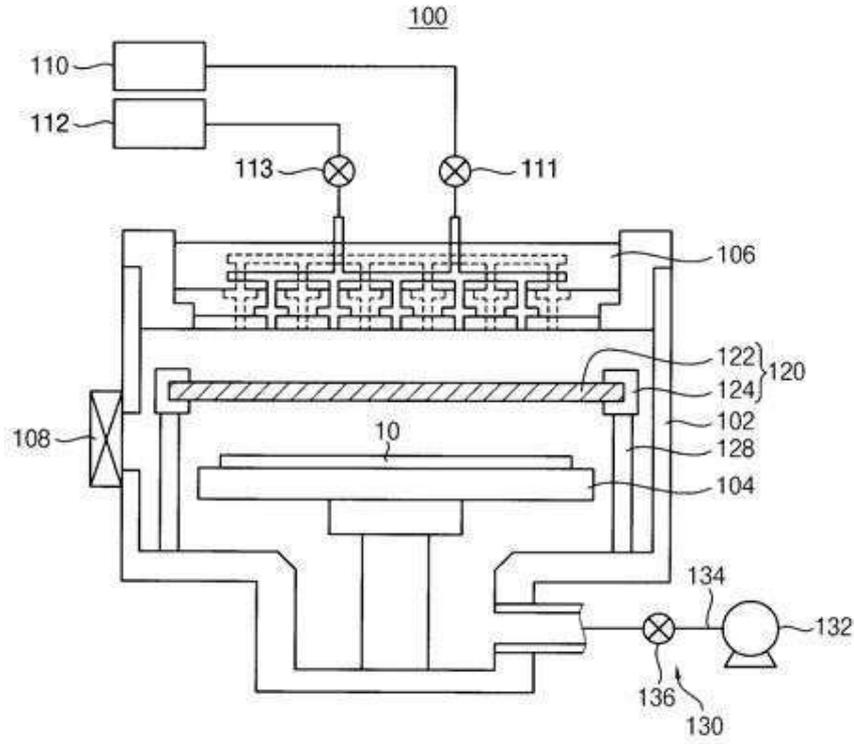
- [0083] 상기 추가의 가열수단은 본 발명에서의 국부적 가열원과 함께 기판을 가열함으로써 그래핀 제조를 도와줄 수 있고, 이에 의해 그래핀 제조시간이 단축될 수 있다.
- [0084] 본 발명에서의 상기 그래핀으로 변환가능한 탄소소스층을 그래핀으로 변환시키는 단계는 비활성 가스 분위기의 챔버내에서 이루어질 수 있다. 이 경우에 상기 비활성 가스 분위기는 퍼지가스에 의해 이루어질 수도 있고 또는 독립적인 비활성 가스 공급원에 의해 별도의 주입장치를 통해 구현될 수도 있다.
- [0085] 또한 본 발명에서 상기 금속촉매층을 제거하는 단계는 그래핀 층이 형성된 기판을 에칭함으로써 그래핀층상에 존재하는 금속촉매층을 제거할 수 있다.
- [0086] 일반적으로 금속 촉매층의 제거 공정으로 산 또는 염기처리, 연마 등에 의한 기계적처리 등이 가능하다.
- [0087] 상기 산 또는 염기처리는 상기 촉매를 산 또는 염기에 의해 용해 및 제거하는 공정으로서 상기 금속촉매층이 형성된 기판을 소정 농도의 산 또는 염기, 또는 산화제 등에 소정시간 동안 침지하여 수행할 수 있으며, 이때 상기 농도 및 침지 시간은 상기 촉매층의 종류 및 두께에 따라 적절하게 조절될 수 있다.
- [0088] 상기와 같은 산처리를 위한 산으로서는 유기 카르복실산 등의 유기산 또는 염산, 황산 등의 무기산을 사용할 수 있고, 상기 산화제로서는 과산화수소, 산화철 등을 사용할 수 있다. 또한 상기 기계적 처리는 CMP 등의 연마제에 의한 금속층의 연마방법이 사용가능하다.
- [0089] 본 발명에서는 상기 금속 촉매층의 제거과정으로 산화제 또는 산성용액의 에칭액에 의해 이루어질 수 있는데, 에칭액으로는 염산, 불화수소(HF), BOE(buffered oxide etch), 염화제2철(FeCl₃) 용액, 질산제2철(Fe(NO₃)₃)용액 과산화황산 암모늄(Ammonium persulfate) 등이 사용될 수 있고, 바람직하게는 0.1 내지 1.0 M의 과황산 암모늄(Ammonium persulfate)을 사용하여 상기 금속 촉매층을 에칭할 수 있다.
- [0090] 또한 본 발명은 이산화실리콘 층을 포함하는 기판상에 그래핀층을 전사공정없이 직접적으로 형성할 수 있다. 이를 도 4를 통해 보다 자세히 설명하고자 한다.
- [0091] 도 4 a에서는 상기 국부적 가열원을 이용한 종래 기술에 따른 그래핀의 제조방법으로서 그래핀으로 변환가능한 탄소소스층과 촉매층을 포함하지 않고, 단순히 구리층을 포함하는 기판상에 탄소가스원을 공급하며 상기 국부적 가열원을 이동시킴에 따라 그래핀을 제조하는 방법을 도시한 것이다.
- [0092] 이는 본 발명과 달리 그래핀 층을 형성하기 위한 탄소소스가 외부의 탄소가스원에 의해 공급되며, 이에 의해 제조되는 그래핀 층을 이산화실리콘 층상에 이용하기 위해서는 상기 제조된 그래핀 층을 실리콘 기판상에 전사시키는 전사 공정이 필수적으로 요구된다.
- [0093] 한편, 도 4b에서는 본 발명에 의한 그래핀층의 형성방법을 도시한 것으로, 그래핀으로 변환가능한 탄소소스층과 금속층이 형성된 기판상에 국부적 가열원을 이용하여 상기 기판을 국부적으로 가열하며, 상기 국부적 가열원을 이동시킴으로써 그래핀층을 형성하는 것을 알 수 있다.
- [0094] 즉, 본 발명에 의한 그래핀층의 제조방법은 도 4b에서와 같이 이산화실리콘층상에 탄소 소스층을 형성하고 이를 국부적 가열원에 의해 그래핀으로 제조함으로써 종래기술에서 필수적으로 요구되는 그래핀의 전사 공정이 필요없이 이산화실리콘층상에 직접적으로 그래핀층을 형성할 수 있는 장점이 있다.
- [0095] 또한 본 발명은 상기 제조방법에 의해 제조되는 그래핀층을 포함하는 기판을 제공할 수 있다.
- [0096] 본 발명에서의 그래핀 층을 포함하는 기판은 결정립의 크기가 큰 그래핀층을 기판상에 형성함으로써 결정립의 크기가 커지므로 결정립계가 줄어들며, 또한 그래핀층을 형성하기 위한 열원의 이동에 따라 가열과 냉각이 일정한 방향성을 가지게 되므로 결정립계 또한 일정한 방향성을 가지고 배열하게 되어, 결정립계에 의한 결함을 개선할 수 있는 장점이 있어, 반도체 장치 또는 다양한 전자재료에 응용될 수 있다.
- [0097] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되지 않는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다.
- [0098] (실시예)
- [0099] 실시예 1
- [0100] 단계 1-1. 그래핀으로 변환가능한 탄소소스층 형성 및 금속촉매층 형성

220 : 덮개

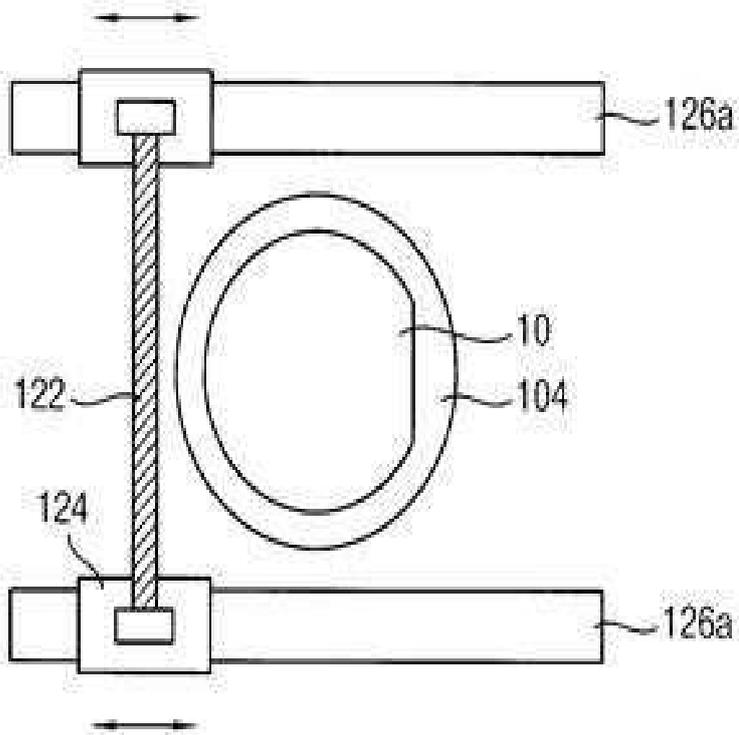
222: 반사판

도면

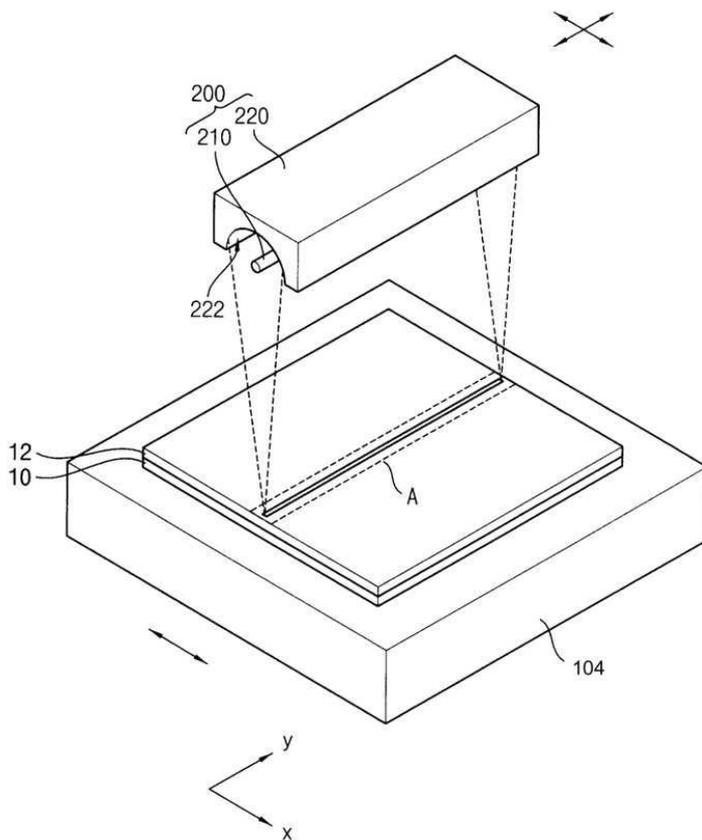
도면1



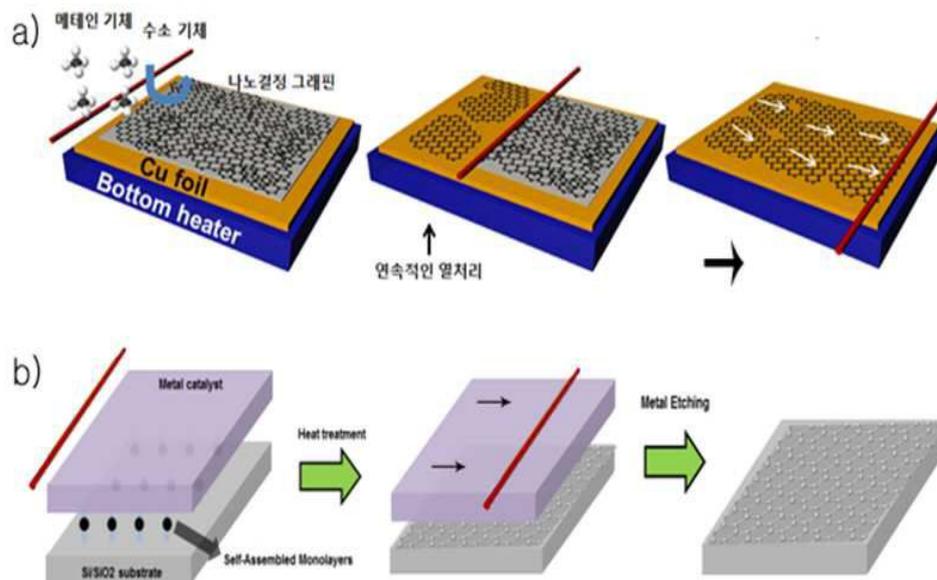
도면2



도면3



도면4



도면5



도면6

