(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0108298
(43) 공개일자 2018년10월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 21/027 (2006.01) *H01L 21/02* (2006.01)
H01L 21/3065 (2006.01) *H01L 21/324* (2017.01)
H01L 21/463 (2006.01) *H01L 29/16* (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01L 21/0274 (2013.01)
H01L 21/02041 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0037862
(22) 출원일자 2017년03월24일
심사청구일자 2017년03월24일

(71) 출원인
충남대학교산학협력단
대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)
(72) 발명자
김의태
대전광역시 중구 태평로113번길 35 (태평동)
충트란남
대전광역시 유성구 대학로 99, 충남대학교 공과대학 1호관 311호 (궁동)
(74) 대리인
김원준

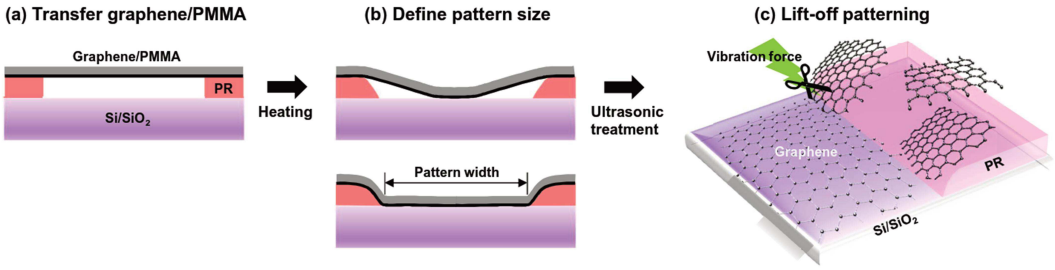
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 **그래핀 또는 그래핀-금속 복합체 박막의 패터닝 방법**

(57) 요 약

본 발명은 고가의 장비를 사용하지 않고도 간단한 공정에 의해 온화한 조건에서 경제적으로 대면적의 기판 상에 그래핀 또는 그래핀-금속 복합체 박막을 패터닝할 수 있는 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 (A) 기판 상에 포토레지스트 패턴을 형성하는 단계; (B) 포토레지스트 패턴 상에 포토레지스트 패턴과 그래핀층이 접촉되도록 그래핀/지지층 필름을 부착하는 단계; (C) 그래핀/지지층 필름이 부착된 기판을 열처리하여 기판 상에 그래핀/지지층 필름을 밀착시키는 단계; (D) 그래핀/지지층 필름이 밀착된 기판을 지지층과 포토레지스트의 용매에 침지하고 초음파 처리하는 단계; 및 (E) 기판을 세척하고 건조하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 기판 상에 그래핀 박막 또는 그래핀-금속 복합체 박막을 패터닝하는 방법에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
H01L 21/02603 (2013.01)
H01L 21/3065 (2013.01)
H01L 21/324 (2013.01)
H01L 21/463 (2013.01)
H01L 29/1606 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

(A) 기판 상에 포토레지스트 패턴을 형성하는 단계;

(B) 포토레지스트 패턴 상에 포토레지스트 패턴과 그래핀층이 접촉되도록 그래핀/지지층 필름을 부착하는 단계;

(C) 그래핀/지지층 필름이 부착된 기판을 열처리하여 기판 상에 그래핀/지지층 필름을 밀착시키는 단계;

(D) 그래핀/지지층 필름이 밀착된 기판을 지지층과 포토레지스트의 용매에 침지하고 초음파 처리하는 단계; 및

(E) 기판을 세척하고 건조하는 단계;

를 포함하는 것을 특징으로 하는 기판 상에 그래핀 박막을 패터닝하는 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 (C) 단계의 열처리는 상기 포토레지스트 및 상기 지지층의 유리전이온도보다 높은 온도에서 이루어지는 것을 특징으로 하는 기판 상에 그래핀 박막을 패터닝하는 방법.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 지지층은 PMMA(폴리메틸메타크릴레이트) 재질이며,

상기 (C) 단계의 열처리는 80~200℃에서 이루어지는 것을 특징으로 하는 기판 상에 그래핀 박막을 패터닝하는 방법.

청구항 4

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 (D) 단계의 초음파 처리는 5초~5분간 이루어지는 것을 특징으로 하는 기판 상에 그래핀 박막을 패터닝하는 방법.

청구항 5

(A) 기판 상에 포토레지스트 패턴을 형성하는 단계;

(B) 포토레지스트 패턴 상에 금속층을 형성하는 단계;

(C) 상기 금속층 상에 그래핀/지지층 필름을 부착하는 단계;

(D) 그래핀/지지층 필름이 전사된 기판을 열처리하여 기판 상에 그래핀/지지층 필름을 밀착시키는 단계;

(E) 그래핀/지지층 필름이 밀착된 기판을 지지층과 포토레지스트의 용매에 침지하고 초음파 처리하는 단계; 및

(F) 기판을 세척하고 건조하는 단계;

를 포함하는 것을 특징으로 하는 기판 상에 그래핀-금속 복합체 박막을 패터닝하는 방법.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 금속층은 금속 박막층 또는 금속 나노입자층인 것을 특징으로 하는 기판 상에 그래핀-금속 복합체 박막을 패터닝하는 방법.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 금속 나노입자는 은나노선인 것을 특징으로 하는 기판 상에 그래핀-금속 복합체 박막을 패터닝하는 방법.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 은나노선층은 은나노선을 물과 알콜의 1:1~3:1(v/v) 혼합액에 분산시켜 코팅하는 것에 의해 제조되는 것을 특징으로 하는 기판 상에 그래핀-금속 복합체 박막을 패터닝하는 방법.

청구항 9

제 1 항의 방법에 의해 패턴화된 그래핀 박막을 포함하는 소자.

청구항 10

제 5 항의 방법에 의해 패턴화된 그래핀-금속 복합체 박막을 포함하는 소자.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 고가의 장비를 사용하지 않고도 간단한 공정에 의해 온화한 조건에서 경제적으로 대면적의 기판 상에 그래핀 또는 그래핀-금속 복합체 박막을 패터닝할 수 있는 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 유연한 투명 전도성 필름(TCFs, Flexible transparent conductive films)은 유연하고 착용 가능한 태양전지, 유기 발광 다이오드(OLED), 디스플레이 및 터치 스크린 패널과 같은 신흥 소프트 전자 및 광전자 장치에 응용가능하여 광범위하게 연구되고 있다. 인듐 주석 산화물(ITO, indium tin oxide)과 불소 도핑 산화 주석(FTO, fluorine-doped tin oxide)과 같은 상업용 투명 전도성 산화물은 작은 변형에 의해서도 쉽게 깨지기 때문에 유연한 장치에 사용하기에는 적합하지 않다. 전도성 고분자, 탄소 나노 튜브, 그래핀(graphene), 금속 나노와이어 및 이들 재료의 혼성물인 그래핀-금속 복합체는 높은 광학 투명성, 우수한 전기 전도성 및 우수한 기계적 유연성으로 인하여 최근 주목을 받고 있다. Zhu 등은 금속 박막의 포토리소그래피와 습식 에칭에 의해 금속 그리드가 형성된 유연한 그래핀-금속 그리드 박막은 광 투과율(T)이 90 %, 시트 저항이 20Ω/sq임을 보고 하였다. Tien 등은 은나노선과 그래핀 나노시트의 복합체 박막이 시트 저항이 86Ω/sq(T = 80 %)임을 보고하였다. Ruoff 등은 은나노선의 서브퍼콜레이팅(subpercolating) 네트워크에 전사된 그래핀 필름의 면저항이 64Ω/sq(T = 94 %)임을 보고하였다. 이 등은 33Ω/sq(T = 94 %)의 낮은 면저항 및 우수한 유연성(27 %의 굽힘 변형률)을 갖는 유연한 그래핀-Ag 전극을 보고하였다. 이와 같이 그래핀-금속 복합체는 다른 유형의 TCF보다 우수한 성능

을 나타내지만, 그래핀-금속 복합체의 미세 패턴화 공정이 복잡하고 고가이며 시간이 많이 소요되기 때문에 실제 장치에 응용하는 것이 제한적이었다.

[0003] 전극 미세 패터닝은 특히 현대 및 차세대 고 픽셀화 및 배열 소자 제작에 있어서는 비용과 시간이 많이 소요되는 공정이다. 그래핀과 그래핀-금속 복합체의 마이크론(micron)과 나노 단위의 패터닝은 포토리소그라피(photolithography) 공정없이 집속 이온 빔(focused ion beam) 또는 레이저 스크라이빙(laser scribing)을 이용하여 직접 쓰기방식에 의해 패턴 형상을 식각하거나, 포토리소그라피 후 식각하는 공정을 사용하여 이루어진다. 그러나 직접 쓰기방식에 의한 패터닝은 대면적 기판의 대량 생산에는 부적합하며, 반도체 산업에서 널리 사용되는 전통적인 포토리소그라피 공정을 기반으로 한 패터닝 방법이 가장 간단하고 경제적이다. 포토리소그라피 기반의 패터닝은 이후 건식 또는 습식 식각 공정이 수반되며, 일반적으로 그래핀-금속 복합체의 식각은 그래핀에 대한 플라즈마 식각과 금속에 대한 습식 식각 두단계의 공정에 의해 이루어진다. 그래핀의 식각에 널리 사용되는 O_2 또는 H_2 플라즈마는 유기화합물에 유해하며, 특히 유연성 기판이나 고분자 기판을 사용하는 경우에는 플라즈마 식각과정에서 손상이 일어난다. 금속의 패터닝을 위한 습식 식각에 사용되는 강산 기반의 식각액 또한 유기물 기반의 활성층과 기판을 손상시키고 오염시킬 수 있다. 따라서 식각 공정은 기판이나 매트릭스 물질에 따라 그 적용성이 크게 감소한다. 더욱이 두 단계의 공정에 의한 그래핀-금속 복합체의 패터닝은 생산성을 저하시키고 공정비용을 상승시키는 문제가 있다.

[0004] 리프트-오프(lift-off) 방식에 의한 패터닝은 기판이 쉽게 손상될 우려가 있거나, 패터닝할 재료의 식각이 어려운 경우 포토리소그라피 작업 후 재료를 증착하고, 포토레지스트(photoresist)를 용매에서 제거하는 것에 의해 포토레지스트 상에 증착된 물질을 함께 벗겨내는 방법이다. 리프트-오프 방식은 패턴화된 포토레지스트를 용해시킬 수 있는 용매를 사용하는 것에 의해 온화한 조건에서 패터닝이 가능하므로 기판에 손상이 없고, 플라즈마와 같은 고가의 장비를 필요로 하지 않으며 간단한 방법에 의해 대면적의 패터닝이 가능하다는 장점이 있다. 그러나 패터닝된 포토레지스트와 기판의 단차에 의해 기판에 증착된 부분과 포토레지스트 상에 증착된 부분의 연속성이 없어야만 리프트-오프 방식에 의한 패터닝이 가능하다. 포토레지스트 상에 그래핀 박막을 전사하는 경우에는 그래핀 박막의 유연성과 전사의 특성으로 인하여 불연속적인 그래핀층이 형성되지 않기 때문에 리프트-오프 방식을 이용할 수 없었다.

[0005] 이 때문에 등록특허 제10-1461978호는 (A) 촉매 금속층 상에 그래핀층을 형성하는 단계; (B) 상기 그래핀층 상에 패턴된 필름을 형성하는 단계; (C) 상기 패턴된 필름 상에 지지층을 위치시키는 단계; (D) 상기 촉매 금속층을 제거하는 단계; (E) 상기 패턴된 필름을 제거하여 그래핀층을 패터닝 하는 단계; (F) 상기 패턴된 그래핀층 상에 기판을 위치시키는 단계; 및 (G) 상기 지지층을 제거하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 패턴된 그래핀의 제조방법을 제안하였다. 상기 방법에서는 (E) 단계에서 그래핀층의 패터닝 단계에 리프트-오프 방식에 의해 패턴된 필름을 제거하기는 하지만, 전체 공정이 너무 복잡하여 리프트-오프 방식의 장점을 충분히 살릴 수 없었다. 또한 미리 패턴화된 그래핀 박막을 기판 상에 전사하여야 하므로 그래핀 패턴을 기판의 정확한 위치에 전사시켜야 하는 어려움이 있었다.

[0006] 또한 레지스트 패턴 상에 시드 금속층을 형성하고 시드 금속층 상에 그래핀을 형성하여 패턴화된 그래핀의 임프린트 스탬프를 형성하거나(등록특허 제10-1105249호), 고분자 기재 상에 그래핀을 형성한 후 핫엠보싱 임프린트를 통해 그래핀층에 패턴을 형성한 후(등록특허 제10-1436911호) 패턴화된 그래핀층을 전사하는 방법에 의해 패턴화된 그래핀층을 형성하였다. 그러나 이와 같은 방법 역시 전사과정에서 미세한 패턴을 정밀한 위치에 정확하게 위치시켜야 하는 문제가 있고, 그나마도 그래핀의 패터닝에는 적용이 가능하지만, 그래핀-금속 복합체의 패터닝은 불가능한 문제가 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 등록특허 제10-1461978호

(특허문헌 0002) 등록특허 제10-1105249호

(특허문헌 0003) 등록특허 제10-1436911호

비특허문헌

[0008] (비특허문헌 0001) Zhu 등, ACS Nano 2011, 5 (8), 6472-6479.

(비특허문헌 0002) Tien 등, Carbon 2013, 58, 198-207.

(비특허문헌 0003) Ruoff 등, Nano Letters 2012, 12 (11), 5679-5683.

(비특허문헌 0004) Lee 등, Nano Letters 2013, 13 (6), 2814-2821.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명은 고가의 장비를 사용하지 않고도 간단한 공정에 의해 대면적에 대해 기판 상에 경제적으로 패턴을 직접 형성할 수 있는 그래핀 또는 그래핀-금속 복합체 박막의 패터닝 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0010] 또한 본 발명은 패터닝 과정이 온화하여 기판 또는 기판에 형성된 활성층에 손상을 주지 않으므로, 열이나 화학약품에 약한 유연성 기판을 비롯하여 다양한 기판에 적용이 가능한 그래핀 또는 그래핀-금속 복합체 박막의 패터닝 방법을 제공하는 것을 또 다른 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0011] 전술한 목적을 달성하기 위한 본 발명은 (A) 기판 상에 포토레지스트 패턴을 형성하는 단계; (B) 포토레지스트 패턴 상에 그래핀/지지층 필름을 전사하는 단계; (C) 그래핀/지지층 필름이 전사된 기판을 열처리하여 기판 상에 그래핀/지지층 필름을 밀착시키는 단계; (D) 그래핀/지지층 필름이 밀착된 기판을 지지층과 포토레지스트의 용매에 침지하고 초음파 처리하는 단계; 및 (E) 기판을 세척하고 건조하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 기판 상에 그래핀 박막을 패터닝하는 방법에 관한 것이다.

[0012] 상기 (A) 단계는 기판 상에 포토레지스트를 사용하여 패턴을 형성하는 단계이다. 상기 "기판"은 그래핀의 패턴이 형성될 기재로, 단일층의 기재만을 의미하는 것이 아니라 기재 상에 다층의 활성물질층이 형성되어 있는 것을 포괄하는 의미이다.

[0013] 상기 "포토레지스트 패턴"은 포토레지스트를 사용하여 통상의 포토리소그라피에 의해 생성되는 것으로, 당업자에게는 널리 알려져 있는 방법이므로 이에 대한 상세한 설명은 생략한다.

[0014] 상기 (B) 단계는 그래핀의 패터닝을 위하여 포토레지스트 패턴 상에 그래핀/지지층 필름을 부착하는 단계이다. 이때 포토레지스트 패턴과 그래핀층이 접촉되도록 즉, 지지층과 기판의 최하부가 각각 상면과 하면이 되도록 그래핀/지지층 필름을 부착시킨다. 본 단계에서 부착된 그래핀/지지층 필름은 도 1의 (a)에 도시된 바와 같이 기판과 이격되어 포토레지스트(PR) 패턴 상에 걸쳐져 있는 상태로 존재한다.

[0015] 상기 "그래핀/지지층 필름"은 종래기술에서 그래핀 전사를 위해 그래핀 박막에 지지층을 형성한 상태의 필름을 의미한다.

[0016] 본 발명에서는 이미 생성된 그래핀을 포토레지스트 패턴에 전사하는 것으로 그래핀의 성장 방법 자체가 관심의 대상은 아니므로 어떤 방법에 의해 제조된 그래핀을 사용하여도 무방하여, 당업계에서 그래핀의 형성을 위해 통상적으로 사용하는 방법을 특별한 제한없이 사용할 수 있다. 예를 들어, 그라파이트로부터의 기계적인 박리나, 에피텍셜법에 의한 그래핀층의 성장, 화학기상증착법에 의한 그래핀의 성장 등에 의해 그래핀이 제조될 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0017] 상기 "지지층"은 통상의 그래핀의 전사 시 사용되는 재질이라면 어떤 것이든 사용 가능하며, 당업자라면 종래기술을 통해 적절한 재질과 방법을 선택하여 지지층을 형성하는 것은 용이할 것이므로 이에 대한 상세한 설명은 생략한다.

[0018] 이후 (C) 단계에서 열처리하는 것에 의해 포토레지스트 패턴 상에 걸쳐져 있던 그래핀/지지층 필름은 포토레지스트 패턴이 형성되어 있지 않은 기판 영역에 밀착된다. 그래핀/지지층 필름이 노출된 기판 영역에 효과적으로 밀착되기 위해서는 본 단계에서의 열처리는 상기 포토레지스트 및 지지층의 유리전이온도보다 높은 온도에서 이루어지는 것이 바람직하다. 열처리 온도가 지지층의 유리전이온도보다 높아지면, 지지층은 유연성을 갖게 된다. 그래핀층 자체는 유연성이 있으므로 지지층이 유연해짐에 따라 무게에 의해 점점 처지려는 성향을 갖게

되며, 포토레지스트 역시 유리전이온도 이상에서 유동성이 생기므로 끝단의 형상이 완만하게 되면서 그래핀/지지층의 이동을 촉진하여 포토레지스트 패턴 상에 걸쳐져 있던 그래핀/지지층 필름은 도 2의 (b)의 상단 그림과 같이 노출된 기판에 닿게 된다. 이후 열처리가 계속되면 그래핀/지지층은 도 2의 (b)의 하단 그림과 같이 기판에 밀착되어 패턴을 규정하게 된다. 만일 상기 지지층의 재질이 유연성 재질이라면, 지지층의 유리전이온도와 무관하게 포토레지스트의 유리전이온도 이상이 되도록 열처리하여도 무방하다.

[0019] 열처리 온도는 지지층의 종류에 따라 적절한 온도를 사용할 수 있을 것이므로 일괄적으로 그 온도 및 열처리 시간을 규정하는 것은 무의미하다. 예를 들어 유리전이온도가 85~115℃로 알려진 PMMA(폴리메틸메타크릴레이트)를 지지층으로 사용하는 경우에는 80~200℃에서 열처리하는 것이 바람직하다. 따라서 열에 약한 고분자 수지의 유연성 기판에도 본 발명의 패터닝 방법을 적용하는 것이 가능하다. 열처리 온도가 높을수록 짧은 시간의 열처리에 의해서도 그래핀/지지층 필름을 효율적으로 밀착시킬 수 있음은 당연하다. 하기 실시예에서 확인할 수 있듯이 PMMA 지지층을 사용하는 경우 150℃에서 열처리한다면 2분간 열처리하는 것으로 충분하였다.

[0020] 상기 (D) 단계는 그래핀/지지층 필름이 밀착된 기판을 지지층과 포토레지스트의 용매에 침지시켜 용해시키는 한편 초음파처리에 의해 기판에 밀착되지 않은 그래핀을 제거하는 단계이다. 하기 실시예에서는 지지층인 PMMA와 포토레지스트에 대한 공통 용매로서 아세톤을 사용하였으나, 이에 한정되는 것은 아니며 기판에 손상을 주지않고 PMMA와 포토레지스트를 제거할 수 있는 것이라면 어떤 용매를 사용하여도 무방하다. 상기 기판을 지지층과 포토레지스트의 용매에 침지하면 지지층과 포토레지스트는 용매에 용해되어 제거되지만, 포토레지스트의 상부 영역에 존재하던 그래핀은 용매에 분산되어 떠있는 상태로 존재한다. 초음파는 기판에 밀착되어 있지 않은 그래핀을 절단하는 역할을 하여 기판에 밀착되어 있지 않은 부분을 제거하는 것에 의해 그래핀의 패턴이 가능하다. 상기 초음파 처리는 5초~5분간 이루어지는 것이 바람직하다.

[0021] 이후, (E) 단계에서 기판을 세척하고 건조하는 것에 의해 기판의 표면개질이나 코팅 처리 없이도 기판 상에 직접적으로 그래핀 박막을 패터닝할 수 있다. 또한 상기 그래핀 박막의 패터닝은 온화한 조건에서 이루어지기 때문에 실리콘 웨이퍼나 유리와 같은 경질의 기판 뿐 아니라, 고분자 수지로 이루어진 유연성 기판에도 적용이 가능하다.

[0022] 최근에는 극단자외선(Extreme Ultraviolet, EUV)을 포토리소그라피에 적용함에 따라 수nm 수준의 정밀도로 포토레지스트의 패턴을 형성할 수 있으므로, 포토리소그라피를 기반으로 하는 본 발명의 방법에 의하면 수십nm 수준의 패턴 간격을 갖는 그래핀의 패터닝이 역시 가능하다. 뿐만 아니라 ㎛ 단위, 더 나아가 ㎝ 단위의 패터닝에도 문제없이 적용할 수 있으므로, 디스플레이, 터치스크린 패널 또는 다양한 전극재료 등 그 용도에 따라 요구되는 모든 범위의 그래핀 패터닝에 본 발명의 방법을 용이하게 적용할 수 있을 것이다.

[0023] 또한 본 발명은 (A) 기판 상에 포토레지스트 패턴을 형성하는 단계; (B) 포토레지스트 패턴 상에 금속층을 형성하는 단계; (C) 상기 금속층 상에 그래핀/지지층 필름을 부착하는 단계; (D) 그래핀/지지층 필름이 전사된 기판을 열처리하여 기판 상에 그래핀/지지층 필름을 밀착시키는 단계; (E) 그래핀/지지층 필름이 밀착된 기판을 지지층과 포토레지스트의 용매에 침지하고 초음파 처리하는 단계; 및 (F) 기판을 세척하고 건조하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 기판 상에 그래핀-금속 복합체 박막을 패터닝하는 방법에 관한 것이다. 상기 방법은 포토레지스트 패턴 상에 그래핀/지지층 필름을 부착시키기 전에 (B) 포토레지스트 패턴 상에 금속층을 형성하는 단계를 포함하는 것을 제외하면 전술한 기판 상에 그래핀 박막을 패터닝하는 방법과 동일하다. 따라서 하기에서는 (B) 단계에 대해서만 추가적으로 설명하며, 나머지 단계에 대해서는 그래핀 박막의 패터닝 방법을 준용할 수 있다.

[0024] 상기 (B) 단계에서의 금속층은 연속적인 금속 박막층이거나, 불연속적인 금속 나노입자층일 수 있다. 금속 박막층이나 금속 나노입자층의 형성방법 역시 포토레지스트 패턴 형성이나 그래핀 형성과 마찬가지로 종래기술에 의한 어떤 방법을 사용하여도 무방하며, 금속의 종류 또한 제한되지 않는다. 또한 금속 박막층을 형성할 것인가, 금속 나노입자층을 형성할 것인가도 패턴화된 그래핀-금속 복합체 박막의 용도에 따라 적절히 선택할 수 있다. 본 발명이 패턴화된 그래핀-금속 복합체 박막이 유연성 소자에 적용되는 경우에는, 불연속적인 금속 나노입자층에 비해 연속적인 금속 박막층의 경우 굽힘에 의해 전기적 특성이 열화될 수 있으므로 금속 나노입자층을 사용하는 것이 바람직하다.

[0025] 금속 나노입자 역시 형상에 의해 제한되지 않으며, 나노선, 나노로드, 나노튜브 등을 사용할 수 있다. 특히 나노선의 경우에는 나노선의 네트워크 형성으로 인하여 전기적 특성이 우수하여, 하기 실시예에서는 은나노선을 예로 그래핀-금속 복합체 박막을 패터닝하였으나 이에 한정되지 않는 것임은 당연하다.

[0026] 코팅에 의해 형성되는 나노입자층의 균일성은 점도와 표면장력과 같은 분산용매의 영향을 받는다. 실시예에서 예시한 은나노선은 물에 비해 알콜에 더 효과적으로 분산되지만, 알콜은 포토레지스트를 용해시켜 패턴을 손상시킨다. 이에 반해 물은 기판에는 영향이 없으나 표면장력이 높고 증발속도가 낮기 때문에 코팅 과정에서 은나노선이 응집되는 결과를 낳는다. 이러한 문제를 해소하기 위하여 본 단계에서 은나노선의 코팅층을 형성한다면, 물과 알콜의 1:1~3:1 (v/v) 혼합물을 사용하여 은나노선을 분산시킨 후 코팅하는 것이 바람직하다. 이에 의해 포토레지스트 패턴의 손상이나 은나노선의 응집없이 균일한 은나노선층을 형성할 수 있다.

[0027] 본 발명은 상기 방법에 의해 패턴화된 그래핀 박막 혹은 그래핀-금속 복합체 박막을 포함한 소자에 관한 것이다. 하기 실시예에서는 염료감응 태양전지를 예로 들었으나, 이외에도 OLED, 디스플레이, 모바일 장비, 터치스크린 등 그래핀 또는 그래핀-금속 복합체 박막의 패턴화가 필요한 다양한 분야에 적용할 수 있다.

발명의 효과

[0028] 이상과 같이 본 발명의 패터닝 방법에 의하면 기판 상에서 원하는 위치에 직접적으로 그래핀 또는 그래핀-금속 복합체 박막의 패턴을 형성할 수 있으므로, 패턴된 그래핀을 전사하는 경우 정확한 위치에 패턴을 형성할 수 없는 문제점을 해소할 수 있다.

[0029] 특히 본 발명에 의한 그래핀-금속 복합체 박막의 패터닝은 종래기술이 그래핀과 금속에 대해 각각 패터닝이 진행되어 두 단계 공정으로 진행되어야 하는 것에 비해 단일 공정으로 그래핀과 금속이 동시에 패터닝 될 수 있어 매우 효율적인 공정으로 패터닝이 가능하다.

[0030] 또한 본 발명에 의해 대면적 기판에 적용이 용이한 포토리소그라피를 기반으로 하면서도 격렬한 화학반응이나 고가의 플라즈마 장비에 의한 식각이 아닌 간단한 리프트-오프 방식에 의해 온화한 조건에서 패터닝이 이루어지므로 기판이나 활성층의 손상이 없이 그래핀 또는 그래핀-금속 복합체 박막을 패터닝 할 수 있다.

[0031] 이와 같은 본 발명의 패터닝 방법은 신뢰성있는 마이크론 단위의 패터닝이 가능하기 때문에 마이크론 단위의 패턴을 갖는 태양전지, OLED, 디스플레이, 웨어러블 장비 및 터치스크린 패널과 같은 다양한 분야에 적용 가능하다.

도면의 간단한 설명

[0032] 도 1은 본 발명에 의한 그래핀 박막의 패터닝 방법의 모식도.

도 2는 그래핀/지지층 필름의 열처리 온도에 따른 SEM 이미지 및 그래핀 패턴의 광학 이미지.

도 3은 그래핀 박막의 전사 직후 및 패터닝 후의 라만 분광 스펙트럼.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 의한 그래핀-금속 복합체 박막의 패터닝 방법의 모식도.

도 5는 그래핀-은나노선 복합체 박막의 패터닝에 따른 광투과율과 면저항의 변화를 보여주는 UV 스펙트럼 및 그래프.

도 6은 패터닝된 그래핀-은나노선 복합체 박막에서의 은나노선의 산화안정성을 보여주는 SEM 이미지.

도 7은 패터닝된 그래핀-은나노선 복합체 박막의 밴딩 테스트 결과를 보여주는 그래프.

도 8은 패터닝된 그래핀-은나노선 복합체 박막을 이용한 염료감응 태양전지의 성능을 보여주는 그래프.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0033] 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. 이러한 예시에 기초하여 본 발명의 기술적 사상의 범위 안에서 다양한 변형과 변경이 가능함은 당업자에게는 당연할 것이다.

[0034] **[실시예]**

[0035] **실시예 1 : 그래핀 박막의 패터닝**

[0036] *Journal of The Electrochemical Society* **2012**, *159* (4), K93-K96에 기재된 방법에 따라 구리 호일(Alfa Aesar, 25 ㎛ 두께)상에 유도 결합 플라즈마 화학 기상 증착에 의해 그래핀 박막을 합성하였다. 그래핀 박막

상에 폴리 메틸메타아크릴레이트(PMMA)를 500 nm의 두께로 스핀-코팅하여 전사 동안 지지층으로 사용하였다.

[0037] 그래핀 박막의 패터닝을 위해, Si/SiO_2 기판 상에 그리드 패턴 마스크(20 또는 200 ㎛ 너비)를 사용하여 UV 포토리소그래피를 통해 원하는 기판에 포토레지스트(PR; AZ5214, Clariant)를 패터닝하였다. 패터닝된 포토레지스트 상에 위에서 준비한 그래핀을 PMMA를 지지층으로 하여 전사하였다(도 1의 (a)). 그래핀의 전사 후 기판을 150 ℃에서 2 분간 가열하여 기판과 그래핀/PMMA 층이 밀착 접촉되도록 하였다(도 1의 (b)). 이후 기판을 아세톤에 10분간 침지시키고, 15 초간 초음파로 처리하였다(도 1의 (c)). 기판을 아세톤에서 꺼낸 후 이소프로필 알콜로 세척하고, N_2 가스를 사용하여 건조시켰다.

[0038] 도 2의 (a)는 그래핀/지지층 필름의 전사 직후 및 열처리 온도에 따라 2분간 열처리한 후의 구조를 보여주는 주사전자현미경(SEM, Hitachi S-4800) 사진이다. 도 2의 (a)에서 확인할 수 있듯이, 전사된 그래핀/PMMA 필름은 포토레지스트 패턴 위에 걸쳐져 있다. 포토레지스트 및 PMMA의 유리전이온도 이상의 온도로 열처리하면 포토레지스트와 그래핀의 계면은 유동성이 증대된다. 또한 그래핀 박막은 유연성이 우수하므로 그래핀/PMMA 필름은 열처리에 의해 점차 유연해지며, 무게로 인하여 점점 아래로 처지게 되어 결국 기판에 밀착하게 된다. 사용된 PR 및 PMMA는 유리전이온도(T_g)가 85~115℃이므로, 120℃ 이상의 온도로 열처리하면 그래핀/PMMA 필름을 기판에 밀착시킬 수 있으며, 열처리 온도가 높아질수록 더 빠르게 기판에 밀착시키는 것이 가능하다. 도 2의 (a)에서 120℃로 2분간 열처리한 경우 그래핀/PMMA 필름이 기판에 밀착되기 시작되며, 150℃에는 2분만에 그래핀/PMMA 필름이 기판에 완전히 밀착된 것을 확인할 수 있다.

[0039] 도 2의 (b)와 (c)는 각각 200㎛와 20㎛ 간격의 그리드 형상이 패터닝된 그래핀 패턴의 광학 현미경(Olympus BX60MF5) 사진으로, 20㎛ 및 200㎛ 패턴 모두 전체 기판에 대해 균일하고 깔끔한 패턴이 형성되었음을 보여준다. 본 발명의 패터닝 방법의 신뢰성 및 재현성은 반복된 패터닝 시도를 통해 확인하였다.

[0040] 또한 라만 분광분석 결과, 도 3에서 확인할 수 있듯이 패터닝된 그래핀과 패터닝 이전의 그래핀의 라만 분광 스펙트럼이 유사하여 패터닝 과정에서 그래핀의 결정성이 유지됨을 알 수 있었다.

[0041] **실시예 2 : 그래핀-은나노선 복합체 박막의 패터닝**

[0042] (1) 그래핀-은나노선 복합체 박막의 패터닝

[0043] 은나노선(Ag NW)은 *Materials Letters* **2017**, *194*, 66-69에 보고된 방법에 따라 NaCl (99 %, Sigma-Aldrich)과 KBr(99 %, Sigma-Aldrich)의 혼합물과 염을 매개로 한 폴리올 반응을 통해 합성하였다. 합성된 은나노선의 직경과 길이는 20-50 nm와 30-60 μm이었다.

[0044] 은나노선을 물과 에탄올의 2:1(v/v) 혼합물에 2:1의 부피비로 현탁시킨 후 그래핀의 전사 전에 200 ㎛ 너비로 패턴화된 포토레지스트 상에 1000rpm으로 스핀코팅을 한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법에 의해 패터닝을 실시하였다.

[0045] 도 4의 (a)는 본 실시예의 방법에 의한 그래핀-은나노선 복합체 박막의 패터닝에 관한 모식도이며, (b)와 (c)는 패터닝된 그래핀-은나노선 복합체 박막과 패턴 경계의 SEM 이미지이다. 도 4의 (b)와 (c)로부터 그래핀-은나노선 복합체 박막에 대해서 역시 그래핀 박막과 마찬가지로 전체 기판에 대해 균일하게, 돌출부 없이 매끄러운 경계를 갖는 패턴을 형성할 수 있음을 확인하였다.

[0046] (2) 패터닝된 그래핀-은나노선 박막의 광학적 및 전기적 특성 평가

[0047] 패터닝된 그래핀-은나노선 박막의 유연성 TCF에 적용성을 확인하기 위하여, 광투과율과 전기 저항을 측정하고 그 결과를 도 5에 도시하였다. 광투과율은 자외선-가시 광선(UV-vis) 분광 광도계(S-3100, Scinco)를 사용하여 측정하였다. 전기 저항의 측정을 위해, 쉐도우 마스크를 사용한 DC 스퍼터링 증착을 통해 시료에 Ti(10nm)/Au(100nm)의 두 개의 평행전극을 형성하였다. 전류-전압 특성은 반도체 파라미터 분석기(HP4145B)를 사용하여 -2.5V ~ +2.5V의 범위에서 측정하였다.

[0048] 은나노선의 스핀코팅에 의해 형성된 은나노선 네트워크(Ag Network) 박막은 23Ω/sq(T=87.3%)의 낮은 면저항을 나타내어, 퍼콜레이팅 은나노선의 밀도가 퍼콜레이팅 역가(thresold)를 초과함을 나타내었다. *Materials Letters* **2017**, *194*, 66-69에 보고하였듯이 은나노선 네트워크의 특성은 은나노선 현탁액의 스핀 코팅 속도를 조절하는 것에 의해 제어할 수 있다. 2000 및 3000 rpm의 높은 스핀 코팅 속도에서는 각각 53Ω/sq(T = 92 %) 및 102Ω/ sq (T = 94 %)의 시트 저항 및 투과율이 달성되었다. 이러한 특성은 30-80Ω/sq, T = 90 %의 ITO 박막 특성보다 우수하다.

[0049] 은나노선 네트워크의 성능은 그래핀층과의 혼성화(hybriding)와 패터닝을 통해 더욱 향상된다. 그래핀과 퍼콜레이팅 은나노선의 혼성화에 의해 투과율은 다소 감소(ΔT = -2.7 %)하였으나, 면저항은 9Ω/ sq (T = 84.6 %)로 현저하게 감소하였다. 이는 우수한 전도경로를 제공하는 은나노선과 은나노선의 여백을 완전히 덮는 그래핀층의 시너지 효과에 기인한다. 약 2kΩ/sq의 높은 면저항을 갖는 그래핀층에 은나노선은 그래핀의 결함(defect)과 결점과 결정립 경계에 효과적인 바이패스를 제공하는 것에 의해 그래핀의 전도도를 현저하게 향상시킨다. 총 전하수송 능력은 그래핀과 은나노선의 경로에 의해 현저히 향상된다. 한편, 그래핀층은 광투과율(97.2 %)이 우수하여 투과율 손실이 최소화된다.

[0050] 은나노선을 200 ㎛ 간격의 격자로 패터닝하면, 광투과율은 94%로 크게 증가하는 반면 면저항은 56Ω/sq로 증가한다.

[0051] 최종적으로, 패터닝된 그래핀-은나노선 복합체 박막은 면저항 18Ω/sq, 광투과율 93 %로 최고의 성능을 나타내었다. 특히, 패터닝된 그래핀-은나노선 복합체 박막은 400-1000 nm의 넓은 파장 범위에서 광투과율이 거의 일정하여, 가시 광선에서 근적외선 영역까지 다양한 분야에 유용하게 적용될 수 있음을 나타내었다.

[0052] (3) 패턴화된 그래핀-은나노선 복합체 박막의 내구성 평가

[0053] 그래핀-은나노선 복합체의 또 다른 장점은 그래핀층이 대기 또는 열악한 환경에서 은나노선을 산화 및 부식으로부터 보호할 수 있다는 점이다. 은나노선은 공기 중에서도 쉽게 산화되어 나노선 사이의 접촉 저항이 크게 증가한다. 장기 신뢰성을 조사하기 위해 위에서 전기 저항 측정을 위해 제조된 전극들을 공기 중에서 1개월 동안 방치하였다. 도 6은 제조 직후(a) 및 1개월 후(b)의 은나노선의 SEM 이미지로, 은나노선 네트워크로 제조한 전극은 한달 후 심하게 산화된 반면, 그래핀-은나노선 전극은 한달 후에도 형태가 변하지 않았다. 패터닝된 그래핀-은나노선 복합체의 면저항 역시 한달 후에도 제조 직후와 동일하였다. 이는 패터닝된 그래핀-은나노선 복합체 박막에서 은나노선 상의 그래핀층이 은나노선에 산소와 수분이 침투할 수 없도록 패턴 모서리를 따라 기판에 밀착되어 있음을 나타낸다.

[0054] 폴딩에 대한 전극의 신뢰성을 조사하기 위해 패터닝된 그래핀-은나노선 복합체 전극의 밴딩 테스트를 수행하였다. 대조군으로 패터닝된 포토레지스트 기판 상에 DC 스퍼터링에 의해 은 박막을 형성하고, 그 위에 실시예 1과 동일한 방법에 의해 그래핀을 전사한 후 열처리하고, 아세톤에 침지하여 초음파처리한 패터닝된 그래핀-은 박막 시료를 준비하였다. 은박막의 두께는 패턴화된 그래핀-은나노선 복합체 박막(18Ω/sq T=93%)과 유사한 면저항과 광투과율을 갖도록 7nm로 하였으며, 이때의 면저항은 20Ω/sq, 광투과율은 85%였다. 밴딩 테스트를 위하여 전극은 PET 기판 상에 20×20 ㎟의 크기로 제조하였으며, 도 7의 사진에서 보여주는 것과 같이 전극이 형성된 PCT 시료를 한 쪽이 고정된 두 개의 플랫폼 사이에 놓고, 고정되지 않은 플랫폼을 점진적으로 가까이 이동하여 필름이 구부려지도록 하였다. 두 플랫폼 사이의 거리에 의해 결정된 다양한 곡률 반경에서 전극의 면저항을 측정하고 그 결과를 도 7에 도시하였다.

[0055] 도 7에서 확인할 수 있듯이, 패터닝된 그래핀-은 박막은 시료가 구부러지면서 면저항이 점차 증가하여 10 mm의 거리에서는 초기에 비해 2배 이상 증가한 53Ω/sq에 달하였다. 이에 비해 패터닝된 그래핀-은나노선 복합체 박막 시료가 구부려져도 거리가 10 mm가 될 때까지 크게 변하지 않았다. PET의 ITO 전극은 유사한 밴딩 테스트에서 면저항이 2배 이상 증가한다고 보고된 바 있다. 이러한 ITO 박막 또는 은 박막을 포함한 전극의 면저항 상승은 밴딩에 따라 전극을 이루는 박막이 균열되기 때문으로 판단되며, 이에 비해 그래핀-은나노선 복합체 박막의 경우에는 밴딩에 의한 균열이 적기 때문에 면저항의 변화가 적은 것으로 예측할 수 있다.

[0056] **실시예 3 : 그래핀-은나노선 전극을 이용한 염료감응 태양전지의 제조**

[0057] 실시예 2의 방법에 따라 제조한 그래핀-은나노선 전극의 적용예로서, 이를 대향전극(counter electrode, CE)으로 사용하여 염료감응 태양전지(DSSC)를 제작하고(제조예) 상용 FTO 전극을 사용한 DSSC(비교예)의 성능과 비교하였다. 고유한 특성을 조사하기 위하여 Pt 증착없이 대향전극을 준비하였으며, 작업전극(working electrode)으로는 12 ㎛ 두께의 메조포러스 TiO_2 층과 4 ㎛ 두께의 산란 TiO_2 층을 갖는 FTO 유리를 사용하였다. 0.6M 1-메틸-3-부틸이미다졸리움 요오드(C7H13IN2, 98 %, Sigma-Aldrich), 0.03M 요오드(I_2, Sigma-Aldrich), 0.10M 구아니디움 티오시아네이트($C_2H_6N_4S$, 99 %, Sigma-Aldrich) 및 0.5M 4-t-부틸피리딘 ($C_9H_{13}N$, 96 %, Sigma-Aldrich)의 혼합물을 전해질로 사용하였다.

[0058] DSSC의 광전류 밀도-전압(J-V) 특성은 100 mW/㎠ 조도의 모의 AM 1.5G 태양광(Abet Technologies Sun 3000 solar simulator) 측정하였으며, 실리콘 기준 셀(HS Technologies PECSI01)을 사용하여 보정하였다. 패터닝된

그래핀-은나노선 복합체 박막의 대향전극으로서의 전기화학적 촉매 활성은 전기화학적 임피던스 분광법(EIS)과 순환 전압전류법(CV)을 통해 평가하였다. 염료감응 태양전지의 EIS는 개방 회로 조건 및 일정한 조명(100 mW/㎠) 하에서 수행하였다.

[0059] 도 8의 (a)는 정면 광조사에 의한 염료감응 태양전지의 J-V 특성을 나타내는 그래프이다. 전면 및 후면 조명 모두에서, 제조예의 DSSC는 비교예의 DSSC에 비해 매우 높은 효율을 나타내었다(각각 0.138% 및 0.131% vs 0.014% 및 0.013%). 제조예와 비교예의 DSSC의 단락전류밀도(Jsc), 개방회로전압(Voc) 및 필팩터(FF)는 하기 표 1과 같다.

표 1

[0060]

	대향전극	J_{sc} (mA/cm^2)	V_{oc} (mV)	*FF* (%)	*PCE* (%)
Front-side illumination	FTO	0.41	325	10.26	0.014
	Graphene-Ag NWs	1.78	710	10.95	0.138
Back-side illumination	FTO	0.41	315	10.10	0.013
	Graphene-Ag NWs	1.64	705	11.35	0.131

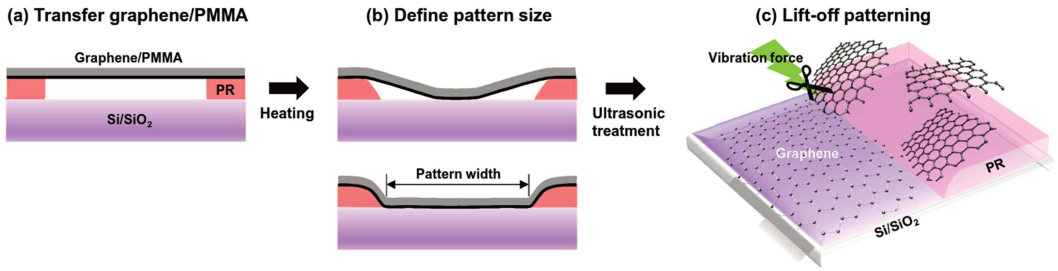
[0061] 표 1에서 확인되는 제조예의 DSSC의 효율 향상은 그래핀-은나노선 복합체의 높은 광선 투과율과 촉매활성 때문으로 사료된다. 패터닝된 그래핀-은나노선 복합체 박막은 FTO 유리(550 nm에서 T=~80%)보다 투과율이 현저하게 높다(T=93%). 이에 더하여, 그래핀-나노선 복합체는 I_3^-로부터 I^-의 재생에 대한 촉매 활성을 나타내지만, FTO 전극은 이러한 촉매활성을 나타내지 않는다. 패터닝된 그래핀-은나노선 복합체 박막 상에 Pt 촉매를 코팅한 경우에는 염료감응 태양전지의 효율은 7.87%로 향상되었다(도 8의 (a)의 내부 그래프).

[0062] 도 8의 (b)는 제조예와 비교예의 DSSC에 대하여 개방회로 조건에서 얻어진 나이키스트 선도(Nyquist Plot)이다. 높은 주파수에서의 반원은 대향전극/전해질 계면에서의 전하이동저항(Rct)을 나타낸다. 제조예의 전하이동저항은 비교예에 비해 현저히 낮아, 촉매 활성이 더 높음을 나타내었다.

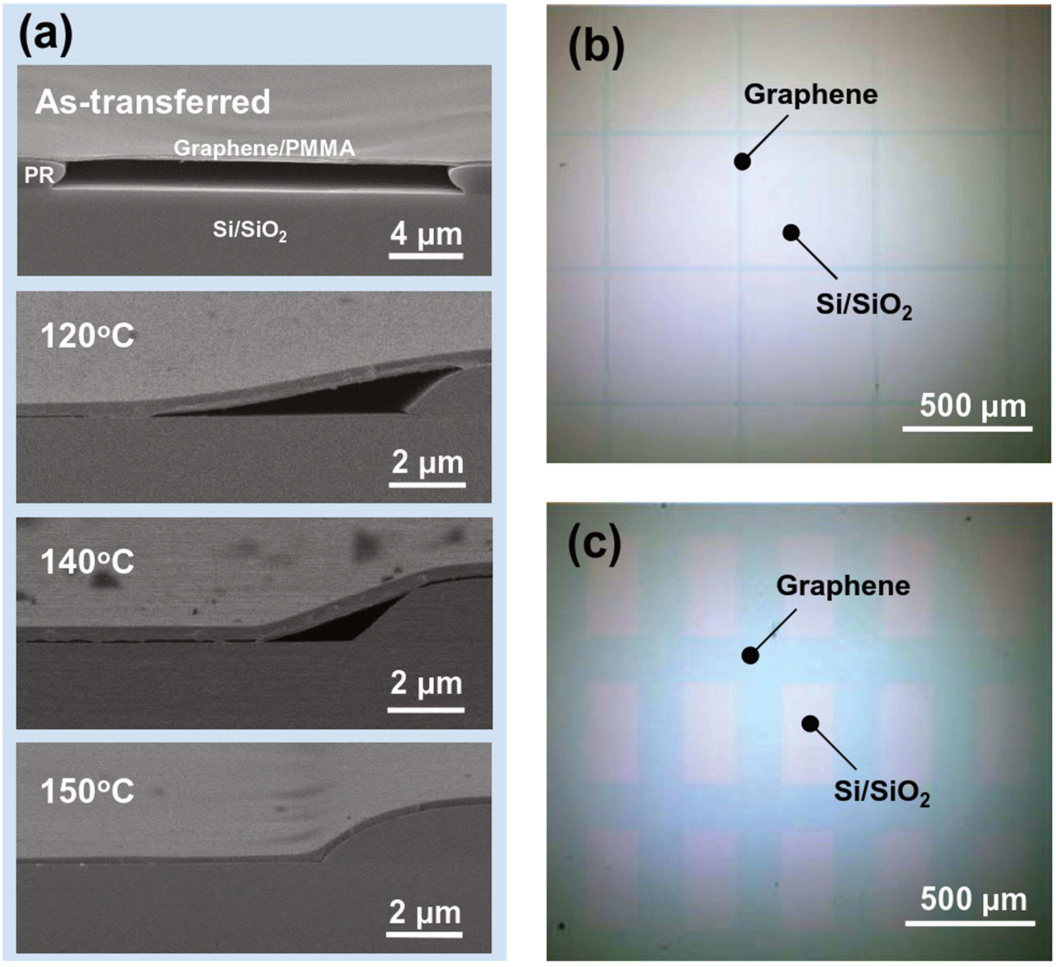
[0063] 도 8의 (c)는 제조예의 DSSC에 대한 CV 곡선으로, -0.26V에서 I_3^-가 I^-로 환원되는 피크를 보여주어, 대향전극에 촉매활성이 있음을 시사하였다. 이에 반해, FTO와 유리의 촉매 활성은 0이다. 따라서 CV에서 얻어진 피크는 그래핀 존재로 인한 I_3^-의 환원에 기인한 것으로 표식될 수 있다.

도면

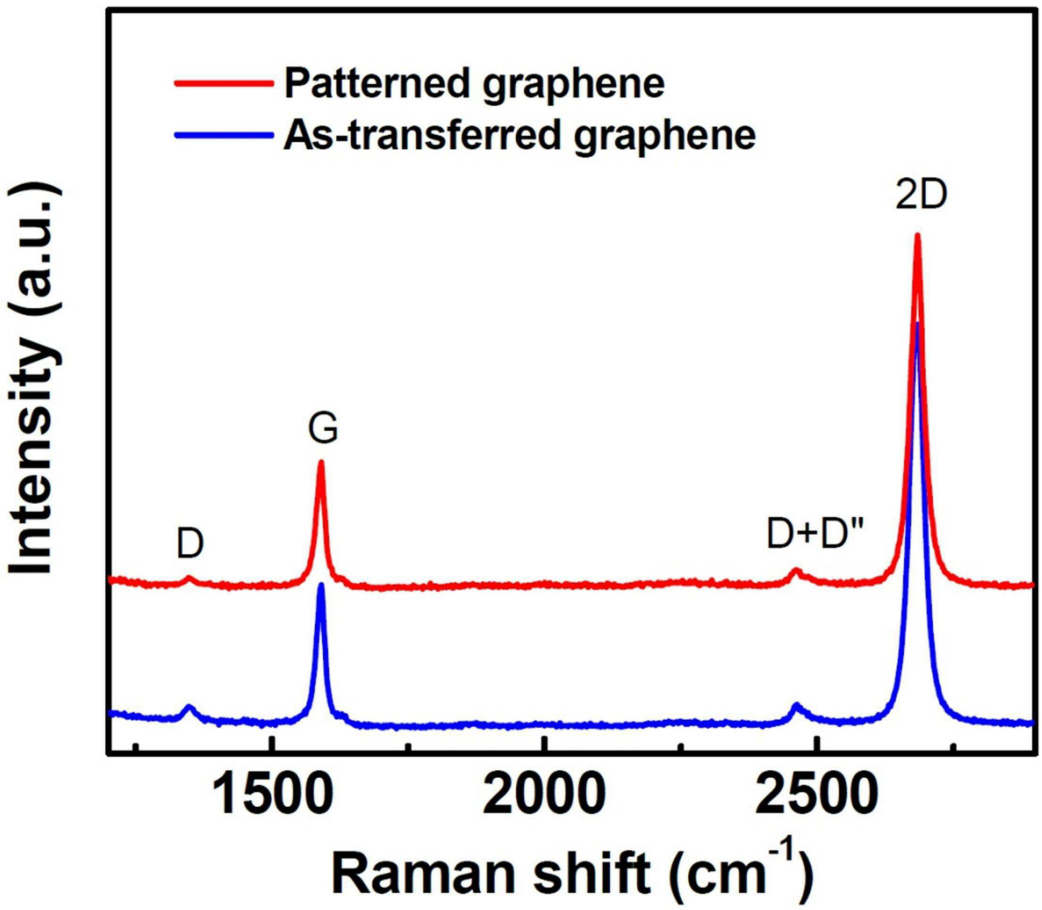
도면1



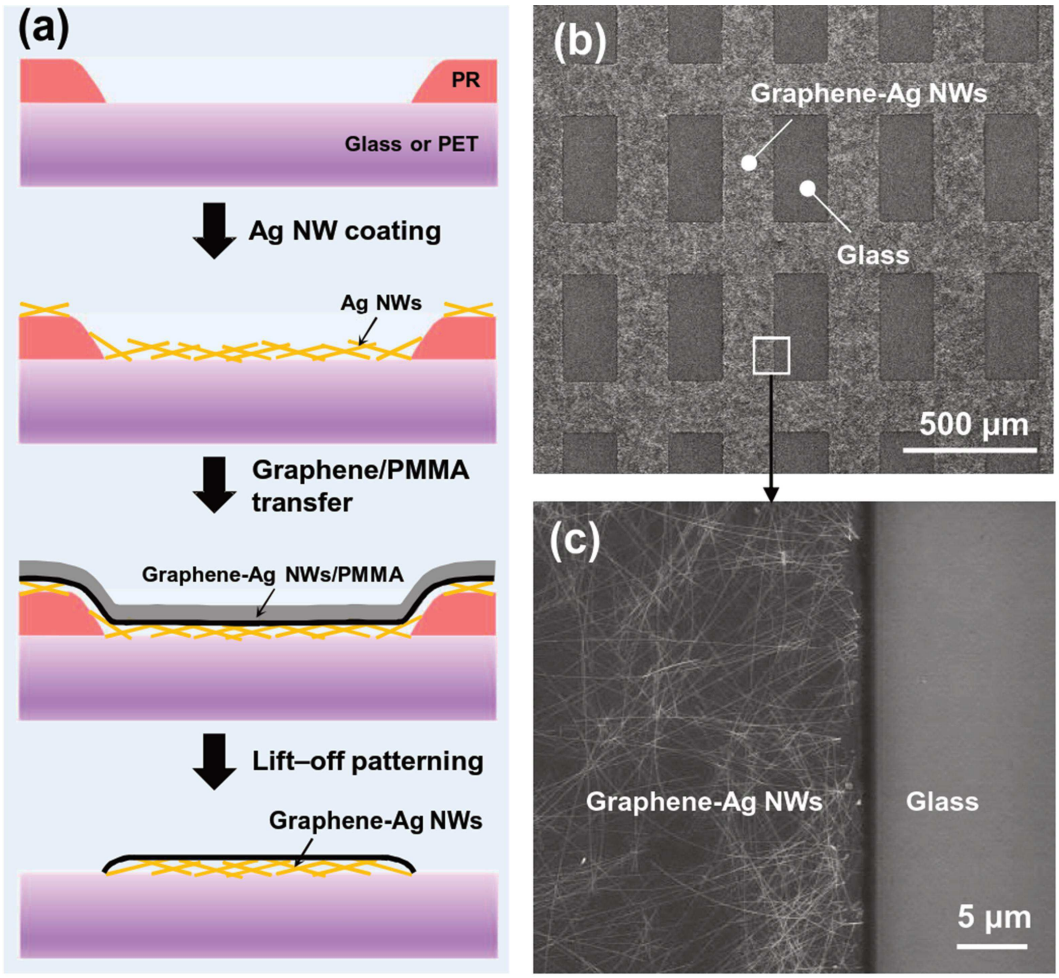
도면2


(a)
As-transferred
Graphene/PMMA
PR
Si/SiO2
4 μm
120°C
2 μm
140°C
2 μm
150°C
2 μm
(b)
Graphene
Si/SiO2
500 μm
(c)
Graphene
Si/SiO2
500 μm

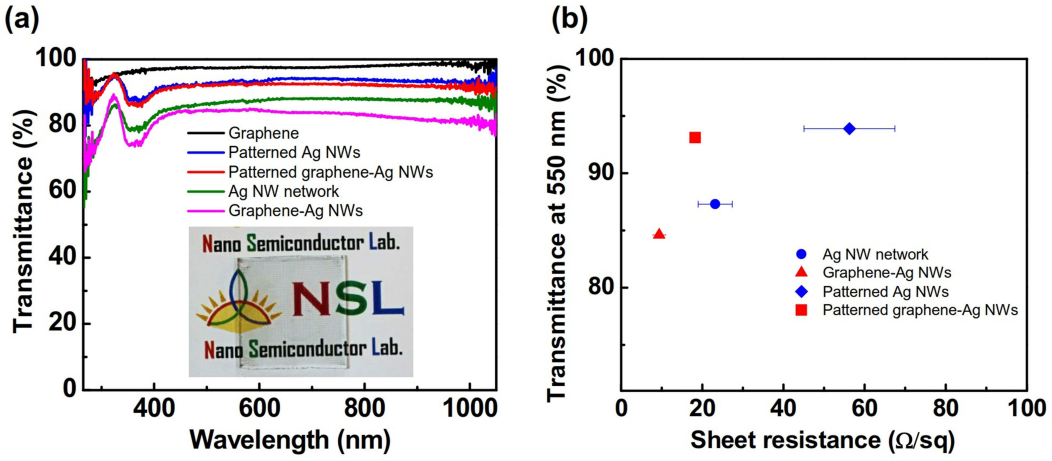
도면3


Patterned graphene
As-transferred graphene
2D
G
D
D+D"
Intensity (a.u.)
1500
2000
2500
Raman shift (cm-1)

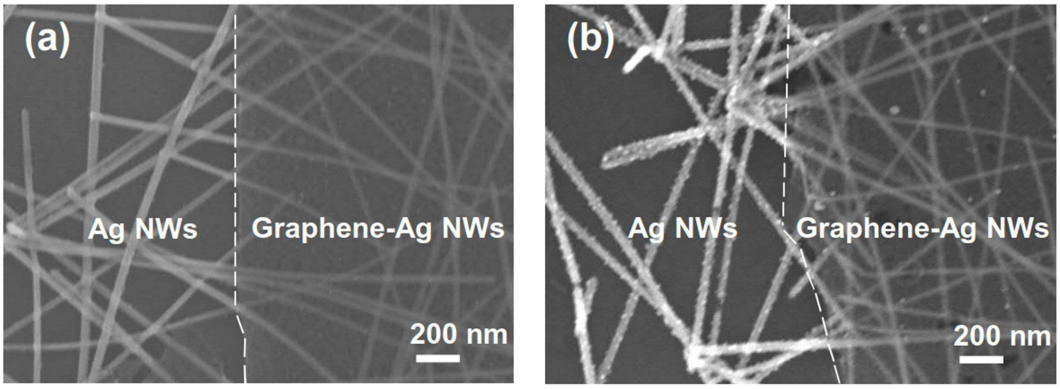
도면4


(a)
PR
Glass or PET
Ag NW coating
Ag NWs
Graphene/PMMA transfer
Graphene-Ag NWs/PMMA
Lift–off patterning
Graphene-Ag NWs
(b)
Graphene-Ag NWs
Glass
500 μm
(c)
Graphene-Ag NWs
Glass
5 μm

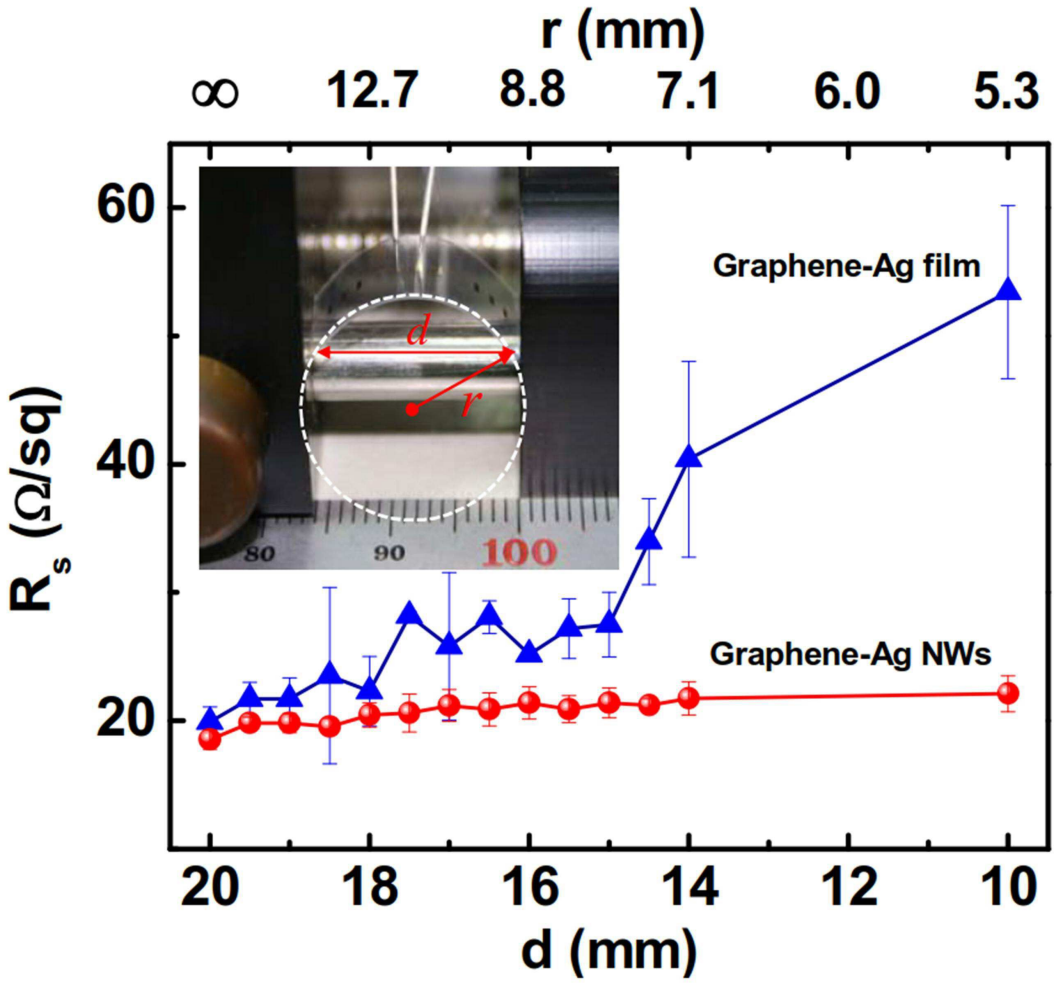
도면5


(a)
Transmittance (%)
Wavelength (nm)
Graphene
Patterned Ag NWs
Patterned graphene-Ag NWs
Ag NW network
Graphene-Ag NWs
Nano Semiconductor Lab.
NSL
Nano Semiconductor Lab.
(b)
Transmittance at 550 nm (%)
Sheet resistance (Ω/sq)
Ag NW network
Graphene-Ag NWs
Patterned Ag NWs
Patterned graphene-Ag NWs

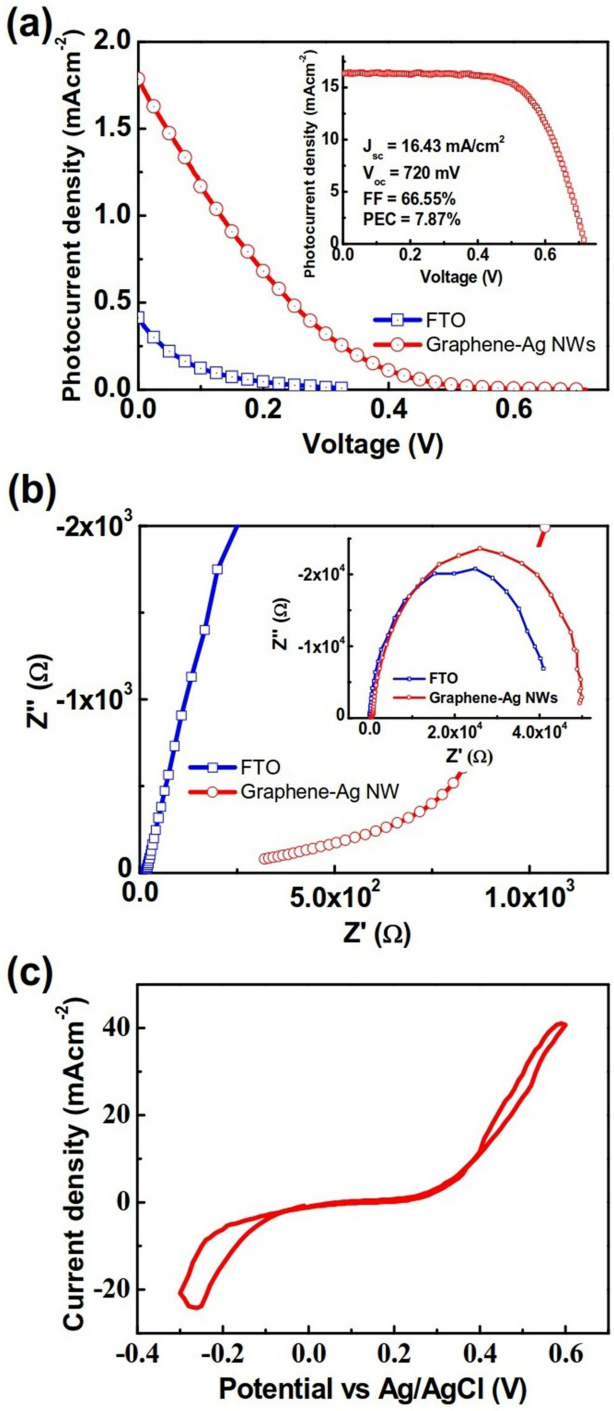
도면6


(a)
Ag NWs
Graphene-Ag NWs
200 nm
(b)
Ag NWs
Graphene-Ag NWs
200 nm

도면7


r (mm)
∞
12.7
8.8
7.1
6.0
5.3
60
40
20
R_s (Ω/sq)
d
r
80
90
100
Graphene-Ag film
Graphene-Ag NWs
20
18
16
14
12
10
d (mm)

도면8


(a)
Photocurrent density (mAcm-2)
Voltage (V)
FTO
Graphene-Ag NWs
Jsc = 16.43 mA/cm2
Voc = 720 mV
FF = 66.55%
PEC = 7.87%
(b)
Z'' (Ω)
Z' (Ω)
FTO
Graphene-Ag NW
Graphene-Ag NWs
(c)
Current density (mAcm-2)
Potential vs Ag/AgCl (V)