

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2015년 7월 9일 (09.07.2015)



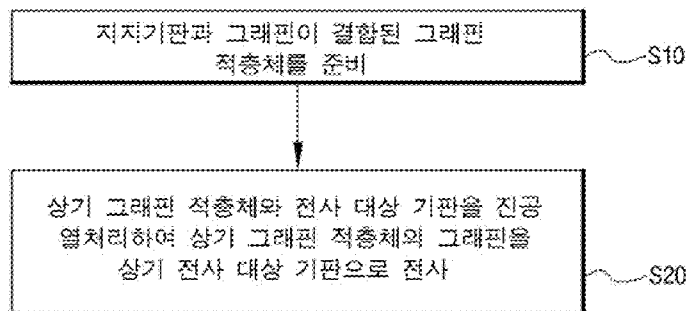
(10) 국제공개번호
WO 2015/102459 A1

- (51) 국제특허분류: *C01B 31/02* (2006.01) *B41M 5/10* (2006.01)
C23C 16/26 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2015/000085
- (22) 국제출원일: 2015년 1월 6일 (06.01.2015)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2014-0001059 2014년 1월 6일 (06.01.2014) KR
- (71) 출원인: 광주과학기술원 (GWANGJU INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) [KR/KR]; 500-712 광주시 북구 첨단과기로 123, Gwangju (KR).
- (72) 발명자: 이병훈 (LEE, Byoung Hun); 500-712 광주시 북구 첨단과기로 123, 광주과학기술원 신소재공학부, Gwangju (KR). 이상경 (LEE, Sang Kyun); 500-712 광주시 북구 첨단과기로 123, 광주과학기술원 신소재공학부, Gwangju (KR). 이상철 (LEE, Sang Chul); 500-712 광주시 북구 첨단과기로 123, 광주과학기술원 나노바 이오재료전자공학과, Gwangju (KR).
- (74) 대리인: 특허법인 이상 (E-SANG PATENT & TRADE-MARK LAW FIRM); 137-890 서울시 서초구 바우피로 188, 3층, Seoul (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[다음 쪽 계속]

(54) Title: GRAPHENE TRANSFER METHOD AND GRAPHENE TRANSFER APPARATUS USING VACUUM HEAT TREATMENT

(54) 발명의 명칭 : 진공 열처리를 이용한 그래핀 전사방법 및 그래핀 전사 장치



S10 ... Prepare graphene stack having support substrate and graphene coupled to each other

S20 ... Perform vacuum heat-treatment on graphene stack and transfer-target substrate so as to transfer graphene of graphene stack to transfer-target substrate

(57) Abstract: Provided are a graphene transfer method and a graphene transfer apparatus. Specifically, the present invention provides a graphene transfer method and a graphene transfer apparatus that can carry out the same, the method comprising the steps of: manufacturing a graphene stack having a support substrate and graphene coupled to each other; and vacuum heat-treating the graphene stack and a transfer-target substrate so as to transfer the graphene of the graphene stack to the transfer-target substrate. Accordingly, the graphene transfer process is performed under the vacuum atmosphere so that elements causing doping between the graphene and the transfer-target substrate are removed, thereby transferring the graphene while maintaining the characteristic of the graphene. In addition, a bonding force between the graphene and the transfer-target substrate is increased by heat treatment when the graphene is transferred, thereby enhancing the graphene transfer state.

(57) 요약서:

[다음 쪽 계속]



WO 2015/102459 A1

**공개:**

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

그래핀의 전사 방법 및 그래핀 전사 장치가 제공된다. 상세하게는, 지지기판과 그래핀이 결합된 그래핀 적층체를 제조하는 단계, 및 상기 그래핀 적층체와 전사 대상 기판을 진공 열처리하여 상기 그래핀 적층체의 그래핀을 상기 전사 대상 기판으로 전사하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 그래핀의 전사방법 및 이를 수행할 수 있는 그래핀 전사장치를 제공한다. 이에, 진공 분위기하에 그래핀의 전사 공정을 수행함으로써 그래핀과 전사 대상 기판 사이의 도핑(doping)을 일으키는 요소들을 제거함으로써 그래핀의 특성을 유지하며 전사될 수 있다. 또한, 그래핀 전사 시 열처리를 수행하여 그래핀과 전사 대상 기판과의 접합력을 증가시켜 그래핀 전사 상태를 향상시킬 수 있다.

명세서

발명의 명칭: 진공 열처리를 이용한 그래핀 전사방법 및 그래핀 전사 장치

기술분야

- [1] 본 발명은 그래핀의 전사방법 및 그래핀 전사 장치에 관한 것으로, 보다 상세하게는 진공 열처리를 통해 그래핀을 전사하는 방법 및 이를 위한 그래핀 전사 장치에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 그래핀(Graphene)은 탄소 원자들이 2차원 상에서 벌집모양의 배열을 가진 원자 한 층을 말하는 것으로, 두께는 0.2nm로 매우 얇으면서 물리적·화학적으로 안정성이 높은 특징을 가진다. 구체적으로, 상기 그래핀은 높은 전하의 이동, 뛰어난 투과도, 훌륭한 유연성 및 강도를 지니고 있어 차세대 전자소자 및 광전자소자에 매우 유망한 물질이다. 또한, 그래핀의 좋은 휜 특성, 빛에 대한 고 민감도의 특성은 태양전지, LED와 같은 소자들의 효율을 향상시킬 수 있고, 터치스크린이나 광 검출기(photodetectors)와 같은 소자에도 적용될 수 있어 점차 그 활용범위가 확대되고 있다.
- [3] 이러한 그래핀의 제조는 일반적으로 금속층 상에 화학 기상 증착법(Chemical Vapor Deposition, CVD)을 이용하여 합성하는 방법으로 제작될 수 있다. 이는, 화학 기상 증착법으로 제작된 그래핀의 특성이 가장 우수하고 대량 생산이 가능할 수 있어서이다. 하지만, 화학 기상 증착법으로 그래핀 제조시, 먼저, 금속 촉매층을 형성한 실리콘 웨이퍼 기판이나 금속 기판 상에 합성하므로, 상기 그래핀을 소자에 적용하기 위해 금속층 상에 합성된 그래핀을 원하는 기판으로 옮기는 전사(transfer) 공정이 요구된다.
- [4] 일반적으로 그래핀의 전사 공정은, 금속층 상에 형성된 그래핀을 열 방출 테이프(Thermal Releasing Tape), 폴리디메틸실록산(polydimethylsiloxane, PDMS), 또는 폴리메틸 메타아크릴레이트(polymethyl methacrylate, PMMA)등의 접착지지층을 이용하여 원하는 기판(substrate)으로 전사시키는 방법이 알려져 있다.
- [5] 그러나, 이러한 전사방법을 통해 그래핀을 전사시 습식 에칭 공정 중에 생기는 수분 또는 그래핀 전사시의 공기중의 산소 및 불순물에 의해 그래핀과 기판 사이에 이물질이 존재하게 되어 그래핀 전사상태가 좋지 않은 단점이 있다. 또한, 그래핀과 상기 기판과의 접착력이 약해 전사된 그래핀을 적용한 소자 제조시 그래핀의 품질이 쉽게 손상되는 문제점이 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [6] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는, 그래핀의 전사 공정 수행시 그래핀의 품질

저하에 영향을 주는 요인들을 최소화하는 데에 있다.

- [7] 또한, 그래핀과 기관의 접착력을 향상시켜 그래핀의 전사상태를 개선하는 데에 있다.

과제 해결 수단

- [8] 상기 과제를 이루기 위하여 본 발명의 일 측면은, 지지기관과 그래핀이 결합된 그래핀 적층체를 준비하는 단계, 및 상기 그래핀 적층체와 전사 대상 기관을 진공 열처리하여 상기 그래핀 적층체의 그래핀을 상기 전사 대상 기관으로 전사하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 그래핀의 전사방법을 제공한다.

- [9] 본 발명의 다른 측면은, 진공 챔버 내에, 그래핀이 일측에 배치된 지지기관을 제공하는 그래핀 공급부, 상기 그래핀 공급부와 이격하여 위치하며 상기 그래핀이 전사될 전사 대상 기관을 제공하는 전사 대상 기관 공급부, 및 상기 전사 대상 기관 공급부의 하부에 위치하며 상기 전사 대상 기관에 열을 제공하는 열 공급부를 포함하는 것을 특징으로 하는 그래핀 전사장치를 제공한다.

발명의 효과

- [10] 본 발명에 따르면, 진공 분위기하에 그래핀의 전사 공정을 수행함으로써 그래핀과 전사 대상 기관 사이의 도핑(doping)을 일으키는 요소들을 제거할 수 있어 그래핀 고유의 특성을 확보할 수 있다.

- [11] 또한, 열처리를 통해 그래핀을 전사함으로써 그래핀과 전사 대상 기관과의 접합력을 증가시켜 그래핀 전사상태를 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [12] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 그래핀의 전사방법을 나타낸 플로우 차트이다.
- [13] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 그래핀 전사장치의 개략적인 모식도이다.
- [14] 도 3은 본 발명의 다른 실시예에 따른 그래핀 전사장치의 개략적인 모식도이다.
- [15] 도 4는 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 그래핀 전사장치의 개략적인 모식도이다.
- [16] 도 5는 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 그래핀 전사장치의 개략적인 모식도이다.
- [17] 도 6(a)는 본 발명의 실시예1에 따라 전사된 그래핀, 도 6(b)는 실시예1의 그래핀과 진공 열처리 없이 전사된 그래핀에 대한 라만 맵핑(Raman mapping)을 비교한 이미지이다.
- [18] 도 7은 본 발명의 실시예1에 따라 진공열처리를 통해 전사된 그래핀 및 진공열처리를 수행하지 않고 전사된 그래핀을 각각 증류수(DI Water)에 접촉시킨 상태를 비교한 이미지이다.
- [19] 도 8(a) 및 도 8(b)는 본 발명의 실시예1에 따라 그래핀이 전사되는 과정을 보여 주고 있는 이미지들이다.
- [20] 도 9는 본 발명의 실시예1 내지 실시예5에 따라 전사된 그래핀들의 이미지이다.

- [21] 도 10은 본 발명의 실시예4에 따라 초음파 분쇄(sonication)를 진행한 그래핀과 초음파 분쇄 전 그래핀을 비교한 이미지이다.
- [22] 도 11은 초음파 분쇄를 진행하지 않은 실시예4와 초음파 분쇄를 진행한 실시예4의 각각의 그래핀의 라만 분광법의 결과를 비교한 그래프이다.
- [23] 도 12는 상기 실시예6에 따라 제조된 FET장치의 전기적 특성을 분석결과를 나타낸 도표이다.
- [24] 도 13은 본 발명의 실시예7에 따라 제작된 광 검출기(photo detector)의 시간에 따른 전류의 흐름을 나타낸 도표이다.
- [25] 도 14는 본 발명의 실시예8에 따라 전사된 그래핀과 진공 열처리 없이 헥사메틸디실라잔(hexamethyldisilazane; HMDS) 기판에 전사된 그래핀을 비교한 이미지이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [26] 이하, 첨부된 도면을 참고하여 본 발명에 의한 실시 예를 상세히 설명하면 다음과 같다.
- [27] 본 발명이 여러 가지 수정 및 변형을 허용하면서도, 그 특정 실시 예들이 도면들로 예시되어 나타내어지며, 이하에서 상세히 설명될 것이다. 그러나 본 발명을 개시된 특별한 형태로 한정하려는 의도는 아니며, 오히려 본 발명은 청구항들에 의해 정의된 본 발명의 사상과 합치되는 모든 수정, 균등 및 대용을 포함한다.
- [28]
- [29] 도 1은 본 발명의 일 실시 예에 따른 그래핀의 전사방법을 나타낸 플로우 차트이다.
- [30] 지지기판과 그래핀이 결합된 그래핀 적층체를 준비한다(S10).
- [31] 상기 그래핀의 형성과정은 다음과 같다. 상기 그래핀 적층체의 그래핀의 일면에 촉매금속이 배치되는 것을 포함하고, 상기 촉매금속 상에서 상기 그래핀이 형성된 것일 수 있다. 상기 그래핀은 촉매금속 상에 일정 두께를 가진 단층 또는 다층으로 형성된 것일 수 있으나, 이를 특별히 한정하지는 않는다.
- [32] 상기 촉매금속은 그래핀 합성에 쓰이는 것으로, 금속으로만 이루어진 단일 금속기판인 촉매금속이거나, 다른 부재와 결합된 촉매금속일 수 있다. 상기 다른 부재와 결합된 촉매금속은, 예를 들어, 산화 실리콘을 갖는 실리콘 웨이퍼(SiO_2/Si) 기판에 금속층으로 구리(Cu)가 형성된 것일 수 있으며, 이는 상기 다른 부재 상에 전자빔이나 스퍼터(Sputter) 방식으로 금속층을 형성하여 구성될 수 있다. 상기 촉매 금속은 일정 크기를 갖는 판상으로 구성될 수 있으며, 상기 촉매금속은 구리(Cu), 니켈(Ni), 코발트(Co), 철(Fe), 백금(Pt), 금(Au), 알루미늄(Al), 마그네슘(Mg), 크롬(Cr), 및 규소(Si) 중 선택되는 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [33]

- [34] 상기 촉매금속 상에 합성된 그래핀은 화학기상증착(chemical vapor deposition, CVD) 공정으로 증착시킬 수 있다. 상기 화학기상 증착법은, 예를 들어, 고온 화학기상증착(rapid thermal chemical vapor deposition, RTCVD), 유도결합플라즈마 화학기상증착(inductively coupled plasma-chemical vapor deposition, ICP-CVD), 저압 화학기상증착(low pressure chemical vapor deposition, LPCVD), 상압 화학 기상증착(atmospheric pressure chemical vapor deposition, APCVD), 금속 유기화학기상증착(metal organic chemical vapor deposition, MOCVD) 또는 플라즈마 화학기상증착(plasma-enhanced chemical vapor deposition, PECVD) 을 포함할 수 있다. 상기 화학기상 증착법으로 상기 촉매금속 상에 탄소 공급원을 포함하는 반응가스를 공급하여 그래핀을 형성할 수 있다. 상기 탄소 공급원은, 예를 들어, 일산화탄소, 이산화탄소, 메탄, 에탄, 에틸렌, 에탄올, 아세틸렌, 프로판, 부탄, 부타디엔, 펜탄, 펜텐, 벤젠, 또는 톨루엔을 포함할 수 있다.
- [35]
- [36] 상기 촉매금속 상에 그래핀을 형성하는 것은, 300°C 내지 2000°C의 온도로 열처리하거나, 또는 촉매금속의 융점보다 낮은 온도에서 열처리하여 수행할 수 있고, 10⁻⁷Torr 내지 상압에서 수행할 수 있다. 상기와 같은 공정으로 촉매금속 상에 형성된 그래핀은 소정의 냉각 공정을 거칠 수 있다. 이는, 형성된 그래핀이 균일하게 성장하여 일정하게 배열될 수 있도록 하기 위한 것으로서, 예를 들어, 초당 1°C 내지 50°C의 속도로 냉각시킬 수 있고, 자연 냉각의 방법을 사용할 수도 있다. 상기 열처리 및 상기 냉각과정을 반복해서 수행하여 그래핀의 결정성을 향상시킬 수 있다.
- [37]
- [38] 상기 지지기판은 하나 이상의 이격 공간을 가지고 있으며, 상기 그래핀은 상기 지지기판의 이격 공간에 배치되는 것일 수 있다. 상기 이격 공간의 형태는 원 또는 다각형으로 구성되는 것일 수 있다. 상기 지지기판은 pH 3 이하의 내산성 또는 pH 10 이상의 내염기성 및 100°C 내지 300°C에서의 내열성을 갖는 기판일 수 있다. 즉, 상기 지지기판이 촉매금속의 식각 공정 및 그래핀 세정 공정 수행시 상기 공정들에 의해 손상되지 않을 수 있도록, 상기 지지기판은 pH 3 이하의 산성 또는 pH 10 이상의 염기성 물질에 대해 각각 내산성 또는 내염기성을 가지는 기판일 수 있다. 또한, 상기 지지기판은 본 발명의 진공 열처리를 이용한 그래핀 전사 수행시 100°C 내지 300°C의 온도에서도 지지기판의 특성을 유지할 수 있는 내열성을 가지는 기판일 수 있다.
- [39] 상기 지지기판은, 예를 들어, 폴리에틸렌나프탈레이트(PEN), 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리에틸렌설포네(PES), 폴리다이메틸실론세인(PDMS), 폴리카보네이트(PC), 폴리이미드 (PI), 폴리프로필렌테레프탈레이트(PPT), 폴리에테르이미드(PEI), 또는 폴리아릴레이트(PAR)를 포함할 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.

[40]

[41] 상기 지지기판과 상기 그래핀을 결합시키는 접착부재를 포함할 수 있다. 상기 촉매금속 상에 형성된 그래핀과 지지기판의 이격 공간의 사이를 결합시키는 접착부재를 형성하는 것은, 상기 접착부재를 상기 그래핀 일면 또는 상기 지지기판의 일면에 도포한 후, 상기 접착부재를 경화시켜 수행할 수 있다. 상기 접착부재를 상기 그래핀 상부 또는 상기 지지기판의 이격 공간 주위의 지지기판 영역에 도포하여 상기 그래핀과 상기 지지기판의 이격 공간의 사이에 접착부재를 형성할 수 있다. 상기 접착부재는 1종의 물질로 형성할 수 있으나, 필요에 따라 2종 이상의 물질로 다층을 형성할 수도 있다. 상기 접착부재를 경화시키는 것은, 예를 들어, 대류 오븐 또는 UV경화기를 이용할 수 있으나, 특별히 한정하지는 않는다.

[42] 상기 접착부재는 pH 3 이하의 내산성 또는 pH 10 이상의 내염기성 및 100°C 내지 300°C에서의 내열성을 갖는 접착부재일 수 있다. 즉, 상기 접착부재는 본 발명의 진공열처리를 이용한 그래핀 전사 수행 중에 접촉될 수 있는 pH 3 이하의 산성 또는 pH 10 이상의 염기성 물질에 대해 각각 내산성 또는 내염기성을 가질 수 있다. 또한, 상기 접착부재는 본 발명의 진공 열처리를 이용한 그래핀 전사 수행시 100°C 내지 300°C의 온도에서도 접착부재의 특성을 유지할 수 있는 내열성을 가지는 것일 수 있다. 상기 접착부재는 그래핀이 공정 중에 손상되지 않기 위해 상기 그래핀이 지지기판에 의해 지지할 수 있도록 형성하는 것일 수 있다.

[43] 상기 접착부재는, 예를 들어, 폴리이미드(Polyimide), 폴리메틸메타크릴레이트(Polymethylmethacrylate, PMMA), 폴리디메틸실록산(Polydimethylsiloxane, PDMS), 폴리비닐이던 플루오라이드(Polyvinylidene fluoride, PVDF), 또는 UV 경화성 폴리머를 포함할 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.

[44] 상기 접착부재를 상기 그래핀 상에 도포하는 공정은, 예를 들면, 스핀 코팅법, 딥 코팅법, 테이프 캐스팅법, 스크린 프린팅법, 잉크젯 프린팅법, 노즐 프린팅법, 전기영동증착법, 또는 닥터 블레이드 코팅법을 포함할 수 있으나, 이에 한정하지는 않는다. 예를 들어, 상기 접착부재를 상기 그래핀 상에 도포하는 공정은 스핀 코팅법을 이용할 수 있으며, 상기 그래핀 상부에 스핀 코팅법을 이용하여 회전 속도와 도포시간을 조절하면서 상기 접착부재를 적절한 두께로 도포할 수 있다. 상기 접착부재의 두께가 너무 두꺼울 경우, 접착부재의 표면이 충분히 유연하지 못하여, 전사 대상 기판의 표면 굴곡을 따라 상기 그래핀이 정확하게 전사되기 어려울 수 있다. 또한, 상기 접착부재의 두께가 너무 얇을 경우, 촉매금속 제거 공정 및 그래핀 세정(cleaning) 공정과 같은 습식 공정 수행시 수용액과의 접착력 또는 중력 등에 의해 힘을 받게 되어 찢어질 수 있다.

[45]

[46] 상기 경화된 접착부재를 지지기판의 이격 공간의 주위에 부착시키면

지지기판/접착부재/그래핀/촉매금속으로 이루어진 그래핀 적층체를 제조할 수 있다. 이는, 이격 공간을 가진 지지기판을 이용하여 상기 그래핀 적층체를 상기 지지기판의 이격 공간의 주위에 부착시킴으로써, 상기 그래핀이 지지기판에 직접적으로 지지되지 않게 할 수 있어 지지기판의 표면 굴곡의 영향을 최소화할 수 있다.

[47]

[48]

[49]

상기 지지기판과 상기 그래핀을 접착시켜 그래핀 적층체를 제조하는 단계 이후에, 상기 그래핀 적층체의 그래핀 일면에 배치된 촉매금속을 제거할 수 있다. 상기 촉매금속은 그래핀의 형성을 위해 사용된 것으로, 후술하는 상기 그래핀의 전사 공정을 위해 제거할 수 있다. 상기 그래핀 적층체의 그래핀 일면에 배치된 촉매금속을 제거하는 단계는 CuCl_2 , KOH , FeCl_3 , HCl , HF , 또는 이들의 2종 이상의 조합을 포함하는 에칭 용액을 이용한 에칭 공정에 의해 수행할 수 있다. 상기 촉매금속을 제거한 이후에 증류수(DI water) 등을 이용하여 세정시킬 수 있다.

[50]

[51]

상기 그래핀 적층체와 상기 전사 대상 기판을 진공 열처리하여 상기 그래핀 적층체의 그래핀을 상기 전사 대상 기판으로 전사한다(S20).

[52]

상기 그래핀 적층체 및 전사 대상 기판을 진공 분위기하에 150°C 내지 250°C 의 온도에서 열처리를 가하여 수행할 수 있다. 상기 열처리의 온도가 150°C 미만인 경우, 상기 그래핀 적층체의 그래핀과 상기 전사 대상 기판 사이에 상기 그래핀이 전사되기 위한 충분한 에너지가 형성되지 않아, 전사 대상 기판으로 상기 그래핀이 전사가 잘 이루어지지 않을 수 있다. 또한, 상기 열처리의 온도가 250°C 초과인 경우 상기 그래핀 적층체의 지지기판과 그래핀 사이에 형성되어 있는 접착부재가 잘 제거되지 않거나 250°C 이상의 온도에서 상기 지지기판이 녹는 결함이 발생할 수 있으며, 이로 인한 가스(gas) 생성으로 진공 챔버(vacuum chamber) 또는 그래핀 및 전사 대상 기판의 오염을 야기시킬 수 있다. 상기 진공 열처리에 의해 상기 그래핀과 상기 전사 대상 기판의 접착력이 강화될 수 있다. 이는, 진공 분위기 하에서 열처리 하여 전사시 그래핀과 전사 대상 기판 사이에 존재했던 분자들이 제거되고, 전사 대상 기판과의 접합력이 향상되는 것일 수 있다. 상기 진공 분위기는, 예를 들어, 10^{-7}Torr 내지 10^{-2}Torr 일 수 있다.

[53]

상기 전사 대상 기판은 그래핀 전사를 원하는 모든 기판에 적용될 수 있다. 상기 전사 대상 기판은, 예를 들어, 폴리이미드 (PI), 폴리에틸렌 나프탈레이트(PEN), 폴리에틸렌 테레프탈레이트 (PET), 폴리카보네이트(PC), 실리콘 웨이퍼, 유리, 이온 교환 필름, 또는 멤브레인을 포함할 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.

[54]

[55]

상기 그래핀 적층체와 전사 대상 기판을 진공 열처리하여 상기 그래핀 적층체의 그래핀을 상기 전사 대상 기판으로 전사하는 단계 이후에, 상기 전사

대상 기판 상의 그래핀 표면의 접착부재 잔류물을 세정할 수 있다. 상기 전사 대상 기판 상의 그래핀 표면의 접착부재 잔류물을 세정하는 단계는, 아세톤, 이소프로필알코올, 질산 식각액, 과산화수소 식각액, 및 탈이온수 중 적어도 어느 하나를 포함하는 에칭용액을 이용하여 수행할 수 있다. 상기 에칭용액에 의해 상기 그래핀의 접착부재 잔류물, 예를 들어, 아세톤에 의해 접착부재인 PMMA가 제거되면서 그래핀의 품질을 유지할 수 있다.

[56]

[57] 상기 그래핀이 전사된 전사 대상 기판은 각종 전기 소자에 적용될 수 있다. 예를 들면, 유기 발광 소자(Organic Light Emitting Diode: OLED), 무기 발광 소자(Inorganic Light Emitting Diodes), 무기 박막 트랜지스터(Inorganic Thin Film Transistors), 전계 효과 트랜지스터(Field-effect transistor), 무기 태양 전지(Inorganic Solar Cells), 유기 태양 전지 소자(Organic Photovoltaic diode: OPV), 메모리, 전기화학/바이오 센서, RF 소자, 광 검출기(photodetector), 광 도파로(Optical waveguide), CMOS 소자, 또는 리튬 배터리나 연료전지 등의 전극으로 활용될 수 있다.

[58]

예를 들어, 본 발명에 따라 전사 대상 기판 상에 전사된 그래핀을 채널로 사용하고, 소스 전극 및 드레인 전극과 게이트 전극을 더 포함하여 광 검출기(photodetector)를 제작할 수 있다. 상기 광 검출기는 광 신호를 검출하여 전기적인 신호로 바꾸어주는 역할을 하는 소자로서, 일반적으로 Si를 기반으로 제조되고 있으나, Si의 에너지 밴드 갭의 크기가 작아 소자 수명이 단축되는 한계가 있다. 이러한 광 검출기에 본 발명에 따라 전사된 품질이 향상된 그래핀을 적용함으로써 그래핀의 우수한 전기 전도도의 특성을 활용할 수 있다. 또한, 그래핀은 한 개 층이 약 2.3 %의 입사 빛을 흡수하고, 입사 빛의 0.1% 이하(가시광선 대역)를 반사하며, UV 대역에서부터 THz 대역까지 흡수할 수 있으므로, 그래핀 기반의 광 검출기는 보다 넓은 파장대역에서 작동될 수 있는 효과를 가질 수 있다.

[59]

또한, 예를 들어, 본 발명에 따라 전사 대상 기판 상에 전사된 그래핀을 적용한 전계 효과 트랜지스터(Field-effect transistor)를 제작할 수 있다. 상기 그래핀을 채널층에 포함하고, 양측 기체에 소스 전극 및 드레인 전극을 형성시켜, 상기 그래핀의 채널층과 전기적으로 연결되는 형태로 구성할 수 있다. 이에, 그래핀 고유의 우수한 전하 이동도 특성을 적용시킬 수 있어 이를 채용한 전계 효과 트랜지스터의 전기적 특성을 향상시킬 수 있다.

[60]

[61]

본 발명의 다른 측면은, 진공 챔버 내에, 그래핀이 일측에 배치된 지지기판을 제공하는 그래핀 공급부, 상기 그래핀 공급부와 이격하여 위치하며 상기 그래핀이 전사될 전사 대상 기판을 제공하는 전사 대상 기판 공급부, 및 상기 전사 대상 기판 공급부의 하부에 위치하며 상기 전사 대상 기판에 열을 제공하는 열 공급부를 포함하는 것을 특징으로 하는 그래핀 전사장치를 제공한다.

[62] 상기 진공 챔버는 본 발명의 그래핀 전사장치를 이용한 그래핀 전사시 진공 분위기 조성을 위한 구성으로써, 상기 그래핀 공급부, 전사 대상 기판 공급부, 및 열 공급부를 포함할 수 크기로 구성될 수 있다. 상기 진공 챔버의 구성을 통해 상기 전사 대상 기판 공급부와 상기 그래핀 공급부가 접촉 및 전사가 수행되는 과정 상에 진공 분위기를 조성함으로써, 그래핀 전사 과정시 도펀트(dopant)로 작용되며, 그래핀의 품질을 영향을 줄 수 있는 물이나 산소 등의 다른 기체 성분들을 원천적으로 제거할 수 있다.

[63]

[64] 상기 그래핀 공급부는, 상기 그래핀이 접착부재에 의해 상기 지지기판에 부착되어 그래핀/접착부재/지지기판으로 구성될 수 있다. 상기 그래핀 공급부는 그래핀 전사를 위한 그래핀을 제공하는 구성으로써, 상기 그래핀이 상기 전사 대상 기판 공급부와 잘 접촉될 수 있는 형태로 구성될 수 있다. 상기 그래핀 공급부는 상기 진공 챔버 내에 지속적으로 공급하는 형태로 구성될 수 있으며, 일정 크기 단위로 공급하는 형태로도 구성될 수 있다. 상기 그래핀 공급부와 상기 전사 대상 기판 공급부의 접촉이 향상될 수 있도록 가압을 진행할 수 있는 가압기나 롤러 등을 더 포함할 수 있다. 상기 그래핀 전사 수행 이전에 그래핀 공급부를 배치함에 있어서, 상기 전사 대상 기판 공급부와 이격하여 배치될 수 있는 위치제어장치를 더 포함할 수 있다. 상기 위치제어장치는 예를 들어, 물질대상을 상하, 좌우로 위치를 변경시킬 수 있는 로봇 암(robot arm)일 수 있으나, 이에 한정하지는 않는다.

[65]

[66] 상기 전사 대상 기판 공급부는 그래핀 전사를 위한 전사 대상 기판을 제공하는 구성으로써, 상기 전사 대상 기판이 상기 그래핀 공급부와 잘 접촉될 수 있는 형태로 구성될 수 있다. 상기 전사 대상 기판 공급부의 하단에 상기 전사 대상 기판에 열을 공급하는 열 공급부가 배치되는 경우, 상기 열 공급부의 열을 전달 수 있는 소재로 구성될 수 있다. 상기 전사 대상 기판 공급부는 상기 진공 챔버 내에 지속적으로 공급하는 형태로 구성될 수 있으며, 일정 크기 단위로 공급하는 형태로도 구성될 수 있다. 상기 전사 대상 기판 공급부는 상기 그래핀 공급부와 상기 전사 대상 기판의 이격 거리를 제어할 수 있는 별도의 장치를 더 포함할 수 있다.

[67]

[68] 상기 열 공급부는 상기 전사 대상 기판 공급부의 전사 대상 기판에 열을 제공하는 구성으로써, 예를 들어, 핫플레이트(hotplate) 등의 가열기(heater)를 포함할 수 있다. 상기 열 공급부는 상기 진공 챔버 내의 하단에 배치될 수 있으며, 그래핀 전사 과정에 상기 전사 대상 기판 또는 상기 전사 대상 기판 및 상기 전사 대상 기판과 접촉하고 있는 상기 그래핀에 열을 공급하여 상기 그래핀과 상기 전사 대상 기판의 접착력이 증가될 수 있는 효과를 제공할 수 있다.

[69]

- [70] 본 발명의 그래핀 전사 장치는 상기 열 공급부 및 상기 전사 대상 기판 공급부의 측면에 위치 제어 장치가 배치되는 것을 더 포함할 수 있고, 상기 위치 제어 장치에 의해 상기 그래핀 공급부와 상기 전사 대상 기판 공급부의 이격 거리가 조절되는 것일 수 있다.
- [71]
- [72] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 그래핀 전사장치의 개략적인 모식도이다.
- [73] 도 2를 참조하면, 본 발명의 그래핀 전사장치는 진공 챔버(100)와, 상기 진공 챔버(100) 내에 위치 제어 장치인 로봇 암(robot arm)(500)을 구성할 수 있다. 상기 로봇 암(500)에 팔(arm) 영역에 그래핀(220)이 배치된 지지기판(210)을 포함하는 그래핀 공급부(200)가 구성될 수 있으며, 상기 로봇 암(500)에 의해 상기 그래핀 공급부(200)의 위치가 제어될 수 있다. 상기 로봇 암(500)의 측면에 열 공급부(400)인 가열기(410)를 구성할 수 있으며, 상기 가열기(410)의 일정영역에 Z axis mover(420)를 추가적으로 구성할 수 있다. 상기 Z axis mover(420)는 상기 로봇 암(500)에 의해 위치가 제어되는 상기 그래핀 공급부(200)의 이격 거리 제어가 정밀하게 이뤄질 수 있는 역할을 도울 수 있다. 상기 가열기(410) 위에 전사 대상 기판 공급부(300)인 전사 대상 기판(310)을 구성할 수 있다.
- [74]
- [75] 상기 진공 챔버(100) 내에 상기 그래핀 공급부(200) 및 상기 전사 대상 기판 공급부(300)가 배치되면서, 그래핀 전사를 수행하기 위한 진공 분위기가 조성될 수 있다. 이에, 상기 그래핀(220)과 상기 전사 대상 기판(310) 표면 상의 물 또는 산소 등의 그래핀 전사에 영향을 미칠 수 있는 요소들을 제거할 수 있다. 상기 로봇 암(500)을 통해 상기 그래핀 공급부의 위치를 제어하여 상기 그래핀 공급부(200)를 상기 전사 대상 기판 공급부(300)가 접촉될 수 있다. 상기 그래핀 공급부(200)와 상기 전사 대상 기판 공급부(300)가 접촉된 상태에서 상기 가열기(410)를 통해 열을 공급하여 본 발명의 진공 열처리를 이용한 그래핀 전사 방법을 수행할 수 있다.
- [76]
- [77] 본 발명의 그래핀 전사 장치는 상기 그래핀 공급부의 일면을 가압하여 상기 그래핀 공급부와 상기 전사 대상 기판 공급부를 접촉시키는 제1 롤러를 더 포함할 수 있다.
- [78] 도 3은 본 발명의 다른 실시예에 따른 그래핀 전사장치의 개략적인 모식도이다.
- [79] 도 3을 참조하면, 본 발명의 그래핀 전사장치는 진공 챔버(100)와, 상기 진공 챔버(100) 내에 위치제어장치인 로봇 암(500)을 구성할 수 있다. 상기 로봇 암(500)에 팔(arm)영역에 그래핀(220)이 배치된 지지기판(210)을 포함하는 그래핀 공급부(200)가 구성될 수 있으며, 상기 로봇 암(500)에 의해 상기 그래핀 공급부(200)의 위치가 제어될 수 있다. 상기 로봇 암(500)의 측면에 열 공급부(400)인 가열기(410)를 구성할 수 있다. 상기 가열기(410) 위에 전사 대상 기판 공급부(300)인 전사 대상 기판(310)을 구성할 수 있다.

- [80] 상기 그래핀 공급부(200)의 일면에 상기 그래핀 공급부(200)가 상기 전사 대상 기판 공급부(300)에 접근하는 반대 방향으로 상기 그래핀 공급부(200)를 가압하여 상기 그래핀 공급부(200)와 상기 전사 대상 기판 공급부(300)를 접합시키는 제1 롤러(600)를 더 구성할 수 있다. 상기 제1 롤러(600)가 일측에서 다른측 방향으로 상기 그래핀 공급부(200)를 가압하여 상기 그래핀 공급부(200)와 상기 전사 대상 기판 공급부(300)를 일직선으로 접합시킴으로써 상기 그래핀 공급부(200)와 상기 전사 대상 기판 공급부(300)의 순차적인 접촉이 진행될 수 있다.
- [81] 이는, 상기 그래핀 공급부(200)와 상기 전사 대상 기판 공급부(300)의 각각의 전체 면적이 동시에 접합될 때 발생할 수 있는 마이크로 버블(micro bubble)이나 도핑(doping)을 일으킬 수 있는 물질들을 더 효과적으로 제거할 수 있게 함으로써, 본 발명의 진공 열처리를 이용한 그래핀 전사 방법의 효과와 더불어, 그래핀 전사 수행시 그래핀과 전사 대상 기판 사이의 접합력을 더욱 향상시키며, 그래핀 고유의 특성을 확보할 수 있다.
- [82]
- [83] 본 발명의 그래핀 전사 장치는 상기 그래핀 공급부 및 상기 전사 대상 기판 공급부를 연속적으로 공급하는 컨베이어 벨트를 더 포함할 수 있다. 상기 컨베이어 벨트에 의해 상기 그래핀 공급부 및 상기 전사 대상 기판 공급부가 상기 진공 챔버 내에서 일측 방향으로 이동하며 전사되는 것일 수 있다.
- [84] 상기 그래핀 공급부의 일면을 가압하여 상기 그래핀 공급부와 상기 전사 대상 기판 공급부를 접합시키는 제1 롤러(610) 및 상기 전사 대상 기판 공급부의 일면을 가압하는 제2 롤러(620)를 더 포함하는 것일 수 있다.
- [85] 도 4는 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 그래핀 전사장치의 개략적인 모식도이다.
- [86] 도 4를 참조하면, 본 발명의 그래핀 전사장치는 진공 챔버(100)와, 상기 진공 챔버(100) 내에 그래핀(220)이 배치된 지지기판(210)을 포함하는 그래핀 공급부(200)가 구성되고, 상기 그래핀 공급부(200) 상부에 상기 그래핀 공급부(200)가 상기 진공 챔버(100) 내에서 일측 방향으로 이동되며 상기 그래핀 공급부(200)를 연속적으로 공급할 수 있는 제1 컨베이어 벨트(700)가 더 구성될 수 있다. 상기 제1 컨베이어 벨트(700)에 의해 상기 그래핀 공급부(200)의 그래핀(220)이 지속적으로 공급되면서 대면적의 그래핀 전사가 가능할 수 있다. 상기 그래핀 공급부(200)와 이격하여 전사 대상 기판(310)을 포함하는 전사 대상 기판 공급부(300)가 구성될 수 있다. 상기 전사 대상 기판 공급부(300)의 하부에 상기 전사 대상 기판 공급부(300)가 상기 진공 챔버(100) 내에서 일측 방향으로 이동되며 상기 전사 대상 기판 공급부(300)를 연속적으로 공급할 수 있는 제2 컨베이어 벨트(710) 및 제3 컨베이어 벨트(720)를 더 구성될 수 있다. 상기 제2 컨베이어 벨트(710) 및 제3 컨베이어 벨트(720)에 의해 상기 전사 대상 기판 공급부(300)의 전사 대상 기판(310)이 지속적으로 공급되면서 앞서 상술한 바와

같이 대면적의 그래핀 전사가 가능할 수 있다.

[87]

[88] 상기 그래핀 공급부(200)가 상기 전사 대상 기판 공급부(300)에 접근하는 방향으로 상기 그래핀 공급부(200)의 일면을 가압하여 상기 그래핀 공급부(200)와 상기 전사 대상 기판 공급부(300)를 접합시키는 제1 롤러(610)가 상기 그래핀 공급부(200) 상부에 구성될 수 있다. 또한, 상기 그래핀 공급부(200)가 상기 전사 대상 기판 공급부(300)에 접근하는 방향으로 상기 전사 대상 기판 공급부(300)를 가압하는 제2 롤러(620)가 상기 전사 대상 기판 공급부(300) 상부에 구성될 수 있다. 상기 제1 롤러(610) 및 제2 롤러(620)에 의해 상기 그래핀 공급부(200)와 상기 전사 대상 기판 공급부(300)가 일직선으로 접합되면서 그래핀 전사 수행시 상기 그래핀(220)과 상기 전사 대상 기판(310)의 접합력을 더욱 향상시킬 수 있다.

[89]

일반적인 롤투롤(roll-to-roll)방식의 그래핀 전사 장치에 있어서 열 방출 테이프(thermal release tape)의 사용을 위해 낮은 온도를 인가하거나, 기계적인 압력을 가하여 그래핀 전사를 수행하는 바가 있었다. 하지만, 이와 달리 본 발명에서는 진공 열처리를 위한 그래핀 전사 장치를 구성하여, 그래핀 전사시 진공분위기 조성으로 그래핀과 전사 대상 기판 사이의 불순물을 원천적으로 제거할 수 있게 하고, 가열기를 구성하여 그래핀 전사 과정시 열을 공급함으로써 그래핀과 전사 대상 기판 사이의 자발적인 본딩(bonding)에 의해 그래핀이 전사 대상 기판에 전사될 수 있게 할 수 있다.

[90]

[91] 도 5는 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 그래핀 전사장치의 개략적인 모식도이다.

[92]

도 5를 참조하면, 본 발명의 그래핀 전사장치는 진공 챔버(100)와, 상기 진공 챔버(100) 내에 전사 대상 기판(310)으로 이루어진 전사 대상 기판 공급부(300) 상부에 그래핀(220)이 배치된 지지기판(210)을 포함하는 그래핀 공급부(200)가 구성되어 있으며, 제1 롤러(600)에 의해 상기 그래핀 공급부(200)와 상기 전사 대상 기판 공급부(300)를 접촉시킬 수 있다. 또한, 상기 전사 대상 기판 공급부(300) 하부에 상기 전사 대상 기판(310)에 열을 제공하는 가열기(410)를 포함하는 열공급부가 위치한다. 상기 가열기(410)의 하부에는 스테이지 이동 장치(440)가 배치되어, 상기 스테이지 이동 장치(440)에 의해 상기 전사 대상 기판 공급부(300)의 XYZ축 방향의 3차원 이동이 이루어질 수 있다. 상기 제1 롤러(600)의 상하 이동 및 상기 스테이지 이동 장치(440)의 3차원 이동을 통하여 상기 전사 대상 기판과 그래핀 공급부 간의 간격 및 위치를 조절하여 대면적 그래핀 전사 공정을 최적화할 수 있다.

[93]

[94] 이에, 본 발명의 그래핀 전사 장치에 따른 그래핀의 전사는, 그래핀과 전사 대상 기판의 접착력을 증가시키는 효과를 가질 수 있으며, 그래핀의 고유 특성을

그대로 확보할 수 있는 장점을 가질 수 있다. 이는, 종래의 롤투롤 방식의 그래핀 전사 장치에 있어, 낮은 온도로 인해 그래핀과 전사 대상 기판 사이의 접착력이 충분하지 않고, 상압에서 진행되는 그래핀 전사 과정 중에 불순물에 의해 그래핀이 손상될 수 있는 요인들을 최소화하여 그래핀 전사 상태를 개선한 것을 의미할 수 있다.

[95]

발명의 실시를 위한 형태

[96] [실시예]

[97] <실시예1>

[98] 촉매금속인 구리박(Cu foil) 상에 합성된 그래핀 상부에 스핀코팅(spin coating) 방법을 이용하여 접착층인 PMMA를 코팅하였다. 상기 접착층인 PMMA를 오븐 등에서 경화시킨 뒤 이격 공간(프레임(FRAME))을 가진 PEN기판에 접착시켰다. 상기 PEN기판/PMMA/그래핀/촉매금속으로 이루어진 그래핀 적층체에 120°C의 온도에서 20분간 열처리했다. 이 후, 상기 그래핀 적층체의 촉매금속인 구리를 제거하기 위해 50°C의 온도에서 FeCl₃, HCl 및 DI water(증류수)가 혼합된 에천트(etchant)에 5분간 접촉시켜 상기 구리를 제거한 뒤, 그래핀에 남아있는 잔류물을 세정하기 위해 HCl용액에서 20분간 담군 후, 다시 DI water용액에 1시간 정도 담갔다. 전사 대상 기판으로 준비한 Hydrophilic한 SiO₂ 기판에 상기 촉매금속이 제거된 그래핀 적층체를 접촉시켜 10⁻²torr의 진공 분위기에서 200°C의 온도로 진공 열처리를 수행하여 그래핀을 전사시켰다. 이 후, 상기 PEN기판을 제거했고, 아세톤(Acetone)으로 상기 PMMA를 제거하여 전사 대상 기판 상에 전사된 그래핀을 얻었다.

[99] 또한, 비교를 위해 진공 열처리 없이 그래핀을 전사대상 기판 상에 전사시켜 비교예를 만들었다.

[100]

[101] 도 6(a)는 본 발명의 실시예1에 따라 전사된 그래핀의 라만 스펙트럼을 나타낸 이미지이며, 도 6(b)는 실시예1의 그래핀과 진공열처리 없이 전사된 그래핀의 라만 맵핑(Raman mapping)을 비교한 이미지이다.

[102] 도 6(a)를 참조하면, 본 발명의 실시예1에 따라 전사된 그래핀의 표면은 주름이나 크랙(crack)없이 깨끗하게 전사된 것을 확인할 수 있다. 상기 그래핀의 point1 내지 point5로 구분하여 각 영역에 대한 라만 분광법을 통한 라만 스펙트럼을 보면, point의 구분 없이 전반적으로, 1350cm⁻¹ 부근에서 D피크(peak), 1580cm⁻¹부근에서 G피크, 2680cm⁻¹부근에서 2D 피크가 관찰되는 것을 확인할 수 있다. 이는, 일반적인 그래핀의 라만 스펙트럼에서 발견되는 것과 유사하며, 이를 통해 본 발명의 실시예1에 따라 낮은 진공 분위기하에 열처리하여 전사를 진행한 그래핀이 그래핀의 원래 가지고 있던 결정성을 유지하며 전사가 잘 진행되었음을 알 수 있다.

- [103] 상기 D 피크와 G 피크의 세기 비($I_{D/G}$)를 통해 그래핀의 결합 정도를 알 수 있으며, 이 값이 낮을수록 좋은 품질의 그래핀을 의미할 수 있다. 도 6(a)에서 D 피크의 강도는 매우 약하게 나타나고 있어, 본 발명의 실시예1에 따라 진공 열처리를 이용하여 전사된 그래핀은 그래핀 결정 내의 결합이 적고 품질이 좋다는 것을 알 수 있다. 이는 그래핀의 전사과정에서 진공 분위기하에 열처리를 수행하면서 진공조성으로 인해 수분 또는 산소와의 접촉을 막아, 그래핀 표면에 영향을 줄 수 있는 불순물들을 제거함으로써 그래핀의 전사상태가 향상된 것을 알 수 있다.
- [104] 도 6(b)를 참조하면, 좌측 이미지는 진공열처리 없이 전사된 그래핀의 라만 맵핑 결과로, G 피크의 위치가 $1590\text{ cm}^{-1} \sim 1602\text{ cm}^{-1}$ 으로 변화된 것을 확인할 수 있다. 이는, 상기 그래핀의 전사 과정 중 촉매금속의 에칭을 위해 증류수를 기반으로 한 습식공정을 거치면서 물과 같은 도펀트(dopant)들이 잔류할 수 있고, 이에, 그래핀이 도핑(doping)되면서 G 피크의 위치가 변화된 것을 의미할 수 있다. 오른쪽 이미지는 본 발명의 실시예1의 그래핀의 라만 맵핑 결과로, 일반적인 그래핀의 G 피크 영역인 $1580\text{ cm}^{-1} \sim 1590\text{ cm}^{-1}$ 을 유지하고 있어, 진공 열처리를 통해 그래핀을 전사함으로써 그래핀의 특성을 그대로 유지시킨 것을 알 수 있다.
- [105]
- [106] 도 7은 본 발명의 실시예1에 따라 진공 열처리를 통해 전사된 그래핀 및 진공 열처리를 수행하지 않고 전사된 그래핀을 증류수(DI Water)에 접촉시킨 상태를 비교한 이미지이다.
- [107] 도 7을 참조하면, 이미지의 오른쪽 영역은 진공 열처리를 수행하지 않고 전사된 그래핀으로 증류수(DI Water)에 접촉시키고 난 후, 전사된 그래핀이 거의 떨어져 나간 것을 확인할 수 있다. 이에, 진공 열처리 없이 전사된 그래핀은 기관과의 접착력이 높지 않아 쉽게 손상될 수 있다는 것을 알 수 있다. 이와 달리, 이미지의 좌측 영역은 본 발명의 실시예1에 따라 진공열처리를 통해 전사된 그래핀으로, 증류수(DI Water)에 접촉시킨 이후에도 전사된 그래핀의 상태의 변화가 없는 것을 확인할 수 있다. 이를 통해, 본 발명의 진공열처리를 통해 전사된 그래핀은 기관과의 접착력이 높아 그래핀의 특성 및 품질이 그대로 유지될 수 있는 것을 알 수 있고, 전사된 그래핀의 높은 접착력은 상기 그래핀을 이용한 소자 제작에도 유리할 수 있다.
- [108]
- [109] <실시예2>
- [110] 진공열처리 수행시 열처리를 175°C 의 온도에서 수행한 점을 제외하고는 실시예1과 동일하게 실험을 진행하여 전사된 그래핀을 얻었다.
- [111] <실시예3>
- [112] 진공열처리 수행시 열처리를 190°C 의 온도에서 수행한 점을 제외하고는 실시예1과 동일하게 실험을 진행하여 전사된 그래핀을 얻었다.
- [113] <실시예4>

- [114] 진공열처리 수행시 열처리를 195°C의 온도에서 수행한 점을 제외하고는 실시예1과 동일하게 실험을 진행하여 전사된 그래핀을 얻었다.
- [115]
- [116] 도 8(a) 및 도 8(b)는 본 발명의 실시예1에 따라 그래핀이 전사되는 과정을 보여주고 있는 이미지들이다.
- [117] 도 8(a) 및 도 8(b)를 참조하면, 도 8(a)은 본 발명의 실시예1에 따라 10⁻²torr 진공분위기하에 전사된 그래핀으로, 진공 열처리하에 전사가 수행되는 과정 중 175°C 온도에서의 전사 대상 기판 상의 그래핀의 접촉면적(attached area)을 나타낸 이미지이다. 상기 그래핀의 접촉 면적이 전사 대상 기판 상의 일부분에만 형성되어 있는 것을 확인할 수 있다. 도 8(b)는 10⁻³torr 진공분위기하에 실시예1에 따라 온도가 200°C까지 올라가는 과정에서, 전사대상 기판 상의 그래핀의 접촉면적(attached area)이 더 확대된 것을 확인할 수 있다. 이는, 진공 열처리를 이용하여 그래핀 전사를 수행함으로써, 열처리에 의해 그래핀과 전사 대상 기판 사이에 그래핀과 전사대상 기판간의 자발적인 결합(bonding)이 유도되어, 그래핀과 전사 대상 기판과의 접착력을 높여 그래핀의 전사상태를 향상시킨 것을 알 수 있다. 또한, 진공 분위기에 의해 그래핀이 전사 대상 기판에 전사되기 직전 그래핀과 전사 대상 기판 사이에 있는 물이나 산소 등의 수분이나 그래핀에 도핑(doping)을 일으킬 수 있는 불순물들을 원천적으로 제거될 수 있어, 그래핀 전사 시 그래핀의 품질의 영향을 주는 요인을 최소화할 수 있다.
- [118]
- [119] 도 9는 본 발명의 실시예1 내지 실시예5에 따라 전사된 그래핀들의 이미지이다.
- [120] 도 9를 참조하면, 전사 시 진공열처리의 열처리 온도가 높아질수록 그래핀과 전사대상 기판 사이의 이물감이 없이 그래핀이 기판 상에 고르게 전사되어 있는 것을 확인할 수 있다. 이는, 앞서 상술한 바와 같이 그래핀 전사 시 진공열처리에 의해 그래핀과 전사대상 기판간의 자발적인 결합이 유도되어, 그래핀의 전사 대상 기판으로의 접합력을 증가된 것을 알 수 있다.
- [121]
- [122] <실시예5>
- [123] 상기 실시예1에 따라 전사된 그래핀을 아세톤(acetone)에 접촉시키며 1분간 초음파 분쇄(sonication)를 진행했다. 상기 초음파 분쇄는 10kHz 내지 20kHz의 음파를 사용하여 세정이나 세포 또는 세포 내 구조체 등을 파괴하는 방법으로 사용하는 것으로 초음파 분쇄 장치를 이용할 수 있다.
- [124] 도 10은 본 발명의 실시예4에 따라 초음파 분쇄(sonication)를 진행한 그래핀과 초음파 분쇄 전 그래핀을 비교한 이미지이다.
- [125] 도 10을 참조하면, 아세톤과 함께 초음파 분쇄를 진행하면서 아세톤이 분산되며 전사된 그래핀의 표면이 더 깨끗해진 것을 확인할 수 있다. 이는 분산된 아세톤에 의해 그래핀에 잔류되어 있던 접착부재인 PMMA의 잔류물이 제거되면서 그래핀의 품질이 향상된 것을 의미할 수 있다. 또한, 초음파 분쇄시

접착부재의 잔류물만 제거되고 그래핀의 결정에는 변화가 없는 것을 통해, 본 발명의 진공 열처리에 의해 그래핀과 전사 대상 기판의 접착력이 높아진 것을 알 수 있다.

- [126] 즉, 기존의 습식공정을 이용한 그래핀 전사방법의 경우 그래핀과 전사 대상 기판 간의 접착이 좋지 않아, 초음파를 이용하는 공정을 적용할 수 없었던 것과 달리 본 발명은 진공열처리를 통해 그래핀과의 접착력을 높일 뿐만 아니라, 그래핀의 품질을 향상될 수 있는 초음파공정이 가능해짐으로써 그래핀 전사 과정에서 그래핀의 특성을 유지시킬 수 있는 효과를 가질 수 있다.

[127]

- [128] 도 11은 초음파 분쇄를 진행하지 않은 실시예4과 초음파 분쇄를 진행한 실시예4의 각각의 그래핀의 라만 분광법의 결과를 비교한 그래프이다.

- [129] 도 11을 참조하면, 초음파 분쇄 전후의 point1 내지 point2에서의 그래핀의 이미지는 큰 변화가 없고, 실시예4의 초음파 분쇄에 따른 라만 스펙트럼 또한 큰 변화는 없다는 것을 확인할 수 있다. 도 4에서 상술한 바와 같이, 초음파 분쇄 이후에도 상기 그래핀의 결정성이 잘 유지되고 있으므로, 이를 통해 그래핀과 전사 대상 기판과의 접합력이 높다는 것을 알 수 있다.

[130]

- [131] <실시예6>

- [132] 상기 실시예1에 따라 전사된 그래핀을 채널층으로 적용시키고, 소스 전극 및 드레인 전극과 전기적으로 연결된 field effect transistor(FET)를 제작했다. 실시예1에서 비교예로 진공 열처리 없이 전사된 그래핀을 적용한 FET도 제작했다.

[133]

- [134] 도 12는 상기 실시예6에 따라 제조된 FET장치의 전기적 특성을 분석결과를 나타낸 도표이다.

- [135] 도 12를 참조하면, 본 발명의 진공 열처리를 이용하여 전사된 그래핀이 적용된 FET 장치의 경우, Dirac point가 거의 0V의 근처에서 측정되며, Dirac point를 기준으로 좌우 대칭인 데이터를 보여주는 것을 확인할 수 있다. 이와 달리, 비교예로 제조된 진공 열처리 없이 전사된 그래핀이 적용된 FET 장치의 경우 홀도핑(hole doping)으로 인하여 Dirac point의 데이터가 변화된 것을 알 수 있다. 즉, 진공 열처리 없이 전사된 그래핀의 전사 공정 수행시 그래핀과 전사 대상 기판 사이의 물이나 산소와 같은 도펀트(dopant)들에 의해 전사 상태(condition)의 변화를 주게 되어 그래핀의 특성이 유지되지 않게 됨으로써, 이를 적용한 FET 장치의 전기적 특성에도 영향을 미치는 것을 알 수 있다.

[136]

- [137] <실시예7>

- [138] 상기 실시예1에 따라 전사된 그래핀을 채널층으로 포함시키고 드레인 전극, 소스 전극, 및 게이트 전극을 포함하는 광 검출기(photo detector)를 제작했다. 실시예1에서 비교예로 진공열처리 없이 전사된 그래핀을 적용한 광 검출기도

제작했다.

[139] 도 13은 본 발명의 실시예7에 따라 제작된 광 검출기(photo detector)의 시간에 따른 전류의 흐름을 나타낸 도표이다.

[140] 도 13을 참조하면, 본 발명의 실시예1에 따라 진공 열처리를 이용하여 전사된 그래핀이 적용된 광검출기의 경우, 동일한 전계(electric field) 조건에서 1395.9nA로 진공열처리 없이 전사된 비교예 그래핀이 적용된 광 검출기의 385.9nA보다 4배 이상의 광 전류(photo current)가 발생하는 것으로 측정되었다. 이는, 도 9에서 상술한 바와 같이 진공 열처리 없이 전사된 그래핀의 전사시 홀 도핑(hole doping)에 의해 그래핀의 전자 이동도(mobility)가 감소된 것으로 추정할 수 있고, 이로 인해 광 전류 발생 역시 감소하게 된 것을 알 수 있다. 이를 통해, 본 발명의 진공 열처리를 이용하여 전사된 그래핀의 경우 진공에 의해 도핑(doping)의 영향을 미치는 요소를 제거하여 그래핀의 고유(intrinsic)의 특성을 확보하여 이를 적용한 장치의 성능 역시 향상된 것을 알 수 있다.

[141]

[142] <실시예8>

[143] 전사 대상 기판을 소수성(hydrophobic) 기판인 헥사메틸디실라잔(hexamethyldisilazane; HMDS) 기판을 사용한 점을 제외하고는 실시예1과 동일하게 실험을 진행하여 전사된 그래핀을 얻었다. 비교예를 위해 상기 전사 대상 기판과 동일한 HMDS 기판에 진공 열처리를 이용하지 않고 전사된 그래핀을 준비했다.

[144] 도 14는 본 발명의 실시예8에 따라 전사된 그래핀과 진공 열처리 없이 HMDS기판에 전사된 그래핀을 비교한 이미지이다.

[145] 도 14를 참조하면, 좌측 이미지는 진공 열처리 없이 HMDS기판 상에 전사된 그래핀으로, 그래핀이 찢어지거나 주름이 생긴 것을 확인할 수 있다. 이는, 소수성 기판의 특성으로 인해, 전사시 기판과 그래핀 사이에 존재하는 DI water (증류수)로 인하여 그래핀이 균일하게 기판과 접착하지 않게 되어 건조 과정을 거치면서 그래핀이 손상된 것임을 알 수 있다.

[146] 이와 달리, 우측 이미지는 진공 열처리를 이용하여 소수성 기판인 HMDS 기판상에 전사된 그래핀으로, 주름이나 크랙(crack)없이 그래핀이 깨끗하게 전사되어 있는 것을 확인할 수 있다. 이를 통해, 본 발명의 소수성 기판 상에서도 진공 열처리에 의해 그래핀과 기판의 자발적인 본딩에 의해 접착이 진행되므로, 기판의 기질적인 특성에 영향을 받지 않고 균일하게 그래핀이 전사된 것을 알 수 있다.

[147]

[148] 한편, 본 명세서와 도면에 개시된 본 발명의 실시예들은 이해를 돕기 위해 특정 예를 제시한 것에 지나지 않으며, 본 발명의 범위를 한정하고자 하는 것은 아니다. 여기에 개시된 실시예들 이외에도 본 발명의 기술적 사상에 바탕을 둔 다른 변형 예들이 실시 가능하다는 것은, 본 발명이 속하는 기술 분야에서

통상의 지식을 가진 자에게 자명한 것이다.

[149]

[150]

청구범위

- [청구항 1] 지지기판과 그래핀이 결합된 그래핀 적층체를 준비하는 단계; 및 상기 그래핀 적층체와 전사 대상 기판을 진공 열처리하여 상기 그래핀 적층체의 그래핀을 상기 전사 대상 기판으로 전사하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 그래핀의 전사방법.
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 지지기판은 하나 이상의 이격 공간을 가지고 있으며, 상기 그래핀은 상기 지지기판의 이격 공간에 배치되는 것을 특징으로 하는 그래핀의 전사방법.
- [청구항 3] 제1항 및 제2항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 지지기판은 pH 3 이하의 내산성 또는 pH 10 이상의 내염기성; 및 100°C 내지 300°C에서의 내열성을 갖는 기판인 것을 특징으로 하는 그래핀의 전사방법.
- [청구항 4] 제1항에 있어서, 상기 지지기판과 상기 그래핀을 결합시키는 접착부재를 포함하는 것을 특징으로 하는 그래핀의 전사방법.
- [청구항 5] 제4항에 있어서, 상기 접착부재를 상기 그래핀 일면 또는 상기 지지기판의 일면에 도포한 후, 상기 도포된 접착부재를 경화하여 상기 지지기판과 상기 그래핀을 접착시키는 것을 특징으로 하는 그래핀의 전사방법.
- [청구항 6] 제 5항에 있어서, 상기 접착부재는 pH 3 이하의 내산성 또는 pH 10 이상의 내염기성; 및 100°C 내지 300°C에서의 내열성을 갖는 접착부재인 것을 특징으로 하는 그래핀의 전사방법.
- [청구항 7] 제1항에 있어서, 상기 그래핀 적층체와 전사 대상 기판을 진공 열처리하여 상기 그래핀 적층체의 그래핀을 상기 전사 대상 기판으로 전사하는 단계는, 상기 그래핀 적층체 및 전사 대상 기판을 10^{-7} torr 내지 10^{-2} torr의 진공 분위기하에 150°C 내지 250°C의 온도에서 열처리를 가하여 수행하는 것을 특징으로 하는 그래핀의 전사방법.
- [청구항 8] 진공 챔버 내에, 지지기판의 일측에 배치된 그래핀을 제공하는 그래핀 공급부; 상기 그래핀 공급부와 이격하여 위치하며 상기 그래핀이 전사될

전사 대상 기판을 제공하는 전사 대상 기판 공급부; 및
상기 전사 대상 기판 공급부의 하부에 위치하며 상기 전사 대상
기판에 열을 제공하는 열 공급부를 포함하는 것을 특징으로 하는
그래핀 전사장치.

[청구항 9]

제8항에 있어서,
상기 그래핀 공급부는,
상기 그래핀이 접착부재에 의해 상기 지지기판에 부착되어
그래핀/접착부재/지지기판으로 구성되는 것을 특징으로 하는
그래핀 전사장치.

[청구항 10]

제8항에 있어서,
상기 그래핀 전사장치는,
상기 열 공급부 및 상기 전사 대상 기판 공급부의 측면에 위치 제어
장치가 배치되는 것을 더 포함하고,
상기 위치 제어 장치에 의해 상기 그래핀 공급부와 상기 전사 대상
기판 공급부의 이격 거리가 조절되는 것을 특징으로 하는 그래핀
전사 장치.

[청구항 11]

제8항에 있어서,
상기 그래핀 전사장치는,
상기 열 공급부의 하부에 스테이지 이동 장치가 배치되는 것을 더
포함하고,
상기 스테이지 이동 장치에 의해 상기 전사 대상 기판 공급부의
3차원 이동이 이루어지는 것을 특징으로 하는 그래핀 전사 장치.

[청구항 12]

제10항에 있어서,
상기 그래핀 전사장치는,
상기 그래핀 공급부의 일면을 가압하여 상기 그래핀 공급부와
상기 전사 대상 기판 공급부를 접합시키는 제1 롤러를 더 포함하는
것을 특징으로 하는 그래핀 전사 장치.

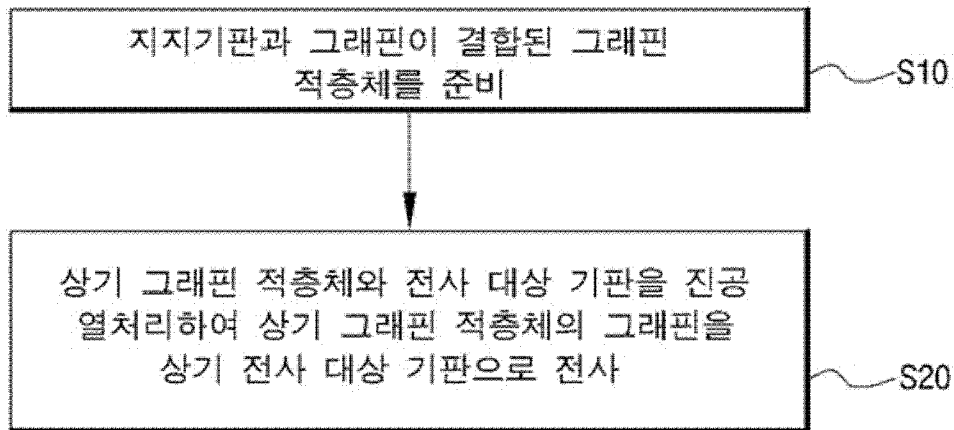
[청구항 13]

제8항에 있어서,
상기 그래핀 전사장치는,
상기 그래핀 공급부 및 상기 전사 대상 기판 공급부를 연속적으로
공급하는 컨베이어 벨트를 더 포함하는 것을 특징으로 하는
그래핀 전사장치.

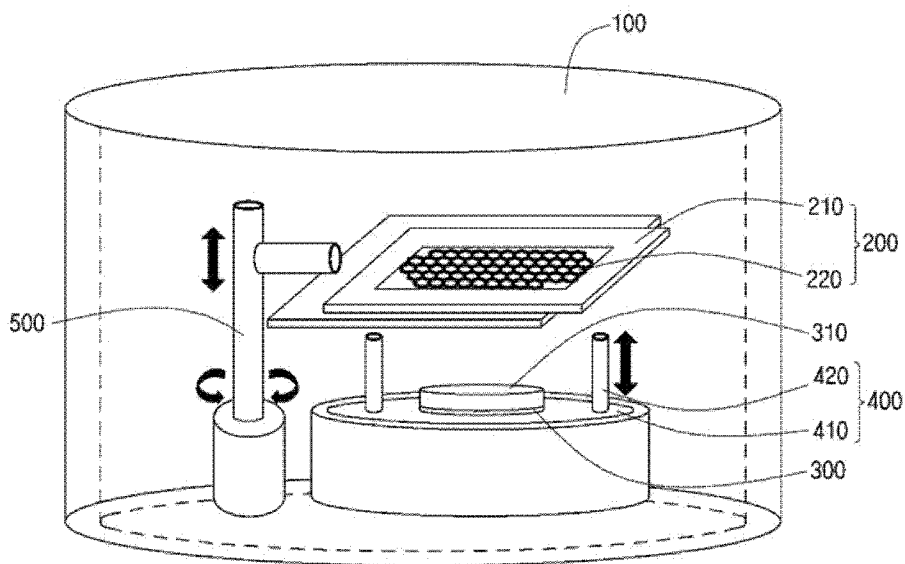
[청구항 14]

제13항에 있어서,
상기 그래핀 전사장치는,
상기 그래핀 공급부의 일면을 가압하여 상기 그래핀 공급부와
상기 전사 대상 기판 공급부를 접합시키는 제1 롤러 및 상기 전사
대상 기판 공급부의 일면을 가압하는 제2 롤러를 더 포함하는 것을
특징으로 하는 그래핀 전사장치.

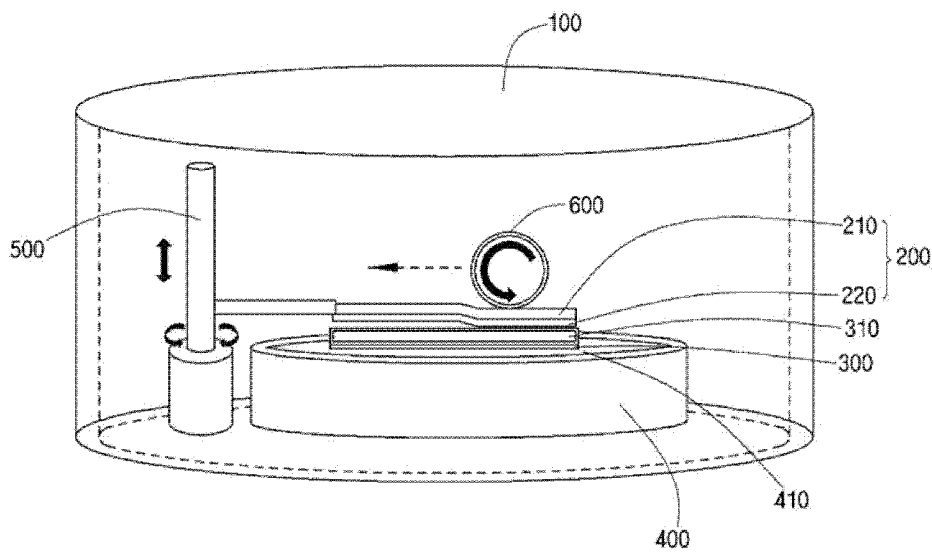
[Fig. 1]



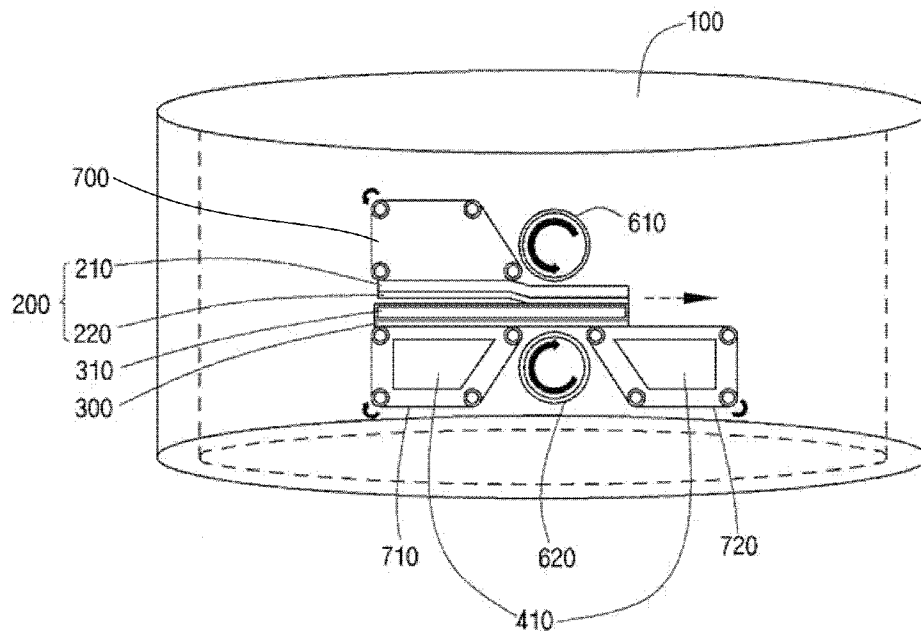
[Fig. 2]



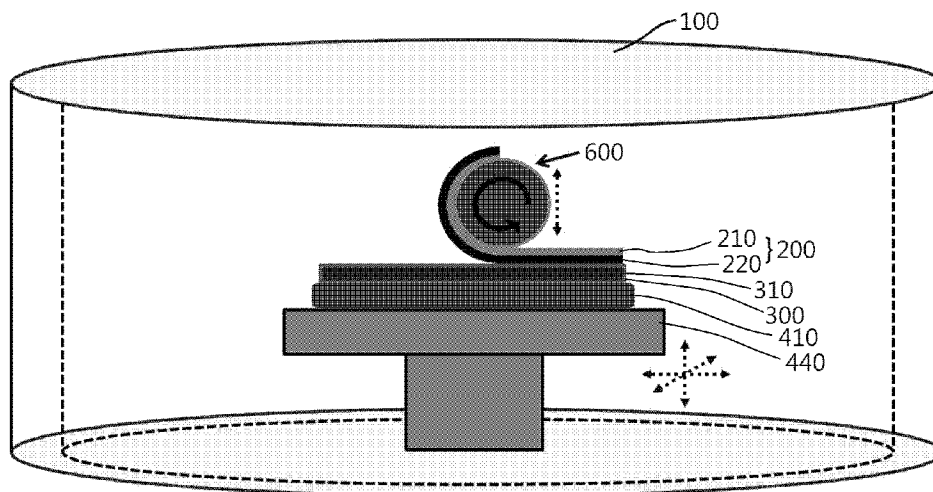
[Fig. 3]



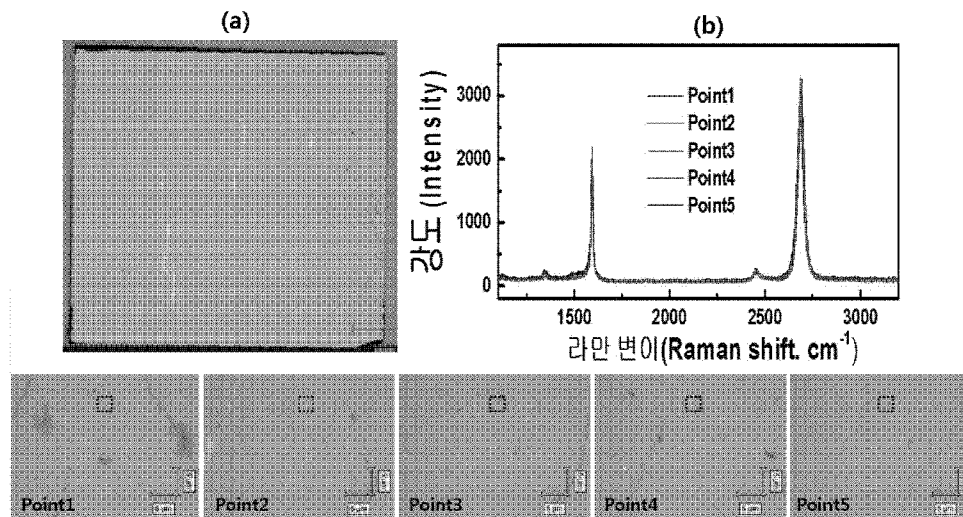
[Fig. 4]



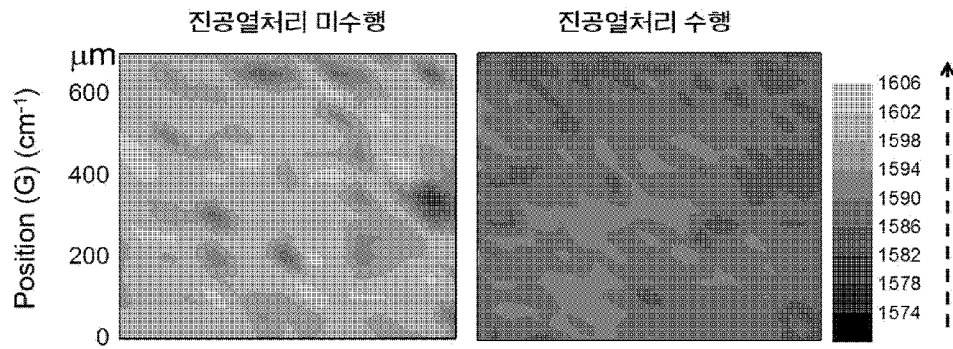
[Fig. 5]



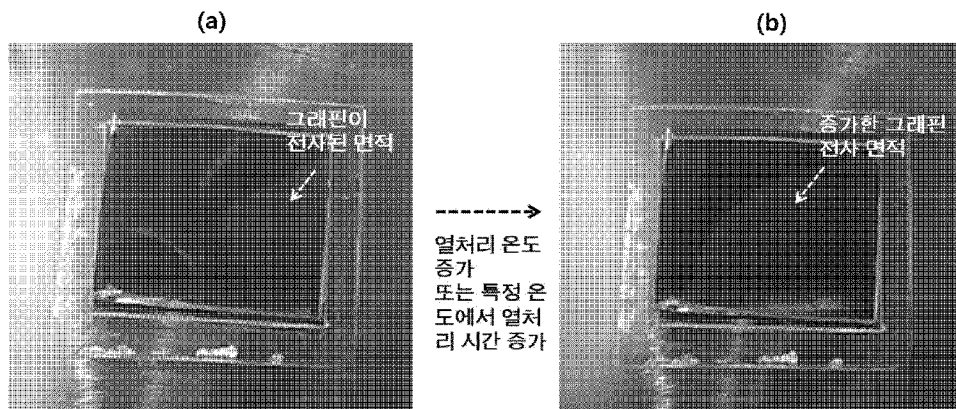
[Fig. 6]



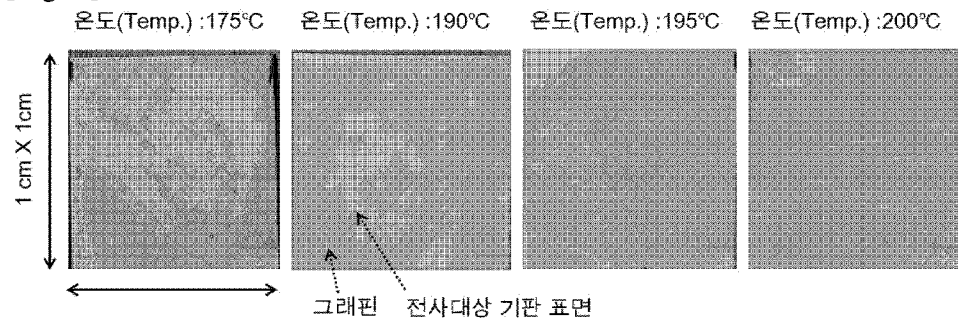
[Fig. 7]



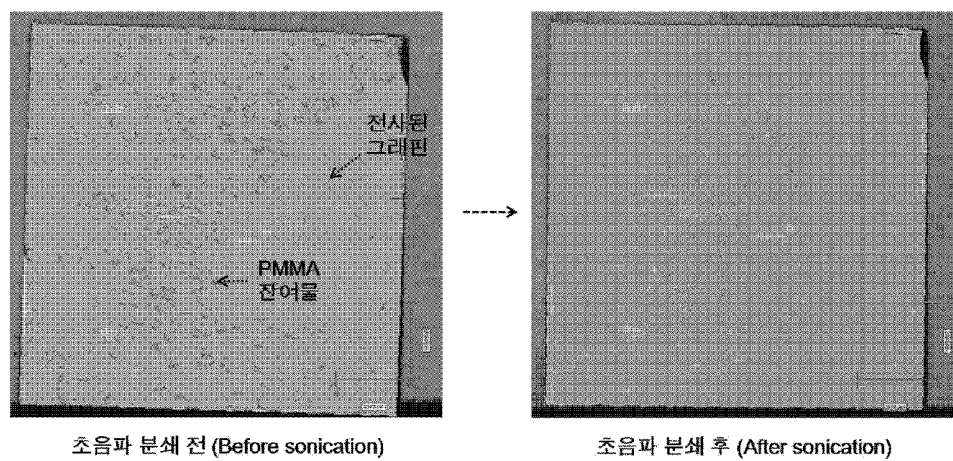
[Fig. 8]



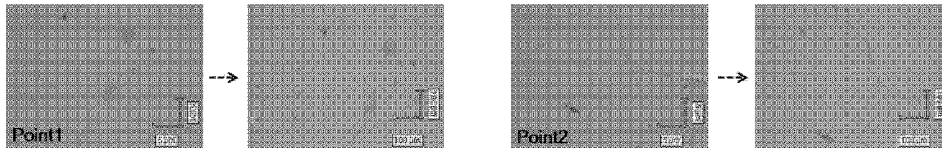
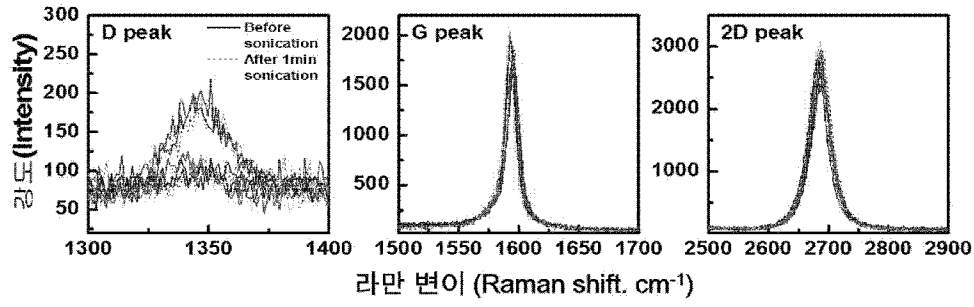
[Fig. 9]



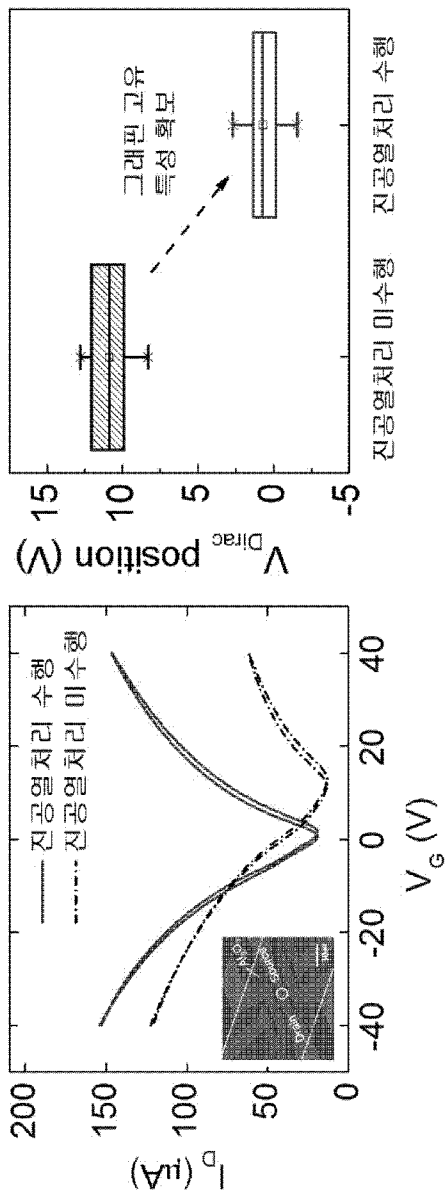
[Fig. 10]



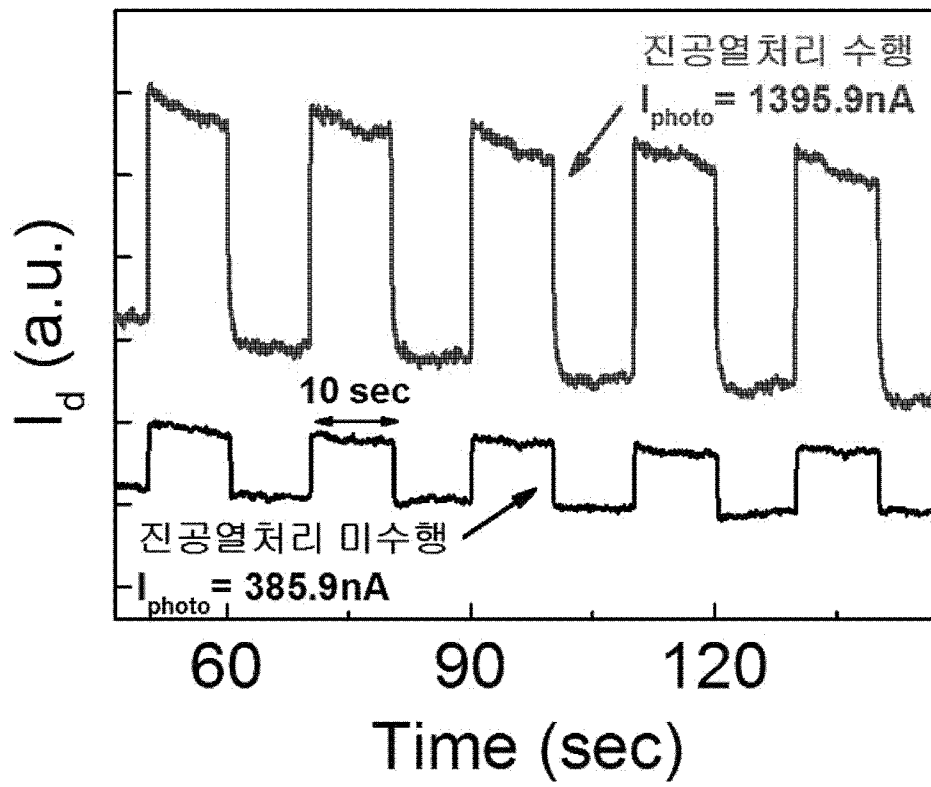
[Fig. 11]



[Fig. 12]

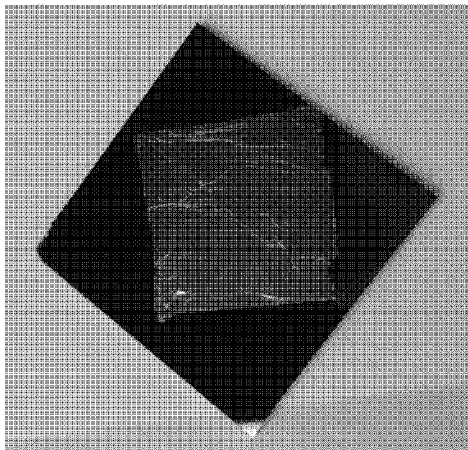


[Fig. 13]

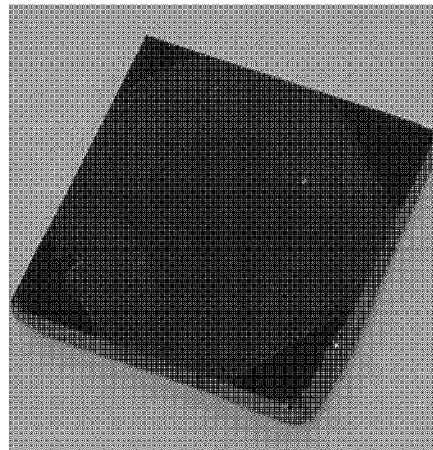


[Fig. 14]

<진공 열처리 미수행-PMMA 제거 전>



<진공 열처리 수행-PMMA 제거 전>



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2015/000085**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****C01B 31/02(2006.01)i, C23C 16/26(2006.01)i, B41M 5/10(2006.01)i***

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C01B 31/02; C01B 31/04; C23C 16/26; B41M 5/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: graphene, transfer, SiO₂, adhesive member, vacuum heat treatment**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	A. Pirkle et al., The effect of chemical residues on the physical and electrical properties of chemical vapor deposited graphene transferred to SiO ₂ , Applied Physics Letters, 2011, volume 99, page 122108 See abstract; page 122108-1.	1,3-14
A		2
A	JP 2009-062247 A (UNIV OF FUKUI) 26 March 2009 See abstract; paragraph [0012]; claims 1, 4, 6, 7.	1-14
A	Z. Cheng et al., Toward Intrinsic Graphene Surfaces: A Systematic Study on Thermal Annealing and Wet-Chemical Treatment of SiO ₂ -Supported Graphene Devices, Nano Letters, 2011, volume 11, pages 767-771 See abstract; page 767.	1-14
A	JP 2011-051801 A (NATIONAL INSTITUTE FOR MATERIALS SCIENCE) 17 March 2011 See claims 1, 6, 9; paragraph [0013].	1-14



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

05 FEBRUARY 2015 (05.02.2015)

Date of mailing of the international search report

05 FEBRUARY 2015 (05.02.2015)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2015/000085

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
JP 2009-062247 A	26/03/2009	JP 5137066 B2	06/02/2013
JP 2011-051801 A	17/03/2011	JP 5569769 B2	13/08/2014

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C01B 31/02(2006.01)i, C23C 16/26(2006.01)i, B41M 5/10(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C01B 31/02; C01B 31/04; C23C 16/26; B41M 5/10

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 그래핀, 전사, SiO₂, 접착부재, 진공열처리.**C. 관련 문헌**

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	A. Pirkle 외 9명, The effect of chemical residues on the physical and electrical properties of chemical vapor deposited graphene transferred to SiO ₂ , Applied Physics Letters, 2011, 볼륨 99, 페이지 122108 요약; 122108-1쪽 참조.	1,3-14
A		2
A	JP 2009-062247 A (UNIV OF FUKUI) 2009.03.26 요약; 문단 [0012]; 청구항 1, 4, 6, 7 참조.	1-14
A	Z. Cheng 외 5명, Toward Intrinsic Graphene Surfaces: A Systematic Study on Thermal Annealing and Wet-Chemical Treatment of SiO ₂ -Supported Graphene Devices, Nano Letters, 2011, 볼륨 11, 페이지 767-771 요약; 767쪽 참조.	1-14
A	JP 2011-051801 A (NATIONAL INSTITUTE FOR MATERIALS SCIENCE) 2011.03.17 청구항 1, 6, 9; 문단 [0013] 참조.	1-14

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2015년 02월 05일 (05.02.2015)

국제조사보고서 발송일

2015년 02월 05일 (05.02.2015)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



대한민국 특허청

(302-701) 대전광역시 서구 청사로 189,

4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 ++82 42 472 3473

심사관

임도경

전화번호 +82-42-481-8696



국제조사보고서에서
인용된 특허문헌

공개일

대응특허문헌

공개일

JP 2009-062247 A

2009/03/26

JP 5137066 B2

2013/02/06

JP 2011-051801 A

2011/03/17

JP 5569769 B2

2014/08/13