



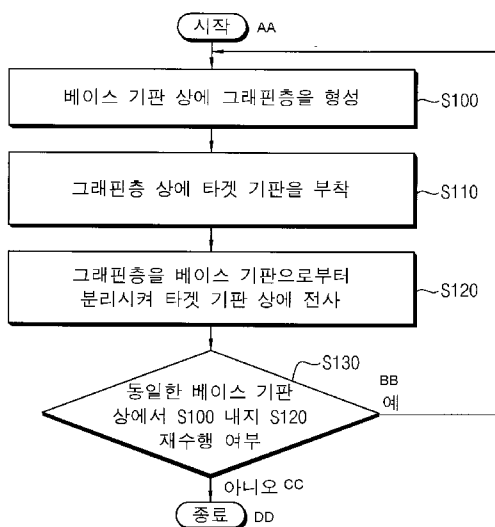
- (51) 국제특허분류:
C01B 31/02 (2006.01) B44C 1/16 (2006.01)
C23C 16/26 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2013/001450
- (22) 국제출원일: 2013년 2월 22일 (22.02.2013)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2012-0020972 2012년 2월 29일 (29.02.2012) KR
- (71) 출원인: 한국과학기술원 (KOREA ADVANCED INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) [KR/KR]; 305-701 대전시 유성구 구성동 373-1, Daejeon (KR).
- (72) 발명자: 김택수 (KIM, Taek-soo); 305-701 대전시 유성구 구성동 한국과학기술원 기계공학과 7103 호, Daejeon (KR). 윤태식 (YOON, Tae-shik); 423-064 경기도 광명시 하안 4동 주공아파트 913-704, Gyeonggi-do (KR). 조병진 (CHO, Byung-jin); 305-370 대전시 유성구 원촌동 사이언스빌 11-304, Daejeon (KR). 신우철 (SHIN, Woo-cheol); 121-040 서울시 마포구 도화동 정우 아파트 1503, Seoul (KR).

- (74) 대리인: 박영우 (PARK, Young-woo); 135-921 서울시 강남구 역삼동 727-13 세일빌딩 5층, 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, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, 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, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[다음 쪽 계속]

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING GRAPHENE

(54) 발명의 명칭: 그래핀의 제조 방법



S100 ... Form a graphene layer on a base substrate
 S110 ... Attach a target substrate onto the graphene layer
 S120 ... Separate the graphene layer from the base substrate for transfer onto the target substrate
 S130 ... Determine whether to repeat S100 to S120 on the same base substrate
 AA ... Start
 BB ... Yes
 CC ... No
 DD ... End

(57) Abstract: In a method for manufacturing graphene, a graphene layer is formed on a base substrate, a target substrate is attached onto the graphene layer, and the graphene layer is separated from the base substrate so as to transfer the graphene layer onto the target substrate.

(57) 요약서: 그래핀의 제조 방법에 있어서, 베이스 기판 상에 그래핀층을 형성한다. 상기 그래핀층 상에 타겟 기판을 부착한다. 상기 그래핀층을 상기 베이스 기판으로부터 분리시켜 상기 그래핀층을 상기 타겟 기판 상에 전사시킨다.



공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

명세서

발명의 명칭: 그래핀의 제조 방법

기술분야

- [1] 본 발명은 그래핀의 제조 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는, 화학기상증착 방법을 이용하여 그래핀을 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 그래핀은 sp^2 결합을 이루는 평면 2차원 탄소 구조를 말하며, 물리적, 화학적 안정성이 높은 물질이다. 상온에서 실리콘보다 전자를 100배 빨리 이동시킬 수 있고, 구리보다 단위 면적당 100배 많은 전류를 흘려보낼 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.
- [3] 그래핀을 제조하는 일반적인 방법은 CVD (Chemical Vapor Deposition) 방법으로서, 금속 기판 상에 대면적, 높은 품질을 갖는 그래핀을 제조할 수 있다.
- [4] 이러한 종래의 CVD 방법에 있어서, 금속 기판 상에 형성된 대면적의 고품질 그래핀은 타겟 기판으로의 전사를 위하여 상기 금속 기판을 습식 식각 방법으로 제거할 필요가 있다. 그러나, 상기 습식 식각은 상기 그래핀에 구조적이고 화학적인 손상을 야기할 수 있다. 또한, 이러한 습식 식각 방법은 한번 사용한 후에 상기 금속 기판을 버려야 하며 비경제적이고, 식각 공정 시간이 오래 걸리므로 대량 생산에 적합하지 않는 문제점이 있다. 더욱이, 습식 식각 방법을 통해 금속과 식각액 등으로 이루어진 화학적 오염물질을 발생시키는 문제점이 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [5] 본 발명의 일 목적은 그래핀 기반 소자 및 장치들을 경제적이고 친환경적인 방법으로 대량 생산할 수 있는 그래핀의 제조 방법을 제공하는 데 있다.
- [6] 다만, 본 발명의 해결하고자 하는 과제는 상기 언급된 과제에 한정되는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위에서 다양하게 확장될 수 있을 것이다.

과제 해결 수단

- [7] 상기 본 발명의 일 목적을 달성하기 위해 본 발명의 실시예들에 따른 그래핀의 제조 방법에 있어서, 베이스 기판 상에 그래핀층을 형성한다. 상기 그래핀층 상에 타겟 기판을 부착한다. 상기 그래핀층을 상기 베이스 기판으로부터 분리시켜 상기 그래핀층을 상기 타겟 기판 상에 전사시킨다.
- [8] 예시적인 실시예들에 있어서, 상기 그래핀층을 형성하는 단계는, 상기 베이스 기판 상에 촉매층을 형성하는 단계 및 상기 촉매층 상에 상기 그래핀층을

- 성장시키는 단계를 포함할 수 있다.
- [9] 예시적인 실시예들에 있어서, 상기 그래핀층을 성장시키는 단계는 화학기상증착 공정에 의해 수행될 수 있다.
- [10] 예시적인 실시예들에 있어서, 상기 촉매층은 금속을 포함할 수 있다. 예를 들면, 상기 촉매층은 구리를 포함할 수 있다.
- [11] 예시적인 실시예들에 있어서, 상기 그래핀층 상에 상기 타겟 기판을 부착하는 단계는 상기 그래핀층 상에 접착층을 매개로 하여 상기 타겟 기판을 부착하는 단계를 포함할 수 있다.
- [12] 예시적인 실시예들에 있어서, 상기 그래핀층 상에 상기 타겟 기판을 부착하는 단계는, 상기 그래핀층 상에 고분자 물질을 도포하는 단계 및 상기 그래핀층과 상기 타겟 기판 사이에서 상기 고분자 물질을 경화시키는 단계를 포함할 수 있다.
- [13] 이 경우에 있어서, 상기 방법은 상기 그래핀층과 상기 타겟 기판 사이에 압력을 가하는 단계를 더 포함할 수 있다. 상기 고분자 물질은 에폭시를 포함할 수 있다.
- [14] 예시적인 실시예들에 있어서, 상기 타겟 기판은 실리콘 기판 또는 실리콘 산화막이 형성된 실리콘 기판을 포함할 수 있다.
- [15] 예시적인 실시예들에 있어서, 상기 타겟 기판은 연성의 고분자 기판을 포함할 수 있다.
- [16] 예시적인 실시예들에 있어서, 상기 그래핀층을 상기 베이스 기판으로부터 분리시키는 단계는 기계적인 힘을 가하여 상기 타겟 기판과 상기 베이스 기판을 분리시키는 단계를 포함할 수 있다.
- [17] 예시적인 실시예들에 있어서, 상기 방법은, 상기 그래핀층을 상기 타겟 기판 상에 전사시키는 단계 이후에, 상기 그래핀층이 제거된 베이스 기판 상에 새로운 그래핀층을 형성하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [18] 이 경우에 있어서, 상기 그래핀층을 새로운 타겟 기판 상에 전사시키는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [19] 본 발명의 실시예들에 따른 그래핀의 제조 방법에 있어서, (i) 금속층이 형성된 베이스 기판 상에 그래핀층을 형성한다. (ii) 상기 그래핀층 상에 타겟 기판을 부착한다. (iii) 상기 그래핀층을 상기 금속층으로부터 기계적으로 박리시켜 상기 그래핀층을 상기 타겟 기판 상에 전사시킨다. (iv) 상기 동일한 베이스 기판 상에서 단계(i) 내지 단계(iii)를 반복적으로 수행한다.
- [20] 예시적인 실시예들에 있어서, 상기 그래핀층을 상기 금속층으로부터 기계적으로 박리시키는 단계는 기계적인 힘을 가하여 상기 베이스 기판과 상기 타겟 기판을 분리시키는 단계를 포함할 수 있다.
- [21] 예시적인 실시예들에 있어서, 상기 그래핀층을 형성하는 단계는, 상기 베이스 기판 상에 촉매층을 형성하는 단계 및 상기 촉매층 상에 상기 그래핀층을 성장시키는 단계를 포함할 수 있다.
- [22] 예시적인 실시예들에 있어서, 상기 그래핀층을 성장시키는 단계는

화학기상증착 공정에 의해 수행될 수 있다. 예를 들면, 상기 촉매층은 금속을 포함할 수 있다.

- [23] 예시적인 실시예들에 있어서, 상기 그래핀층 상에 상기 타겟 기판을 부착하는 단계는 상기 그래핀층 상에 접착층을 매개로 하여 상기 타겟 기판을 부착하는 단계를 포함할 수 있다.

발명의 효과

- [24] 이와 같이 구성된 발명에 따른 그래핀의 제조 방법에 있어서, 식각없는 기계적 전사 공정을 수행하여 금속 기판에 손상을 주지 않고 반복적으로 고품질의 단일층의 그래핀을 재성장시킬 수 있으므로, 가격 경쟁적이고 환경 친화적인 방법으로 그래핀 장치들을 대량 생산할 수 있다.
- [25] 다만, 본 발명의 효과는 상기 언급한 효과에 한정되는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위에서 다양하게 확장될 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

- [26] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 그래핀의 제조 방법을 나타내는 순서도이다.
- [27] 도 2a 내지 2e는 본 발명의 일 실시예에 따른 그래핀의 제조 방법을 나타내는 사시도들이다.
- [28] 도 3a는 본 발명의 일 실시예에 따른 기계적 전사 공정에 의해 박리되고 있는 그래핀을 나타내는 단면도이다.
- [29] 도 3b는 도 3a의 "I" 부분을 나타내는 이미지이다.
- [30] 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 기계적 전사 공정들의 반복적 수행 결과 제조된 그래핀층에 대한 라만 스펙트럼(Raman Spectra)을 나타낸 그래프이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [31] 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.
- [32] 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.
- [33] 제 1, 제 2 등의 용어는 다양한 구성요소들을 설명하는데 사용될 수 있지만, 상기 구성요소들은 상기 용어들에 의해 한정되어서는 안 된다. 상기 용어들은 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하는 목적으로 사용될 수 있다. 예를 들어, 본 발명의 권리 범위로부터 이탈되지 않은 채 제 1 구성요소는 제 2 구성요소로 명명될 수 있고, 유사하게 제 2 구성요소도 제 1 구성요소로 명명될

수 있다.

- [34] 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.
- [35] 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.
- [36] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미이다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥상 가지는 의미와 일치하는 의미인 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.
- [37] 이하, 첨부한 도면들을 참조하여, 본 발명의 바람직한 실시예를 보다 상세하게 설명하고자 한다. 도면상의 동일한 구성요소에 대해서는 동일한 참조부호를 사용하고 동일한 구성요소에 대해서 중복된 설명은 생략한다.
- [38] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 그래핀의 제조 방법을 나타내는 순서도이다. 도 2a 내지 2e는 본 발명의 일 실시예에 따른 그래핀의 제조 방법을 나타내는 사시도들이다.
- [39] 도 1 내지 도 2e를 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 그래핀의 제조 방법은 화학기상증착(CVD) 공정에 의해 그래핀층을 형성하는 단계 및 재생가능한 기계적 전사 공정에 의해 상기 그래핀층을 타겟 기판 상에 전사하는 단계에 기초하여 수행될 수 있다.
- [40] 먼저, 베이스 기판(100) 상에 그래핀층(120)을 형성한다(S100).
- [41] 도 2a에 도시된 바와 같이, 베이스 기판(100) 상에 촉매층(110)을 형성할 수 있다. 본 발명의 일 실시예에 있어서, 베이스 기판(100)은 실리콘 기판일 수 있고, 베이스 기판(100) 상에 실리콘 산화물층(102)이 형성될 수 있다.
- [42] 촉매층(110)은 탄소 성분들이 서로 결합하여 6각형의 판상 구조를 형성하도록 도와주는 역할을 수행할 수 있다. 예를 들면, 촉매층(110)은 Ni, Co, Fe, Pt, Au, Al,

Cr, Cu, Mg, Mn, Mo, Rh, Si, Ta, Ti, W, U, V 및 Zr로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 금속 또는 합금을 사용할 수 있다.

[43] 본 실시예에 있어서, 촉매층(110)은 구리를 포함할 수 있다. 구리는 탄소의 고용도가 상대적으로 낮기 때문에 대면적의 단일층의 그래핀을 형성하는 데 유리할 수 있다.

[44] 도 2b에 도시된 바와 같이, 촉매층(110) 상에 그래핀층(120)을 형성할 수 있다. 금속으로 이루어진 촉매층(110)을 베이스 기판(100) 상에 증착한 후, 베이스 기판(100)을 유도결합 플라즈마 화학기상증착(ICP-CVD) 장치의 챔버 내로 로딩된 후, 그래핀 성장 공정을 수행하여 촉매층(110) 상에 대면적의 그래핀 단일층을 형성할 수 있다. 따라서, 낮은 결합 밀도를 갖는 고품질의 단일층의 그래핀(120)이 구리 촉매층(110) 상에 우수한 균일성을 갖고 대면적에 걸쳐 형성될 수 있다.

[45] 이어서, 그래핀층(120) 상에 타겟 기판(200)을 부착한 후(S110), 그래핀층(120)을 베이스 기판(100)으로부터 분리시켜 타겟 기판(200) 상에 전사시킨다(S120).

[46] 도 2c 및 도 2d에 도시된 바와 같이, 본 발명의 일 실시예에 있어서, 그래핀층(120) 상에 접착층(130)을 매개로 하여 타겟 기판(200)을 부착한 후, 그래핀층(120)을 타겟 기판(200) 상에 전사시킬 수 있다.

[47] 예를 들면, 그래핀층(120) 상에 에폭시와 같은 고분자 물질을 도포한 후, 그래핀층(120)과 타겟 기판(200) 사이에서 상기 에폭시 물질을 경화시킬 수 있다. 상기 에폭시 물질은 전사시키고자 하는 그래핀층의 크기에 따라 그래핀층(120) 상의 선택된 영역 상에 도포될 수 있다. 이어서, 베이스 기판(100)과 타겟 기판(200)은 일정한 클램핑 압력(예를 들면, 150kPa)과 같은 기계적 하중으로 서로 부착될 수 있다. 상기 에폭시 물질은 2시간 동안 125°C의 온도에서 경화되어 1 μ m의 에폭시 접착층(130)을 형성할 수 있다. 예를 들면, 상기 타겟 기판은 실리콘 기판, 실리콘 산화막이 형성된 실리콘 기판, 또는 연성(flexible) 고분자 기판일 수 있다.

[48] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 성장된 그래핀층(120)과 구리 촉매층(110) 사이의 결합 에너지는 에폭시 접착층(130)과 타겟 기판(200) 사이의 결합 에너지보다 더 작을 수 있다. 예를 들면, 성장된 그래핀층(120)과 구리 촉매층(110) 사이의 결합 에너지는 더블 캔틸레버 빔(DCB) 테스트 설비에 의해 측정될 수 있다.

[49] 이러한 결합 에너지의 측정은 구리 상에 성장한 단일층의 그래핀에 대해 반복가능하고 재생가능한 기계적 전사 공정을 수행하는 데 사용될 수 있다. 정확하게 측정된 결합 에너지를 이용하여, 그래핀층(120)과 구리 촉매층(110) 사이의 결합을 극복할 수 있는 데 필요한 힘과 사용될 수 있는 접착제의 종류를 결정할 수 있다.

[50] 이와 다르게, 그래핀층(120) 상에 직접 타겟 기판(200)을 배치한 후, 열압착하여

타겟 기판(200)을 그래핀층(120) 상에 부착시킬 수 있다. 이 경우에 있어서, 타겟 기판(200)은 연성의 고분자 기판일 수 있다. 예를 들면, 상기 고분자 기판은 폴리에틸렌 테레프탈레이트(Polyethylene Terephthalate, PET), 폴리아미드(Polyimide) 폴리에틸렌 나프탈레이트(Polyethylenen Napthalate, PEN) 등을 포함할 수 있다.

- [51] 도 2e에 도시된 바와 같이, 본 발명의 일 실시예에 있어서, 그래핀층(120)을 베이스 기판(100)으로부터 분리시켜 그래핀층(120)을 타겟 기판(200) 상에 전사시킬 수 있다. 기계적인 힘(수직응력 및 전단응력)을 가하여 타겟 기판(200)과 베이스 기판(100)을 분리할 수 있다.
- [52] 구체적으로, 베이스 기판(100)의 일면과 타겟 기판(200)의 일면 상에 접착제를 이용하여 기계적 분리 장치의 그림들(310)을 각각 부착시킨 후, 베이스(100)와 타겟 기판(200)을 서로 반대 방향으로 이동시킬 수 있다. 이에 따라, 그래핀층(120) 상의 선택된 영역 상에 도포된 에폭시 접착층(130)에 의해 그래핀층(120)은 구리 촉매층(110)으로부터 기계적으로 박리되고 이와 동시에 타겟 기판(200) 상으로 전사될 수 있다.
- [53] 구리 촉매층(110) 상에 성장된 그래핀(120)의 결합 에너지를 정확하게 측정함으로써, 그래핀층(120)을 어떠한 식각 공정없이 베이스 기판(100)으로부터 타겟 기판(200) 상으로 그래핀을 직접 전사할 수 있다. 구리 촉매층(110) 상의 그래핀(120)은 에폭시 접착층(130)을 이용하여 유연한 폴리아미드 기판과 같은 타겟 기판(200)으로 선택적으로 결합될 수 있다.
- [54] 예를 들면, 유연한 폴리아미드 기판 상에 직접 전사된 그래핀을 사용하여, 우수한 탑-게이트 모듈레이션 및 굽힘 안정성을 갖는 탑-게이트 그래핀 전계 효과 트랜지스터(FET)와 같은 그래핀 장치를 제조할 수 있다.
- [55] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 그래핀층의 전사 이후에, 도 2a 내지 도 2e를 참조하여 설명한 공정들을 반복적으로 수행할 수 있다(S130). 구체적으로, 그래핀층(120)을 타겟 기판(200) 상에 전사한 이후에, 그래핀층(120)이 제거된 구리 촉매층(110)은 그래핀 성장 공정에 재사용되어 새로운 단일층의 그래핀을 상기 베어(bare) 구리 기판 상에 재성장시킨 후, 이를 새로운 타겟 기판 상에 전사시킬 수 있다.
- [56] 도 3a는 본 발명의 일 실시예에 따른 기계적 전사 공정에 의해 박리되고 있는 그래핀을 나타내는 단면도이고, 도 3b는 도 3a의 "I" 부분을 나타내는 주사 전자 현미경(SEM) 이미지를 나타내는 도면이다.
- [57] 도 3a를 참조하면, 성장된 그래핀층(120)과 구리 촉매층(110) 사이의 결합 에너지는 에폭시 접착층(130)과 타겟 기판(200) 사이의 결합 에너지보다 더 작으므로, 그래핀층(120)은 구리 촉매층(110)으로부터 박리됨과 동시에 그래핀층(120)은 타겟 기판(200) 상으로 전사될 수 있다.
- [58] 도 3b를 참조하면, 접착층을 매개로 하여 그래핀층(120)의 기계적 박리가 마이크로이하의 고정밀로 대면적에 걸쳐 수행될 수 있다. 그래핀층(120)이

제거된 구리 촉매층(110)과 그래핀층(120)에 의해 커버된 구리 촉매층(110) 사이의 경계선(I)이 명확하게 도시되어 있다.

- [59] 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 기계적 전사 공정들의 반복적 수행 결과 제조된 그래핀층에 대한 라만 스펙트럼(Raman Spectra)을 나타낸 그래프이다.
- [60] 도 4를 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 있어서, 식각없이 재생가능하게 대면적의 그래핀을 전사할 수 있는 공정은 구리 촉매층(110) 상에 단일층의 그래핀을 재생성할 수 있는 기계적 박리를 반복할 수 있다.
- [61] 그래핀층을 타겟 기판 상에 전사한 이후에, 베이스 기판(100) 상의 구리 촉매층(120)은 동일한 그래핀 성장 공정에 사용되어 새로운 단일층의 그래핀을 재성장시킬 수 있다. 고품질의 단일층의 그래핀은 식각없는 기계적 전사 공정을 수행하여 구리 기판에 손상을 주지 않고 반복적으로 재성장될 수 있다. 상기 재성장된 그래핀층은 새로운 타겟 기판 상에 전사되어 그래핀 장치의 제조에 직접적으로 사용될 수 있다.
- [62] 도 4에 도시한 바와 같이, 그래핀 성장 공정과 기계적 전사 공정이 반복 수행되어 제조된 그래핀층과 그래핀층이 제거된 구리의 라만 분광분석 결과, 재성장(제2 성장, 제3 성장)된 그래핀들의 경우, 최초 성장(제1 성장)된 그래핀의 경우와 같이, 라만 쉬프트(Raman shift) 1580 cm^{-1} 부근에서 G 피크(peak) 및 라만 쉬프트 2700 cm^{-1} 부근에서 2D 피크를 확인할 수 있었다.
- [63] 따라서, 본 발명의 일 실시예에 따른 식각없는 기계적 전사 공정의 가장 중요한 장점 중 하나는 구리 촉매층이 형성된 기판에 손상을 주지 않는다는 점이다. 그러므로, 상기 구리 기판은 추가적으로 그래핀 성장 및 전사 공정들을 위하여 재사용될 수 있다.
- [64] 상기 구리 기판과 같은 금속 기판 상에 그래핀을 성장시킨 후에 금속 기판을 제거하기 위한 종래의 습식 화학 식각은 성장된 그래핀을 금속 기판으로부터 박리시키는 데 반드시 필요한 공정이라고 여겨져 왔다. 하지만, 이러한 시간 소비적인 식각 공정은 위험한 화학 폐기물을 생성시키고, 이에 따른 구리 용액에 의한 수질 오염의 심각한 원인이 될 수 있다. 또한, 이러한 공정을 사용할 때 그래핀의 품질 역시 저하되는 경향이 있다. 더욱 중요하게는, 상기 금속 촉매층은 한번의 그래핀 전사 이후에 식각 공정에 의해 제거된다는 점이다.

산업상 이용가능성

- [65] 상술한 바와 같이, 본 발명에 따른 그래핀의 제조 방법에 있어서, 이러한 식각없는 기계적 전사 공정을 수행하여 상기 구리 기판에 손상을 주지 않고 반복적으로 고품질의 단일층의 그래핀을 재성장시킬 수 있으므로, 가격 경쟁적이고 환경 친화적인 방법으로 그래핀 장치들을 대량 생산할 수 있다.
- [66] 이상에서는 본 발명의 실시예들을 참조하여 설명하였지만, 해당 기술 분야의 숙련된 당업자는 하기의 특허 청구의 범위에 기재된 본 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬

수 있음을 이해할 수 있을 것이다.

[67] [부호의 설명]

[68] 100 : 베이스 기판 102 : 실리콘 산화물층

[69] 110 : 촉매층 120 : 그래핀층

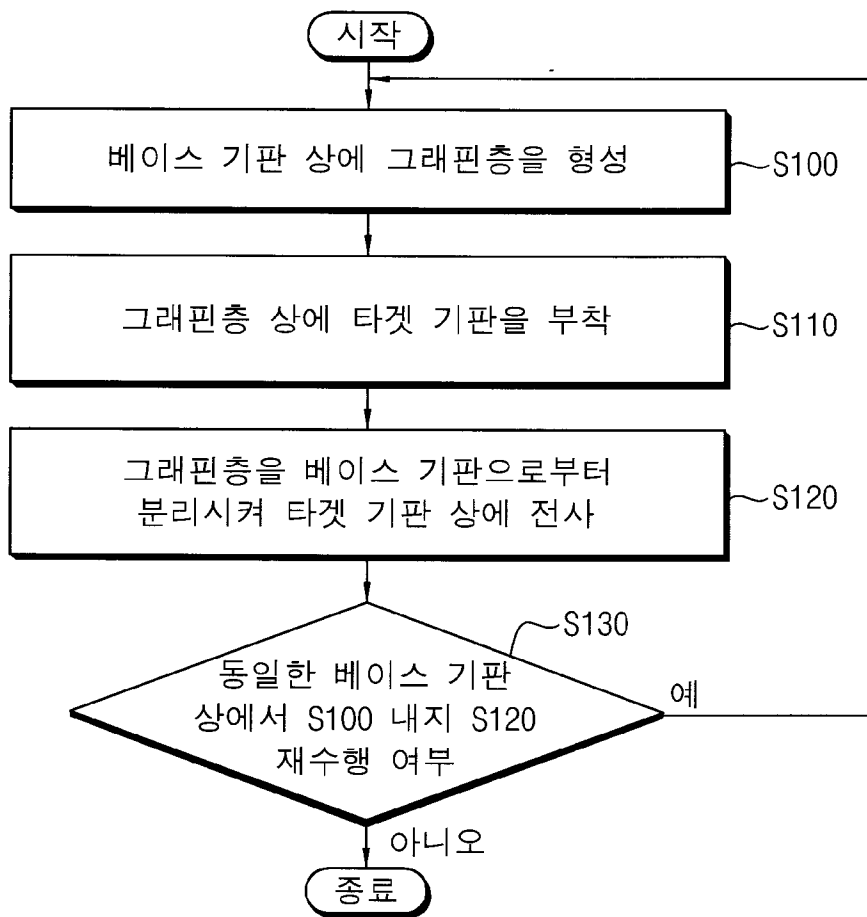
[70] 130 : 접착층 200 : 타겟 기판

청구범위

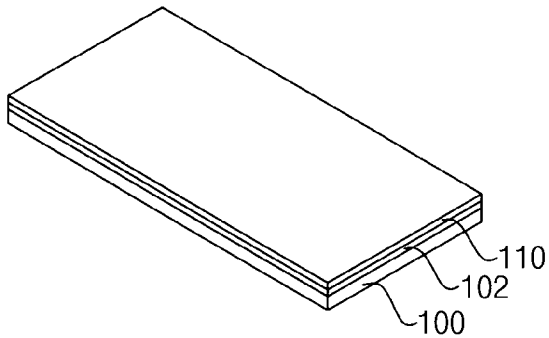
- [청구항 1] 베이스 기판 상에 그래핀층을 형성하는 단계;
상기 그래핀층 상에 타겟 기판을 부착하는 단계; 및
상기 그래핀층을 상기 베이스 기판으로부터 분리시켜 상기
그래핀층을 상기 타겟 기판 상에 전사시키는 단계를 포함하는
그래핀의 제조 방법.
- [청구항 2] 제 1 항에 있어서, 상기 그래핀층을 형성하는 단계는
상기 베이스 기판 상에 촉매층을 형성하는 단계; 및
상기 촉매층 상에 상기 그래핀층을 성장시키는 단계를 포함하는
것을 특징으로 하는 그래핀의 제조 방법.
- [청구항 3] 제 2 항에 있어서, 상기 그래핀층을 성장시키는 단계는
화학기상증착 공정에 의해 수행되는 것을 특징으로 하는 그래핀의
제조 방법.
- [청구항 4] 제 2 항에 있어서, 상기 촉매층은 금속을 포함하는 것을 특징으로
하는 그래핀의 제조 방법.
- [청구항 5] 제 4 항에 있어서, 상기 촉매층은 구리를 포함하는 것을 특징으로
하는 그래핀의 제조 방법.
- [청구항 6] 제 1 항에 있어서, 상기 그래핀층 상에 상기 타겟 기판을 부착하는
단계는 상기 그래핀층 상에 접착층을 매개로 하여 상기 타겟
기판을 부착하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 그래핀의
제조 방법.
- [청구항 7] 제 1 항에 있어서, 상기 그래핀층 상에 상기 타겟 기판을 부착하는
단계는
상기 그래핀층 상에 고분자 물질을 도포하는 단계; 및
상기 그래핀층과 상기 타겟 기판 사이에서 상기 고분자 물질을
경화시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 그래핀의 제조
방법.
- [청구항 8] 제 7 항에 있어서, 상기 그래핀층과 상기 타겟 기판 사이에 압력을
가하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 그래핀의 제조
방법.
- [청구항 9] 제 7 항에 있어서, 상기 고분자 물질은 에폭시를 포함하는 것을
특징으로 하는 그래핀의 제조 방법.
- [청구항 10] 제 1 항에 있어서, 상기 타겟 기판은 실리콘 기판 또는 실리콘
산화막이 형성된 실리콘 기판을 포함하는 것을 특징으로 하는
그래핀의 제조 방법.
- [청구항 11] 제 1 항에 있어서, 상기 타겟 기판은 연성의 고분자 기판을
포함하는 것을 특징으로 하는 그래핀의 제조 방법.

- [청구항 12] 제 1 항에 있어서, 상기 그래핀층을 상기 베이스 기판으로부터 분리시키는 단계는 기계적인 힘을 가하여 상기 타겟 기판과 상기 베이스 기판을 분리시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 그래핀의 제조 방법.
- [청구항 13] 제 1 항에 있어서, 상기 그래핀층을 상기 타겟 기판 상에 전사시키는 단계 이후에, 상기 그래핀층이 제거된 베이스 기판 상에 새로운 그래핀층을 형성하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 그래핀의 제조 방법.
- [청구항 14] 제 13 항에 있어서, 상기 그래핀층을 새로운 타겟 기판 상에 전사시키는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 그래핀의 제조 방법.
- [청구항 15] (i) 금속층이 형성된 베이스 기판 상에 그래핀층을 형성하는 단계;
(ii) 상기 그래핀층 상에 타겟 기판을 부착하는 단계;
(iii) 상기 그래핀층을 상기 금속층으로부터 기계적으로 박리시켜 상기 그래핀층을 상기 타겟 기판 상에 전사시키는 단계; 및
(iv) 상기 동일한 베이스 기판 상에서 단계(i) 내지 단계(iii)를 반복적으로 수행하는 단계를 포함하는 그래핀의 제조 방법.
- [청구항 16] 제 15 항에 있어서, 상기 그래핀층을 상기 금속층으로부터 기계적으로 박리시키는 단계는 기계적인 힘을 가하여 상기 베이스 기판과 상기 타겟 기판을 분리시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 그래핀의 제조 방법.
- [청구항 17] 제 15 항에 있어서, 상기 그래핀층을 형성하는 단계는 상기 베이스 기판 상에 촉매층을 형성하는 단계; 및 상기 촉매층 상에 상기 그래핀층을 성장시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 그래핀의 제조 방법.
- [청구항 18] 제 17 항에 있어서, 상기 그래핀층을 성장시키는 단계는 화학기상증착 공정에 의해 수행되는 것을 특징으로 하는 그래핀의 제조 방법.
- [청구항 19] 제 17 항에 있어서, 상기 촉매층은 금속을 포함하는 것을 특징으로 하는 그래핀의 제조 방법.
- [청구항 20] 제 15 항에 있어서, 상기 그래핀층 상에 상기 타겟 기판을 부착하는 단계는 상기 그래핀층 상에 접착층을 매개로 하여 상기 타겟 기판을 부착하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 그래핀의 제조 방법.

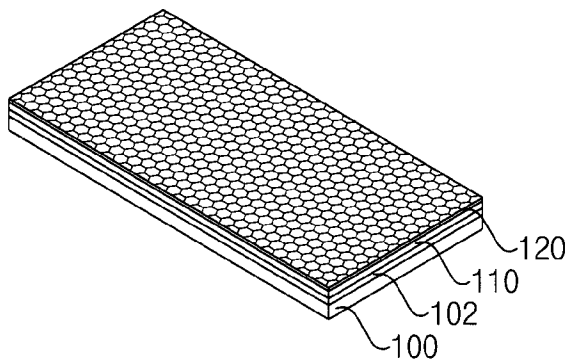
[Fig. 1]



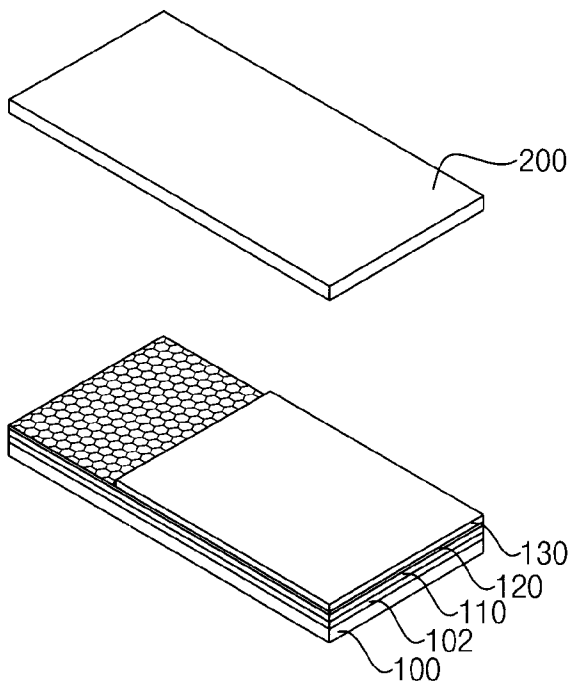
[Fig. 2a]



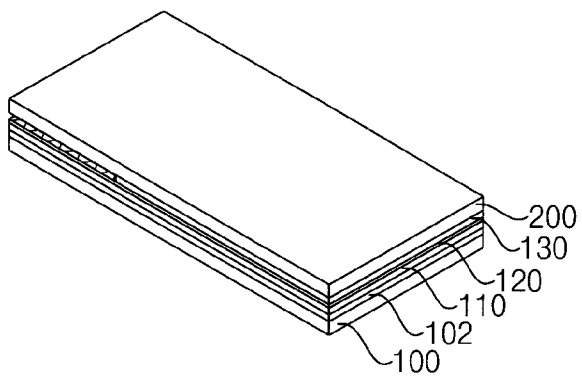
[Fig. 2b]



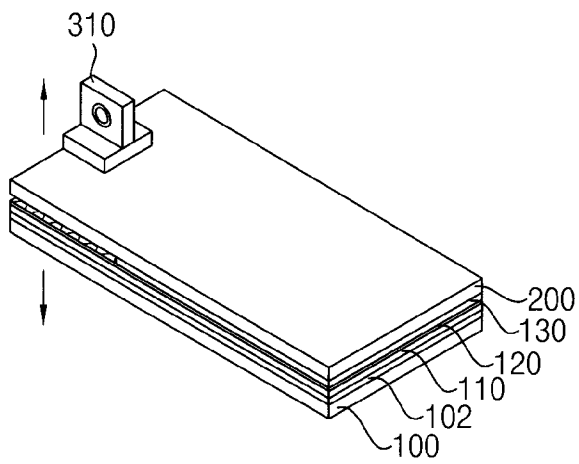
[Fig. 2c]



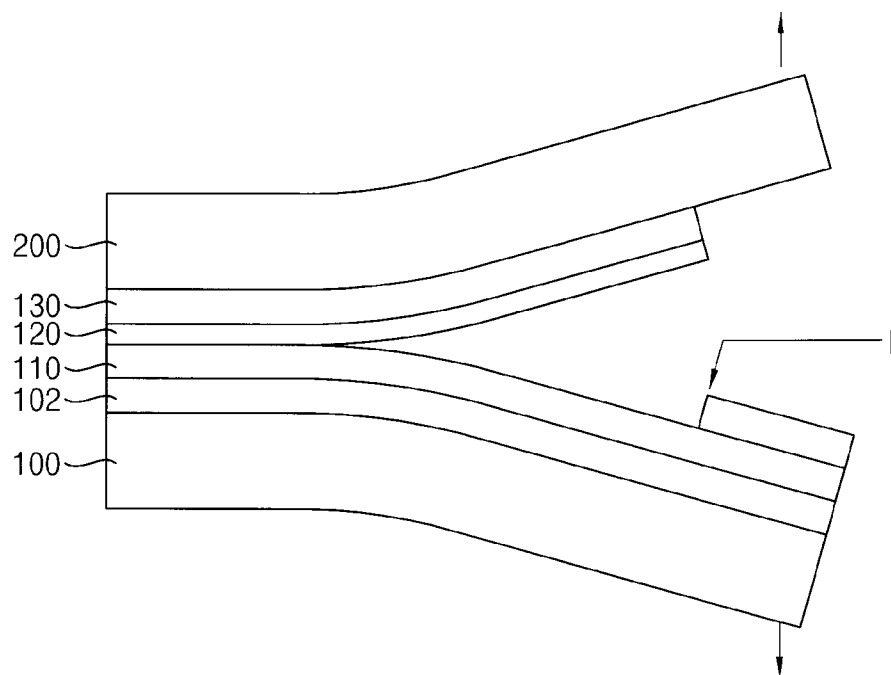
[Fig. 2d]



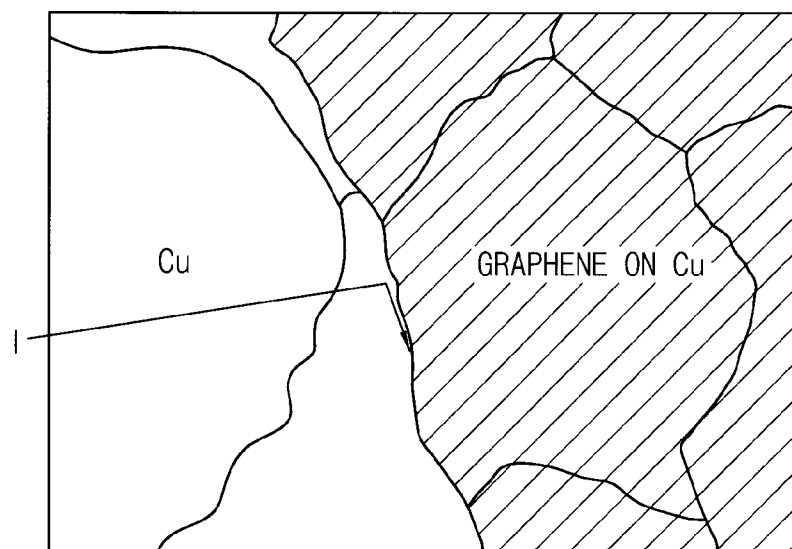
[Fig. 2e]



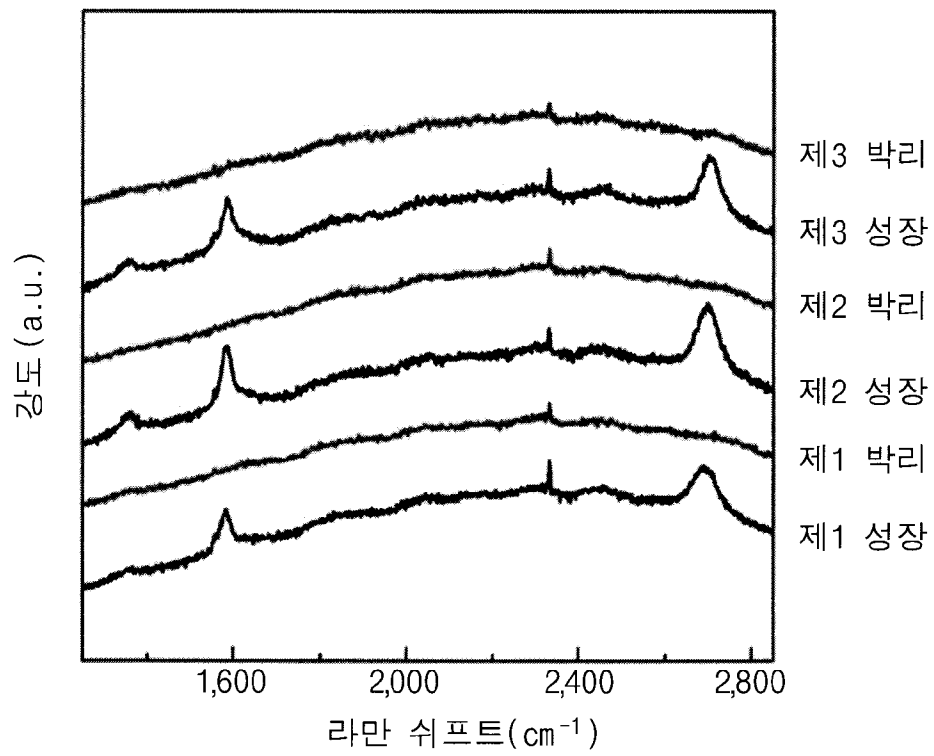
[Fig. 3a]



[Fig. 3b]



[Fig. 4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2013/001450**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****C01B 31/02(2006.01)i, C23C 16/26(2006.01)i, B44C 1/16(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; H01L 21/027; H01L 21/28; C23C 16/26; B44C 1/10

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(graphene), transfer(transfer), adhesive layer(adhesive layer), substrate (substrate), target substrate, metal layers, detachment

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2011-0048625 A1 (CALDWELL, J. D. et al.) 03 March 2011	1,6-16,20
Y	See abstract; claims 1-16; paragraphs [0018], [0022]-[0023]; figure 5.	2-5,17-19
Y	KR 10-2011-0031864 A (SAMSUNG TECHWIN CO.,LTD. et al.) 29 March 2011	2-5,17-19
A	See abstract; claims 1-11; paragraphs [0034]-[0037]; figure 4.	1,6-16,20
A	LOCK, E. H. et al., "High_Quality Uniform Dry Transfer of Graphene to Polymer", Nano Letters 2012, vol. 12, pages 102-107. (30 November 2011)	1-20
A	See abstract; pages 102-103; figure 1.	
A	KR 10-2011-0122524 A (SAMSUNG TECHWIN CO.,LTD.) 10 November 2011	1-20
	See abstract; claims 1-11; figure 1.	
A	KR 10-2011-0090397 A (SAMSUNG TECHWIN CO.,LTD. et al.) 10 August 2011	1-20
	See abstract; claims 1-6; figure 1.	



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

"T" 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

30 MAY 2013 (30.05.2013)

Date of mailing of the international search report

30 MAY 2013 (30.05.2013)

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/KR2013/001450

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
US 2011-0048625 A1	03.03.2011	WO 2011-025671 A1	03.03.2011
KR 10-2011-0031864 A	29.03.2011	NONE	
KR 10-2011-0122524 A	10.11.2011	NONE	
KR 10-2011-0090397 A	10.08.2011	NONE	

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C01B 31/02(2006.01)i, C23C 16/26(2006.01)i, B44C 1/16(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C01B 31/02; H01L 21/027; H01L 21/28; C23C 16/26; B44C 1/10

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(graphene), 전사(transfer), 접착층(adhesive layer), 기판(substrate), 타겟 기판, 금속층, 박리

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	US 2011-0048625 A1 (CALDWELL, J. D. 외 3인) 2011.03.03 요약; 청구항 1-16; 문단 [0018], [0022]-[0023]; 도면 5 참조.	1,6-16,20
Y		2-5,17-19
Y	KR 10-2011-0031864 A (삼성테크윈 주식회사 외 1인) 2011.03.29 요약; 청구항 1-11; 문단 [0034]-[0037]; 도면 4 참조.	2-5,17-19
A		1,6-16,20
A	LOCK, E. H. 외 11인, "High Quality Uniform Dry Transfer of Graphene to Polymer", Nono Letters 2012, Vol 12, pages 102-107. (2011.11.30) 요약; 페이지 102-103; 도면 1 참조.	1-20
A	KR 10-2011-0122524 A (삼성테크윈 주식회사) 2011.11.10 요약; 청구항 1-11; 도면 1 참조.	1-20
A	KR 10-2011-0090397 A (삼성테크윈 주식회사 외 1인) 2011.08.10 요약; 청구항 1-6; 도면 1 참조.	1-20

☐ 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

2013년 05월 30일 (30.05.2013)

국제조사보고서 발송일

2013년 05월 30일 (30.05.2013)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

대한민국 특허청
(302-701) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 82-42-472-7140

심사관

김동석

전화번호 82-42-481-8647



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
US 2011-0048625 A1	2011.03.03	WO 2011-025671 A1	2011.03.03
KR 10-2011-0031864 A	2011.03.29	없음	
KR 10-2011-0122524 A	2011.11.10	없음	
KR 10-2011-0090397 A	2011.08.10	없음	