(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0007334
(43) 공개일자 2018년01월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C30B 1/02 (2006.01) *C22F 1/00* (2006.01)
C30B 25/14 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C30B 1/023 (2013.01)
C22F 1/002 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0087731
(22) 출원일자 2017년07월11일
심사청구일자 2017년07월11일
(30) 우선권주장
1020160087904 2016년07월12일 대한민국(KR)

(71) 출원인
기초과학연구원
대전광역시 유성구 유성대로1689번길 70 (전민동,KT대덕2연구센타)
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
로드니 루오프
대한민국 44919 울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50, 101-411
진성환
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50, 101-406
(74) 대리인
특허법인 플러스

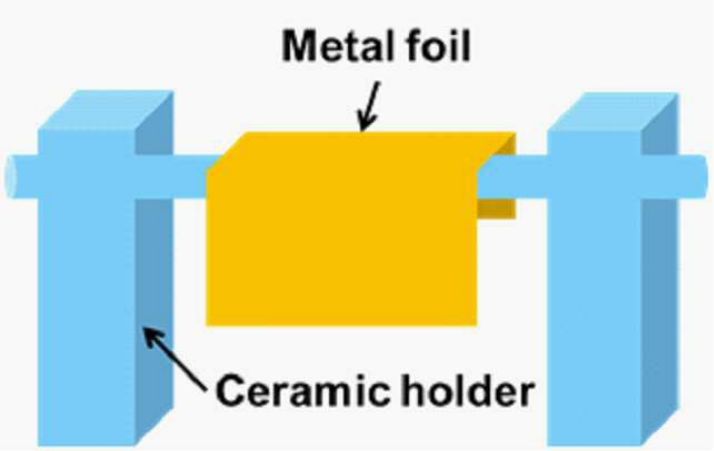
전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 **단결정 금속포일, 및 이의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 기저와 이격되게 위치하는 다결정 금속포일을 열처리하여 단결정 금속포일을 제조하는 단계를 포함하는 단결정 금속포일의 제조방법과 이로부터 제조된 단결정 금속포일에 관한 것으로, 다결정 금속포일에 가해지는 응력을 최소화한 조건에서 열처리하여 대면적의 단결정 금속포일을 제공할 수 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C30B 25/14 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711045934
부처명 미래창조과학부
연구관리전문기관 미래창조과학부
연구사업명 기초과학 연구단
연구과제명 새로운 탄소동소체의 디자인, 합성 및 특성분석
기 여 율 1/1
주관기관 기초과학연구원
연구기간 2016.01.01 ~ 2016.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

기저와 이격되게 위치하는 다결정 금속포일을 열처리하여 단결정 금속포일을 제조하는 단계를 포함하는 단결정 금속포일의 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 다결정 금속포일은 다결정 금속포일의 고정부가 고정 부재에 의해 고정되어 기저와 이격되게 위치하며, 상기 고정부를 제외한 비고정부는 개방된 단결정 금속포일의 제조방법.

청구항 3

제 2항에 있어서,

상기 다결정 금속포일의 고정부는 하나 또는 둘 이상인 단결정 금속포일의 제조방법.

청구항 4

제 2항에 있어서,

상기 다결정 금속포일의 비고정부는 곧게 펴진 상태로 열처리 되는 단결정 금속포일의 제조방법.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 다결정 금속포일의 두께는 5 ~ 200 ㎛인 단결정 금속포일의 제조방법.

청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 다결정 금속포일은 구리(Cu), 니켈(Ni), 코발트(Co), 철(Fe), 루테늄(Ru), 로듐(Rh), 팔라듐(Pd), 백금(Pt), 은(Ag), 레늄(Re), 이리듐(Ir), 금(Au), 타이타늄(Ti), 지르코늄(Zr), 하프늄(Hf), 바나듐(V), 니오븀(Nb), 탄탈륨(Ta), 크로미늄(Cr), 몰리브데늄(Mo), 텅스텐(W), 알루미늄(Al), 아연(Zn), 망간(Mn) 또는 주석(Sn) 포일인 단결정 금속포일의 제조방법.

청구항 7

제 1항에 있어서,

상기 단결정 금속포일은 양면이 동일한 결정면을 가지는 단결정 금속포일의 제조방법.

청구항 8

제 1항에 있어서,

상기 단결정 금속포일은 평면의 수직방향을 기준으로 (111), (001), (112), (123) 또는 (0001) 결정면을 가지는 단결정 금속포일의 제조방법.

청구항 9

제 1항에 있어서,

상기 열처리는 하기 관계식 2를 만족하는 온도 및 0.0001 내지 10 기압의 압력 조건에서 0.5 내지 90 시간 동안

수행되는 단결정 금속포일의 제조방법.

[관계식 2]

$0.3 \times T_m \leq T < T_m$

(상기 관계식 2에서, T는 열처리 온도(℃)이며, T_m은 다결정 금속포일의 금속의 융점 온도(℃)이다.)

청구항 10

제 1항에 있어서,

상기 열처리는 수소 기체 분위기, 아르곤 기체 분위기 또는 수소-아르곤 혼합 기체 분위기 하에서 수행되며, 상기 수소 기체, 아르곤 기체 또는 수소-아르곤 혼합 기체는 1 내지 500 sccm으로 주입되는 단결정 금속포일의 제조방법.

청구항 11

제 1항 내지 제 10항에서 선택되는 어느 한 항의 단결정 금속포일의 제조방법을 통해 제조된 단결정 금속포일.

청구항 12

양면이 동일한 결정면을 가지는 단결정 금속포일.

청구항 13

제 12항에 있어서,

상기 단결정 금속포일은 하기 관계식 1을 만족하는 것인 단결정 금속포일.

[관계식 1]

$95 \leq (A_{normal}/A_{total}) \times 100$

(상기 관계식 1에서, A_{total}은 시편의 전체 면적이며, A_{normal}은 시편 내 수직면 기준 동일 결정면을 가진 결정립의 면적이다. 단, A_{normal}/A_{total} 는 2 ㎝ × 8 ㎝의 크기를 가진 시편을 기준으로 측정하며, 상기 동일 결정면은 (111), (001), (112), (123) 또는 (0001) 결정면이다.)

청구항 14

챔버; 상기 챔버의 일측에 구비되어 열을 가하는 가열부; 상기 챔버로 기체를 주입하는 기체유입구; 상기 챔버에서 기체를 배출하는 기체배출구; 상기 챔버에 연결된 압력조절부; 및 상기 챔버 내부에 구비된 금속포일 거치대;를 포함하는 것인 단결정 금속포일 제조장치.

청구항 15

제 14항에 있어서,

상기 금속포일 거치대는 로드(rod), 집게 또는 후크고리가 구비된 금속포일 고정부재를 포함하는 것인 단결정 금속포일 제조장치.

청구항 16

제 14항에 있어서,

상기 가열부는 가열로 (furnace), 저항가열 (resistive heating), 램프가열 (ramp heating) 또는 유도가열 (induction heating)을 통해 열을 가하는 것인 단결정 금속포일 제조장치.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 단결정 금속포일과 이의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게, 다결정 금속포일에 가해지는 응력을 최소화한 조건에서 열처리하여 대면적 단결정 금속포일을 제조하는 방법과 이로부터 제조된 단결정 금속포일에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 단결정 금속은 샘플전체가 결정립계 (grain boundary)가 없는 단일 결정으로 이루어져 있는 물질을 말하며, 다결정 금속 대비 특수한 성질을 나타내는 것으로 알려져 있다. 단결정 구리의 경우, 결정립계에서 전자산란이 없기 때문에, 다결정 구리 및 은보다도 더 높은 전기전도도를 가지는 것으로 보고된 바 있으며, 단결정 초합금 (superalloy)의 경우, 결정립계 슬립 (slip) 현상이 없기 때문에 우수한 크리이프 (creep) 저항성 특성을 가지는 것으로 보고된 바 있다. 또한 균일한 표면결정방향으로 인해 일산화탄소 산화 (CO oxidation), 산소 환원 (O_2 reduction) 등 다양한 화학반응을 위한 촉매로 쓰일 수 있다. 특히나 최근에는 단결정 금속을 그래핀을 포함한 2차원 나노소재의 성장을 위한 촉매로써 활용하는 것이 많은 연구자들의 관심을 받고 있다.

[0003] 한편, 그래핀은 우수한 전하이동도, 광학적 투명도, 기계적 강도 및 유연성, 내환경성 등의 특성을 가진 2차원 나노물질로서, 다기능성 나노복합소재, 투명 전극 소재, 차세대 반도체 소자 등 다양한 분야에 응용될 수 있는 소재이다.

[0004] 이와 같은 그래핀을 대면적으로 제조하기 위한 방법으로 화학기상증착법 (chemical vapor deposition, CVD)이 널리 쓰이고 있다. CVD를 통한 그래핀의 제조방법은 고온에서 전이금속 촉매층을 이용하여 탄소함유 전구체로부터 그래핀을 합성하는 방법이다.

[0005] CVD를 통한 그래핀을 제조 시, 그래핀은 전이금속층의 원자구조와 에피텍시 (epitaxy) 성장을 나타낼 수 있는 것으로 알려져 있다. 주로 상업적으로 쉽게 구할 수 있는 다결정 (poly-crystalline) 전이금속층이 주로 사용되나, 대부분의 경우 다결정 그래핀이 얻어진다. 다결정 그래핀은 단결정 그래핀에 비해, 결정립계에서 전하 (carrier) 및 포논(phonon)의 산란, 응력집중 현상이 발생하여, 상대적으로 더 낮은 물성을 나타내게 된다.

[0006] 따라서 대면적 단결정 그래핀을 합성하기 위해서는, 대면적의 단결정 금속 층을 형성할 수 있는 방법의 개발이 선행되어야 할 필요가 있다.

[0007] 단결정 금속을 제조하기 위해서, 열증발법 (thermal evaporation), 전자 빔 증발법 (electron beam evaporation), 스퍼터링 증착법 등을 통해 단결정 사파이어 기판 위에 금속을 에피텍시 성장시키고, 이를 바탕으로 그래핀을 합성하는 기술이 보고된 바 있으나, 해당 기술은 고가의 단결정 기판을 사용해야 하므로, 면적이 제한적이고 경제성이 떨어지는 단점이 있다(대한민국 공개특허공보 제10-2013-0020351호).

[0008] 값비싼 단결정 기판 위에 금속층을 형성하는 방법 대신, 상업적으로 쉽게 구할 수 있는 다결정 금속박막을 수소 또는 수소-아르곤 혼합 기체의 주입량, 주입속도, 온도, 압력 및 열처리 시간 등을 조절하여 단결정 금속박막으로 변환하는 방법이 보고된 바 있다(대한민국 공개특허공보 제10-2014-0137301호).

[0009] 그러나, 대한민국 공개특허공보 제10-2014-0137301호의 경우, 다결정 구리박막의 두께가 18 ㎛를 초과하면 열처리를 최적의 조건에서 수행함에도 불구 구리박막에 결정립(grain)과 결정립계(grain boundary)가 그대로 남아 제대로 된 단결정 구리박막을 제조할 수 없어, 사용 가능한 다결정 구리박막의 두께가 5 내지 18 ㎛로, 매우 좁은 범위로 제한되는 문제점이 있었다.

[0010] 또한, 기판 없이 열처리를 수행하는 경우, 챔버에 다결정 구리박막을 그대로 집어넣어 챔버 바닥면과 다결정 구리박막이 접촉된 상태로 열처리가 수행됨에 따라, 구리박막의 접촉 부분을 중심으로 결정립 성장 피닝(grain growth pinning) 현상이 발생하거나, 또는 고온 열처리에 의한 금속박막의 열변형에 의해 응력이 발생하여 효과적으로 단결정화가 이루어지지 않음으로써, 다결정의 구리박막이 형성되는 문제점이 있었다.

[0011] 이에, 본 발명자들은 챔버와 다결정 금속포일 간의 접촉을 최소화함으로써 결정립 성장 피닝 현상을 방지하고, 열변형에 의한 응력 발생을 억제하여 대면적의 단결정 금속포일을 제조하고자 지속적으로 연구를 거듭한 끝에 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

선행기술문헌

특허문헌

[0012] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허공보 제10-2013-0020351호 (2013.02.27.)

(특허문헌 0002) 대한민국 공개특허공보 제10-2014-0137301호 (2014.12.02.)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0013] 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여 본 발명은 다결정 금속포일에 가해지는 응력을 최소화한 조건에서 열처리하여 대면적 단결정 금속포일을 제조하는 방법과 이로부터 제조된 단결정 금속포일을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0014] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 일 양태는 기저와 이격되게 위치하는 다결정 금속포일을 열처리하여 단결정 금속포일을 제조하는 단계를 포함하는 단결정 금속포일의 제조방법에 관한 것이다.

[0015] 상기 일 양태에 있어, 상기 다결정 금속포일은 다결정 금속포일의 고정부가 고정 부재에 의해 고정되어 기저와 이격되게 위치하며, 상기 고정부를 제외한 비고정부는 개방된 것일 수 있으며, 상기 다결정 금속포일의 고정부는 하나 또는 둘 이상일 수 있다.

[0016] 상기 일 양태에 있어, 상기 다결정 금속포일의 비고정부는 곧게 펴진 상태로 열처리 되는 것일 수 있다.

[0017] 상기 일 양태에 있어, 상기 다결정 금속포일의 두께는 5 ~ 200 ㎛일 수 있으며, 상기 다결정 금속포일은 구리(Cu), 니켈(Ni), 코발트(Co), 철(Fe), 루테늄(Ru), 로듐(Rh), 팔라듐(Pd), 백금(Pt), 은(Ag), 레늄(Re), 이리듐(Ir), 금(Au), 타이타늄(Ti), 지르코늄(Zr), 하프늄(Hf), 바나듐(V), 니오븀(Nb), 탄탈륨(Ta), 크로미늄(Cr), 몰리브데늄(Mo), 텅스텐(W), 알루미늄(Al), 아연(Zn), 망간(Mn) 또는 주석(Sn) 포일일 수 있다.

[0018] 상기 일 양태에 있어, 상기 단결정 금속포일은 양면이 동일한 결정면을 가지는 것일 수 있으며, 상기 단결정 금속포일은 평면의 수직방향을 기준으로 (111), (001), (112), (123) 또는 (0001) 결정면을 가지는 것일 수 있다.

[0019] 상기 일 양태에 있어, 상기 열처리는 하기 관계식 2를 만족하는 온도 및 0.0001 내지 10 기압의 압력 조건에서 0.5 내지 90 시간 동안 수행될 수 있다.

[0020] [관계식 2]

[0021] $0.3 \times T_m \leq T < T_m$

[0022] (상기 관계식 2에서, T는 열처리 온도(℃)이며, T_m은 다결정 금속포일의 금속의 융점 온도(℃)이다.)

[0023] 상기 일 양태에 있어, 상기 열처리는 수소 기체 분위기, 아르곤 기체 분위기 또는 수소-아르곤 혼합 기체 분위기 하에서 수행되며, 상기 수소 기체, 아르곤 기체 또는 수소-아르곤 혼합 기체는 1 내지 500 sccm으로 주입될 수 있다.

[0024] 또한, 본 발명의 다른 일 양태는 전술한 단결정 금속포일의 제조방법을 통해 제조된 단결정 금속포일에 관한 것이다.

[0025] 또한, 본 발명의 또 다른 일 양태는 양면이 동일한 결정면을 가지는 단결정 금속포일에 관한 것이다.

[0026] 상기 또 다른 일 양태에 있어, 상기 단결정 금속포일은 하기 관계식 1을 만족하는 것일 수 있다.

[0027] [관계식 1]

[0028] $95 \leq (A_{normal}/A_{total}) \times 100$

[0029] (상기 관계식 1에서, A_{total}은 시편의 전체 면적이며, A_{normal}은 시편 내 수직면 기준 동일 결정면을 가진 결정립의 면적이다. 단, A_{normal}/A_{total} 는 2 ㎝ × 8 ㎝의 크기를 가진 시편을 기준으로 측정하며, 상기 동일 결정면은 (111), (001), (112), (123) 또는 (0001) 결정면이다.)

[0030] 또한, 본 발명의 또 따른 일 양태는 챔버; 상기 챔버의 일측에 구비되어 열을 가하는 가열부; 상기 챔버로 기체를 주입하는 기체유입구; 상기 챔버에서 기체를 배출하는 기체배출구; 상기 챔버에 연결된 압력조절부; 및 상기 챔버 내부에 구비된 금속포일 거치대;를 포함하는 단결정 금속포일 제조장치에 관한 것이다. 이때, 각각의 장치들은 그 형태에 크게 제약을 받지 않으며, 다양한 형태 및 크기를 가질 수 있다.

[0031] 상기 또 다른 일 양태에 있어, 상기 금속포일 거치대는 열처리 중 챔버 및 거치대 등과의 접촉으로부터 발생되는 다결정 금속포일의 변형을 최소화하고, 다결정 금속포일이 곧게 펴진 상태를 유지할 수 있도록 하는 것이라면, 그 형태를 크게 한정하진 않으나, 바람직한 일 예로, 상기 금속포일 거치대는 로드(rod), 집게 또는 후크고리가 구비된 금속포일 고정부재를 포함하는 것일 수 있다.

[0032] 상기 또 다른 일 양태에 있어, 상기 가열부는 가열로 (furnace), 저항가열 (resistive heating), 램프가열 (ramp heating) 또는 유도가열 (induction heating)을 통해 열을 가하는 것일 수 있으며, 원하는 온도로 올릴 수 있다면 특별히 그 방법이 한정되지는 않는다.

발명의 효과

[0033] 본 발명에 따른 다결정 금속포일의 제조방법은 다결정 금속포일을 기저와 이격되게 위치시킴으로써 다결정 금속포일이 다른 물질과 접촉하는 것을 최소화 할 수 있으며, 이에 따라 결정립 성장 피닝 현상의 발생을 방지할 수 있고, 열변형에 의한 응력 발생을 억제하여 대면적의 단결정 금속포일을 효과적으로 제조할 수 있다.

[0034] 또한, 기저와 다결정 금속포일이 서로 이격되게 위치함으로써 다결정 금속포일의 양면이 동일한 조건에서 열처리됨에 따라 보다 효과적으로 단결정화가 이루어지도록 할 수 있으며, 이에 따라 제조된 단결정 금속포일은 양면이 동일한 결정면을 가질 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0035] 도 1은 본 발명의 일 예에 따라 다결정 금속포일을 거치대에 매달은 개념도이다. 다결정 금속포일을 거치대에 매달기 위해, 금속포일의 한 끝을 5 ㎜ 간격으로 90° 의 각도로 두 번 접어서, 금속포일의 끝을 일종의 고리 형태로 만들어 거치대에 매달 수 있도록 하였다.

도 2(a)는 열처리 전 다결정 구리포일의 사진이며, 도 2(b)는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 단결정 구리포일의 사진이며, 도 2(c)는 도 2(b)의 P1 내지 P3 부분에 대한 XRD(X-ray diffraction) 분석결과이며, 도 2(d)는 도 2(b)에서 제조된 단결정 구리포일의 수직면(plane normal) 및 수평면(in plane) EBSD(electron backscatter diffraction)의 IPF(inverse pole figure) map 분석결과이다.

도 3(a)는 기존 방법에 따라 석영관에 다결정 구리포일을 올려놓은 상태로 열처리 하여 단결정 금속포일을 제조하는 개념도이며, 도 3(b)는 그에 따라 제조된 단결정 금속포일의 사진이며, 도 3(c)는 단결정 부분(왼쪽) 및 다결정 부분(오른쪽)의 광학사진이며, 도 3(d)는 단결정 부분(왼쪽) 및 다결정 부분(오른쪽)의 EBSD IPF map의 분석결과이다.

도 4(a)는 본 발명의 일 예에 따라 석영거치대에 다결정 금속포일을 매달은 사진이며, 도 4(b)는 이를 열처리하여 제조된 단결정 구리포일의 사진이며, 도 4(c)는 도 4(b)의 P1 내지 P5 부분에 대한 EBSD IPF map의 분석결과이다. 단 기계적 변형에 대한 결정성장의 영향을 확인하기 위해, 도 1 및 2의 경우와는 다르게, 샘플의 중간을 45° 각도로 인위적으로 접은 후에 열처리를 실시하였다.

도 5(a)는 본 발명의 일 예에 따른 열처리 조건을 나타낸 온도-시간 그래프이며, 도 5(b) 및 도 5(c)는 열처리 조건에 따른 구리포일의 EBSD IPF map 및 ODF(orientation distribution function)의 변화를 분석한 결과로, 도 5(b)는 수직면을 기준으로 (111) 결정면 지향 구리포일을, 도 5(c)는 수직면을 기준으로 (001) 결정면 지향 구리포일을 형성하게 된다.

도 6(a)는 본 발명의 일 예에 따라 제조된 수직면 기준 (001)에 가까운 결정면을 가진 단결정 구리포일의 사진이며, 도 6(b)는 도 6(a)의 P1 내지 P3 부분에 대한 EBSD IPF map의 분석결과이다.

도 7(a)는 본 발명의 일 예에 따라 제조된 수직면 기준 (111) 결정면을 가진 단결정 니켈포일의 사진이며, 도 7(b)는 일 예에 따라 제조된 수직면 기준 (0001) 결정면을 가진 단결정 코발트포일의 사진이며, 도 7(c)는 도 7(a)의 P1 내지 P3 부분에 대한 수직면 기준 EBSD IPF map의 분석결과이며, 도 7(d)는 도 7(b)의 P1 내지 P3 부분에 대한 수직면 기준 EBSD IPF map의 분석결과이다.

도 8(a)는 다결정 금속포일 상에 성장된 액정으로 코팅된 그래핀의 POM(polarization optical microscope) 사진이며, 도 8(b)는 본 발명의 일 예에 따라 제조된 단결정 금속포일 상에 성장된 액정으로 코팅된 그래핀의 POM 사진이다.

도 9는 본 발명의 일 예에 따른 단결정 금속포일 제조장치의 실사진이다.

도 10은 본 발명의 일 얘에 따른 단결정 금속포일 제조장치를 간략하게 도시한 도시도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0036] 이하 첨부한 도면들을 참조하여 본 발명에 따른 단결정 금속포일과 이의 제조방법에 대하여 상세히 설명한다.

[0037] 다음에 소개되는 도면들은 당업자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 예로서 제공되는 것이다. 따라서, 본 발명은 이하 제시되는 도면들에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있으며, 이하 제시되는 도면들은 본 발명의 사상을 명확히 하기 위해 과장되어 도시될 수 있다. 이때, 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가지며, 하기의 설명 및 첨부 도면에서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지 기능 및 구성에 대한 설명은 생략한다.

[0038] 본 발명은 다결정 금속포일에 가해지는 응력을 최소화한 조건에서 열처리하여 대면적 단결정 금속포일을 제조하는 방법과 이로부터 제조된 단결정 금속포일에 관한 것이다.

[0039] 기존 단결정 금속포일의 제조방법의 경우, 다결정 구리포일의 두께가 18 ㎛를 초과하면 열처리를 최적의 조건에서 수행함에도 불구 구리포일에 결정립(grain)과 결정립계(grain boundary)가 그대로 남아 제대로 된 단결정 구리포일을 제조할 수 없어, 사용 가능한 다결정 구리포일의 두께가 5 내지 18 ㎛로, 매우 좁은 범위로 제한되는 문제점이 있었다.

[0040] 또한, 기판 없이 열처리를 수행하는 경우, 챔버에 다결정 구리포일을 그대로 집어넣어 챔버 바닥면과 다결정 구리포일이 접촉된 상태로 열처리가 수행됨에 따라, 구리포일의 접촉 부분을 중심으로 결정립 성장 피닝(grain growth pinning) 현상이 발생하거나, 또는 고온 열처리에 의한 금속포일의 열변형에 의해 응력이 발생하여 효과적으로 단결정화가 이루어지지 않음으로써, 다결정의 구리포일이 형성되는 문제점이 있었다.

[0041] 이에, 본 발명자들은 챔버와 다결정 금속포일 간의 접촉을 최소화함으로써 결정립 성장 피닝 현상을 방지하고, 열변형에 의한 응력 발생을 억제하여 대면적의 단결정 금속포일을 제조하고자 지속적으로 연구를 거듭한 끝에 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

[0042] 상세하게, 본 발명은 기저와 이격되게 위치하는 다결정 금속포일을 열처리하여 단결정 금속포일을 제조하는 단계를 포함하는 단결정 금속포일의 제조방법에 관한 것이다.

[0043] 이와 같이, 다결정 금속포일을 기저, 예를 들어 챔버의 바닥면 또는 내면과 이격되게 위치시킴으로써 다결정 금속포일이 다른 물질과 접촉하는 것을 최소화 할 수 있으며, 이에 따라 결정립 성장 피닝 현상의 발생을 방지할 수 있고, 열변형에 의한 응력 발생을 억제하여 대면적의 단결정 금속포일을 효과적으로 제조할 수 있다.

[0044] 또한, 기저와 다결정 금속포일이 서로 이격되게 위치함으로써 다결정 금속포일의 양면이 동일한 조건에서 열처리됨에 따라 보다 효과적으로 단결정화가 이루어지도록 할 수 있으며, 이에 따라 제조된 단결정 금속포일은 양면이 동일한 결정면을 가질 수 있으며, 특히, 단결정 금속포일이 수평면 (in-plane) 및 수직면 (plane normal) 양쪽에서 각각 동일한 결정면을 가질 수 있음에 따라 고품질의 단결정 금속포일을 제조할 수 있다. 구체적으로 단결정 금속포일은 수직면을 기준으로 (111), (001), (112), (123) 또는 (0001) 결정면을 가질 수 있다.

[0045] 본 발명의 일 예에 따른 다결정 금속포일은 다결정 금속포일의 일부분이 특정 고정 부재에 의해 고정됨으로써 기저 상부에 부유하여 위치하도록 할 수 있다. 기저와 다결정 금속포일 간 이격거리는 특별히 한정하지 않으며, 다결정 금속포일이 기저와 접촉하지 않을 정도의 거리라면 충분하다.

[0046] 보다 구체적으로, 다결정 금속포일은 다결정 금속포일의 고정부가 고정 부재에 의해 고정되어 기저와 이격되게 위치하며, 상기 고정부를 제외한 비고정부는 개방된 것일 수 있다. 즉, 고정 부재에 의해 고정된 부분을 제외한 다른 부분은 다른 물질과의 접촉이 없도록 할 수 있으며, 이에 따라 열처리 시 다결정 금속포일과 다른 물질과의 접촉에 의해 발생하는 결정립 성장 피닝 현상 및 열변형에 의한 응력을 방지할 수 있다. 이때, 다결정 금속포일의 고정부는 하나 또는 둘 이상일 수 있으나, 바람직하게는 다른 물질과의 접촉을 최소화하는 측면에서 고

정부는 하나인 것이 바람직하다.

[0047] 특히, 상기 고정부를 제외한 비고정부, 즉 실질적으로 단결정 금속포일이 되는 부분이 곧게 펴진 상태로 열처리 되도록 하는 것이 대면적의 단결정 금속포일을 수득함에 있어 좋다. 즉, 상기 다결정 금속포일의 비고정부는 곧게 펴진 상태로 열처리 되는 것이 바람직하며, 다결정 금속포일의 비고정부에 구김이나 주름 등이 있을 경우, 그 부분을 따라 결정립계(grain boundary)가 형성될 수 있어 바람직하지 않다. 이때 상기 '곧게 펴진'이란 용어는 다결정 금속포일이 주름이나 구김, 또는 굴곡 없이 완전히 평평하게 펴진 상태를 의미한다.

[0048] 한편, 본 발명의 일 예에 따른 다결정 금속포일은 고정 부재에 중력 방향으로 매달린 형태로 기저와 이격되게 위치할 수 있는데, 고정 부재에 매달린 다결정 금속포일의 일면은 기저면과 80 내지 90° 를 이룰 수 있으며, 더욱 좋게는 90° 를 이룰 수 있다. 이를 통해 다결정 금속포일에 전체적으로 균일한 응력이 가해지도록 할 수 있다. 이때, 직각(90°) 외의 상기 각도는 기저면과 다결정 금속포일의 일면이 이루는 예각을 기준으로 한다.

[0049] 일 구체예로, 도 1에 도시된 개념도 또는 도 4(a)의 사진과 같이, 다결정 금속포일의 끝 부분을 고리 형태로 접어 거치대에 걸어 거치대와 접촉되지 않은 남은 부분이 기저와 수직이 되도록 매달거나, 고정 부재로 다결정 금속포일의 일 말단을 고정하여 기저와 수직 방향이 되도록 매달 수 있다. 이처럼 기저와 수직이 되도록 매달아 다른 물질과의 접촉을 최소화하면서도 다결정 금속포일에 전체적으로 균일한 응력이 가해지도록 함으로써 보다 효과적으로 대면적 단결정 금속포일을 제조할 수 있다.

[0050] 이때, 고정 부재는 높은 열처리 온도 조건에서 변형이 없으며, 다결정 금속포일과 반응하지 않는 고온소재를 사용하는 것이 좋으며, 일 구체예로, 석영, 알루미나 또는 지르코니아 등의 소재로 된 것을 사용하는 것이 바람직하다.

[0051] 고정 부재의 형태는 다결정 금속포일을 기저와 이격되게 위치시킬 수 있는 것이라면 특별히 한정하지 않으며, 일 구체예로, 도 1에 도시된 개념도와 같이 봉 형태의 거치대일 수 있으며, 또는 하나 이상의 집게를 가진 거치대이거나, 하나 이상의 후크고리를 가진 거치대 등일 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.

[0052] 본 발명의 일 예에 있어, 보다 효과적으로 단결정화가 이루어지도록 하기 위해서는 다결정 금속포일의 두께를 적절하게 조절해주는 것이 바람직하다.

[0053] 일 구체예로, 다결정 금속포일의 두께는 5 ~ 200 ㎛일 수 있으며, 보다 바람직하게는 10 ~ 100 ㎛일 수 있다. 상기 범위에서 단결정 금속포일을 효과적으로 제조할 수 있다. 이와 같은 범위 내에서 다결정 금속포일에 가해지는 응력을 최소화함으로써 단결정 금속포일을 대면적으로 제조할 수 있으며, 또한 시편 취급이 용이하다. 두께가 너무 얇은 경우, 표면에너지에 의해 수직면 기준 (111) 결정면을 가진 단결정 금속포일이 쉽게 만들어질 수 있으나, 열처리 시 변형에 의한 응력 발생의 증가로 결정립계의 형성이 많아질 수 있어 좋지 않다. 반대로, 금속포일의 두께가 너무 두꺼운 경우, 결정립의 성장이 제한될 수 있어 단결정 금속포일을 대면적으로 제조함에 있어 어려움이 있을 수 있다.

[0054] 다결정 금속포일은 전이금속이라면 특별히 한정하지 않고 사용할 수 있다. 보다 구체적으로 예를 들면, 다결정 금속포일은 구리(Cu), 니켈(Ni), 코발트(Co), 철(Fe), 루테늄(Ru), 로듐(Rh), 팔라듐(Pd), 백금(Pt), 은(Ag), 레늄(Re), 이리듐(Ir), 금(Au), 타이타늄(Ti), 지르코늄(Zr), 하프늄(Hf), 바나듐(V), 니오븀(Nb), 탄탈륨(Ta), 크로미늄(Cr), 몰리브데늄(Mo), 텅스텐(W), 알루미늄 (Al), 아연 (Zn), 망가니즈 (Mn), 주석 (Sn) 포일 등일 수 있다.

[0055] 일 예로, 면심입방구조(face centered cubic, FCC)나 육방밀집구조(hexagonal close packing, HCP)와 같이 조밀충전구조를 가진 전이금속포일은 FCC의 경우 (111) 결정면이, HCP의 경우 (0001) 결정면이 가장 낮은 표면에너지를 가지기 때문에, 다른 물질과의 접촉에 의한 결정립 성장 피닝 및 서로 다른 열팽창계수에 의한 열응력 발생 등 추가적인 외력이 없는 조건 하에서는 금속의 융점 근처에서 열처리를 행하게 되면, FCC 금속의 경우 (111) 결정면을, HCP 금속의 경우 (0001) 결정면을 가지도록 자발적으로 재결정화 되어 대면적 단결정 금속포일을 형성할 수 있다.

[0056] 본 발명의 일 예에 있어, 열처리는 통상적인 금속포일의 열처리 조건 하에서 수행할 수 있으며, 일 구체예로, 열처리는 하기 관계식 2를 만족하는 온도 및 0.0001 내지 10 기압의 압력 조건에서 0.5 내지 100 시간 동안 수행할 수 있다.

[0057] [관계식 2]

[0058] $0.3 \times T_m \leq T < T_m$

[0059] (상기 관계식 2에서, T는 열처리 온도(℃)이며, T_m은 다결정 금속포일의 금속의 융점 온도(℃)이다.)

[0060] 이와 같이 금속포일의 종류에 따라 열처리 조건을 달리 수행함으로써 단결정 금속포일을 효과적으로 제조할 수 있다. 보다 구체적으로 예를 들면, 융점의 온도가 3422℃로 가장 높은 텅스텐의 경우, 약 3400℃의 온도에서 열처리를 수행할 수 있다. 보다 좋게는 $0.6 \times T_m \leq T < T_m$을 만족하는 온도 및 0.01 내지 3 기압의 압력 조건에서 10 내지 60 시간 동안 수행하는 것이 대면적의 단결정 금속포일을 효과적으로 제조함에 있어 바람직하다.

[0061] 또한, 열처리는 수소 기체 분위기, 아르곤 기체 분위기 또는 수소-아르곤 혼합 기체 분위기 하에서 수행되는 것이 바람직하며, 상기 수소 기체 분위기, 아르곤 기체 분위기 혹은 수소-아르곤 혼합 기체는 1 내지 500 sccm으로 주입될 수 있다. 수소-아르곤 혼합 기체를 주입할 경우, 수소 : 아르곤 기체의 혼합 비율(sccm 비율)은 1 : 0.1 내지 10일 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다. 수소 기체 분위기 또는 수소-아르곤 혼합 기체 분위기 하에서 열처리를 수행함으로써 금속포일의 산화를 방지할 수 있으며, 금속원자의 이동(migration)이 가속되어 결정성장을 촉진할 수 있다.

[0062] 또한, 본 발명은 전술한 단결정 금속포일의 제조방법을 통해 제조된 단결정 금속포일을 제공한다.

[0063] 이와 같은 방법으로 제조된 단결정 금속포일은 양면이 동일한 결정면을 가지는 것일 수 있으며, 구체적으로는 하기 관계식 1을 만족하는 것일 수 있다.

[0064] [관계식 1]

[0065] $95 \leq (A_{normal}/A_{total}) \times 100$

[0066] (상기 관계식 1에서, A_{total}은 시편의 전체 면적이며, A_{normal}은 시편 내 수직면 기준 동일 결정면을 가진 결정립의 면적이다. 단, A_{normal}/A_{total} 는 2 ㎝ × 8 ㎝의 크기를 가진 시편을 기준으로 측정하며, 상기 동일 결정면은 (111), (001), (112), (123) 또는 (0001) 결정면이다.)

[0067] 앞서 언급한 바와 같이, 본 발명은 다결정 금속포일을 기저, 예를 들어 챔버의 내면과 이격되게 위치시킴으로써 다결정 금속포일이 다른 물질과 접촉하는 것을 최소화 할 수 있으며, 이에 따라 결정립 성장 피닝 현상의 발생을 방지할 수 있고, 열변형에 의한 응력 발생을 억제하여 대면적의 단결정 금속포일을 효과적으로 제조할 수 있다.

[0068] 또한, 기저와 다결정 금속포일이 서로 이격되게 위치함으로써 다결정 금속포일의 양면이 동일한 조건에서 열처리됨에 따라 보다 효과적으로 단결정화가 이루어지도록 할 수 있으며, 이에 따라, 제조된 단결정 금속포일은 양면이 동일한 결정면을 가질 수 있으며, 특히, 단결정 금속포일이 수평면 (in-plane) 및 수직면 (plane normal) 양쪽에서 각각 동일한 결정면을 가질 수 있음에 따라 고품질의 단결정 금속포일을 제조할 수 있다. 구체적으로 단결정 금속포일은 수직면을 기준으로 (111), (001), (112), (123) 또는 (0001) 결정면을 가질 수 있다.

[0069] 본 발명을 위한 열처리 방법은 일반적인 가열로를 (furnace) 통한 가열, 저항가열 (resistive heating), 램프가열 (ramp heating), 유도가열 (induction heating) 등 다양한 방법이 사용되어 질 수 있으며, 원하는 온도를 올릴 수 있다면 특별히 가열방법에 한정되지 않는다.

[0070] 이처럼 본 발명에 따른 고품질, 대면적의 단결정 금속포일은, 기존 다결정 또는 단결정 금속포일이 사용되던 분야라면 특별히 그 분야를 한정하지 않고 사용될 수 있다. 일 구체예로, 다결정 금속 대비 단결정 금속이 가지는 우수한 전기전도성 및 열전도성을 바탕으로 인쇄회로기판, 방열판 등의 전기전자 제품 분야 전반에 걸쳐 고성능 금속부품소재로 활용될 수 있다. 특히나 이는 전기, 전자 제품의 소형화 및 고집적화 추세에 적합한 고효율 부품을 제공할 수 있다. 또한 본 발명에 의해 제조된 단결정 금속포일이 가진 균일한 표면 결정성은 그래핀 및 2차원 나노소재의 합성 및 각종 화학반응을 위한 촉매로 광범위하게 활용되어 질 수 있다.

[0071] 또한, 본 발명은 전술한 단결정 금속포일을 제조할 수 있는 단결정 금속포일 제조장치를 제공한다.

[0072] 상세하게, 본 발명의 일 예에 따른 단결정 금속포일 제조장치는 챔버(100); 상기 챔버의 일측에 구비되어 열을 가하는 가열부(200); 상기 챔버로 기체를 주입하는 기체유입구(300); 상기 챔버에서 기체를 배출하는 기체배출구(400); 상기 챔버에 연결된 압력조절부(500); 및 상기 챔버 내부에 구비된 금속포일 거치대;를 포함하는 것일 수 있다.

[0073] 구체적으로, 본 발명의 일 예로 도 9 및 도 10에 도시한 것과 같이, 챔버(100)의 양 말단에 기체유입구(300)와 기체배출구(400)가 각각 구비되고, 챔버(100)의 외측에 실질적으로 열처리를 수행할 수 있는 가열부(200)가 위치하며, 챔버(100) 내부의 압력을 조절할 수 있는 압력조절부(500)가 챔버(100)의 일단에 연결되고, 그 내부에 금속포일 거치대가 구비된다.

[0074] 보다 구체적인 일 예로, 상기 금속포일 거치대는 열처리 중 챔버(100) 및 금속포일 거치대 등과의 접촉으로부터 발생되는 다결정 금속포일의 변형을 최소화하고, 다결정 금속포일이 곧게 펴진 상태를 유지할 수 있도록 하는 것이라면, 그 형태를 크게 한정하진 않으나, 바람직한 일 예로, 도 1에 도시된 바와 같이, 금속포일 거치대는 로드(rod), 집게 또는 후크고리가 구비된 금속포일 고정부재를 포함하는 것일 수 있다. 더욱 구체적으로, 금속포일 고정부재가 로드일 경우, 금속포일 거치대는 서로 이격 위치하는 두 기둥, 및 상기 두 기둥을 물리적으로 연결하는 로드를 포함하는 것일 수 있다. 또는 금속포일 고정부재가 집게 또는 후크고리일 경우, 금속포일 거치대는 챔버(100) 내부 상면에 물리적으로 집게 또는 후크고리가 연결된 것일 수 있다. 그러나, 본 발명이 반듯이 이에 한정되는 것은 아니며, 상기 금속포일 고정부재에 의해 고정되는 다결정 금속포일의 고정부를 제외한 다결정 금속포일의 비고정부가 챔버 및 금속포일 거치대 등의 다른 물질과 접촉하지 않을 수 있다면 다른 형태로도 거치할 수 있음은 물론이다.

[0075] 이때, 금속포일 거치대는 높은 열처리 온도 조건에서 변형이 없으며, 다결정 금속포일과 반응하지 않는 고온소재를 사용하는 것이 좋으며, 일 구체예로, 석영, 알루미나 또는 지르코니아 등의 소재로 된 것을 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 금속포일 고정부재가 로드일 경우, 상기 로드는 두 기둥을 물리적으로 연결할 수 있다면 특별히 한정하진 않으나, 바람직하게는 로드의 길이 방향을 기준으로 기저와 수평을 이루는 것이 좋다.

[0076] 본 발명의 일 예에 있어, 상기 가열부(200)는 챔버 내부의 온도를 높여 다결정 금속포일을 단결정화 하기 위한 것으로, 챔버(100) 내부의 온도 및 다결정 금속포일의 온도를 원하는 온도로 올릴 수 있는 것이라면 특별히 한정하지 않고 사용할 수 있으며, 구체적으로 예를 들면 상기 가열부(200)는 가열로 (furnace), 저항가열 (resistive heating), 램프가열 (ramp heating) 또는 유도가열 (induction heating)을 통해 열을 가하는 것일 수 있다.

[0077] 본 발명의 일 예에 있어, 상기 기체유입구(300)는 열처리 시 챔버(100) 내의 열처리 분위기를 조절할 수 있는 기체를 주입하기 위한 것으로, 구체적으로 수소, 아르곤 또는 수소-아르곤 혼합 기체를 챔버 내부로 주입하기 위한 것일 수 있으며, 상기 기체배출구(400)는 이들 수소, 아르곤 또는 수소-아르곤 혼합 기체, 또는 이들을 챔버(100)로 주입하기 전 챔버 내부에 채워져 있던 공기를 배출하기 위한 것일 수 있다.

[0078] 본 발명의 일 예에 있어, 상기 압력조절부(500)는 챔버(100) 내부의 압력을 적절하게 조절하여 주기 위한 것으로, 압력조절부(500)는 상기 기체유입구(300) 또는 기체배출구(400)를 통해 유입 또는 배출되는 기체의 양 및 속도를 조절하여 챔버(100) 내부의 압력을 조절할 수 있다. 즉, 챔버(100) 내부의 압력이 낮을 시 기체유입구(300)를 통해 챔버(100) 내부로 기체를 유입하여 챔버(100) 내부의 압력을 증가시킬 수 있으며, 챔버(100) 내부의 압력이 높을 시 기체배출구(400)를 통해 챔버(100) 내부의 기체를 배출하여 챔버(100) 내부의 압력을 낮출 수 있다.

[0079] 이하, 실시예를 통해 본 발명에 따른 단결정 금속포일과 이의 제조방법에 대하여 더욱 상세히 설명한다. 다만 하기 실시예는 본 발명을 상세히 설명하기 위한 하나의 참조일 뿐 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니며, 여러 형태로 구현될 수 있다.

[0080] 또한 달리 정의되지 않은 한, 모든 기술적 용어 및 과학적 용어는 본 발명이 속하는 당업자 중 하나에 의해 일반적으로 이해되는 의미와 동일한 의미를 갖는다. 본원에서 설명에 사용되는 용어는 단지 특정 실시예를 효과적으로 기술하기 위함이고 본 발명을 제한하는 것으로 의도되지 않는다. 또한 명세서에서 특별히 기재하지 않은 첨가물의 단위는 중량%일 수 있다.

[0081] [실시예 1]

[0082] 상용화된 다결정 구리포일을 도 1 에 나타낸 것과 같이 석영 거치대에 매달아 열처리하여 시편 전 영역에 걸쳐 동일한 (111) 결정면을 가지는 단결정 구리포일을 제조였다. 이때, 다결정 구리포일 시편의 크기는 2 ㎝ x 8 ㎝였으며, 두께는 5 ㎛이었다.

[0083] 열처리는 수소 및 아르곤을 각각 10 sccm으로 주입하였으며, 760 torr 압력 조건에서 2시간에 걸쳐 1050℃까지 온도를 승온시킨 후, 1050℃에서 12시간 유지시킨 후, 급속 냉각하였다.

[0084] [실시예 2 내지 10]

[0085] 하기 표 1에 기재된 바와 같이 변수를 달리하여 단결정 금속포일을 제조하였으며, 그 외 조건을 실시예 1과 동일하게 진행하였다. 이때, 실시예 8 및 9의 경우, 열처리 온도가 더 높음에 따라 3시간에 걸쳐 1350℃까지 온도를 승온하였다.

[0086] [비교예 1]

[0087] 실시예 6과 동일한 조건으로 열처리를 수행하되, 다결정 구리포일을 거치대에 걸지 않고 일반적인 석영관 챔버 바닥면에 올려놓은 상태로 열처리 하였다.

표 1

[0088]

	금속포일		$(A_{out}/A_{total})\times100$	열처리		
	종류	두께(㎛)		온도(℃)	시간	H_2/Ar (sccm)
실시예 1	Cu	5	5 >	1050	12	10/10
실시예 2	Cu	10	99 <	1050	12	10/10
실시예 3	Cu	20	99 <			
실시예 4	Cu	30	99 <			
실시예 5	Cu	50	99 <			
실시예 6	Cu	80	99 <			
실시예 7	Cu	200	~ 10	1050	96	10/10
실시예 8	Ni	100	99 <	1350	24	30/30
실시예 9	Co	50	99 <		48	
비교예 1	Cu	80	~ 48	1050	12	10/10

[0089] 먼저, 실시예 6과 비교예 1은 열처리 시 다결정 구리포일의 위치 조건만을 달리한 것으로, 다결정 구리포일을 거치대에 매달아 기저와 이격되게 위치하도록 하여 열처리한 실시예 6의 경우, 도 2에 나타난 바와 같이, 시편 전 영역에 걸쳐 (2 ㎝ x 8 ㎝) 동일한 (111) 수직면 및 동일한 수평면 결정면을 가지는 단결정 구리포일이 제조됨을 확인할 수 있다. 또한, 도 4(b)에 나타난 바와 같이, 동일한 결정면으로 배향된 단결정 영역(위에서 두 번째 화살표와 세 번째 화살표 사이의 영역)이 약 1 ㎝ x 7 ㎝로 대면적을 가짐을 알 수 있다. 이때, 도 4(b)에서 위에서 첫 번째 화살표와 두 번째 화살표 사이의 영역은 도 4(a)에 표시된 바와 같이 거치대에 접하는 부분으로, 다결정 구리포일이 서로 다른 물질인 석영 거치대에 접촉됨에 따라 단결정화 되지 못한 것을 확인할 수 있다. 또한, 세 번째 화살표로 표시된 부분은 도 4(a)에 표시된 바와 같이 다결정 구리포일이 45° 각도로 접혀 응력이 발생한 부분으로, 접힌 부분과 구리포일의 결정립계가 거의 일치하는 것을 확인할 수 있다. 이는 접힌 부분에 존재하는 응력에 의해 결정성장이 제한되기 때문이다.

[0090] 한편, 도 3에 도시한 바와 같이 기존의 방법대로 석영관 챔버에 다결정 구리포일을 집어넣어, 다결정 구리포일의 양면이 석영관과 접촉하도록 하여 열처리한 비교예 1의 경우, 위치 조건 외 열처리 조건이 모두 동일함에도 불구, 도 3에 나타난 바와 같이, 더욱 많은 결정립계가 형성되며, 동일한 결정면으로 배향된 단결정 영역이 매우 협소한 것을 알 수 있다. 이는 석영관과 다결정 구리포일의 접촉으로 인해 결정립 성장 피닝 현상 및 열변형에 의한 응력이 발생했기 때문인 것으로 판단된다. 이 경우 (A_{normal}/A_{total}) 은 약 48%에 해당한다.

[0091] 다음으로, 실시예 1 내지 7은 포일의 두께를 달리하여 단결정화 특성을 살펴본 것으로, 실시예 2 내지 6은 도 2 및 도 4와 유사하게, 석영 거치대에 접촉하지 않은 시료 전 부분에 걸쳐 대면적의 단결정 구리포일이 효과적으로 제조되었다. 반면, 실시예 1의 경우, 구리호일의 두께가 너무 얇아서 열처리 중 쉽게 변형이 일어나기 때문에 다수의 결정립계를 형성하였다. 또한 실시예 7의 경우, 열처리 시간을 최대 96시간까지 늘려도 다수의 결정립계가 존재하며 (A_{normal}/A_{total}) 역시 약 10 %의 정도로 제한되었다. 이것은 호일의 두께가 증가함에 따라 결정의 성장이 제한되기 때문이다.

[0092] 한편, 도 5는 열처리 시 시간 및 온도 변화에 따른 다결정 구리포일의 EBSD IPF map 및 ODF 변화를 분석한 결과로, 도 5(b) 및 도 5(c) 각각으로부터 시간 및 온도 변화에 따른 텍스처(texture) 변화를 확인할 수 있을 뿐만 아니라, 도 5(b)와 도 5(c)를 비교함으로써 상용 다결정 구리포일 자체가 가지고 있는 결정면 지향 성향에 따라 최종 단결정 구리포일의 결정면이 달라짐을 확인할 수 있다. 도 5(b)는 수직면을 기준으로 (111) 결정면 지향 구리포일이며, 도 5(c)는 수직면을 기준으로 (001) 결정면 지향 구리포일으로, 수직면을 기준으로 (111) 결정면

지향 구리포일은 열처리 전 주로 (112), (110) 텍스처를 가지며, 수직면을 기준으로 (001) 결정면 지향 구리포일은 열처리 전 주로 (112), (110), (001) 텍스처를 가진다. 도 6은 (112), (110), (001) 텍스처를 가지는 다결정 구리포일을 열처리하여 제조된 (001) 결정면 지향 단결정 구리포일을 도시한 것으로, 도 6(a)는 수직면 기준 (001)에 가까운 결정면을 가진 단결정 구리포일의 사진이며, 도 6(b)는 도 6(a)의 P1 내지 P3 부분에 대한 EBSD IPF map의 분석결과이다.

[0093] 실시예 8은 다결정 니켈포일을, 실시예 9는 다결정 코발트포일을 단결정화한 것으로, 도 7(a) 및 도 7(c)에 나타난 바와 같이, 수직면 기준 (111) 결정면을 가지는 단결정 니켈포일이 제조된 것과 도 7(b) 및 도 7(d)에 나타난 바와 같이, 수평면 기준 (0001) 결정면을 가지는 단결정 코발트포일이 제조된 것을 확인할 수 있다. 다만, 니켈이나 코발트는 구리에 비하여 높은 융점을 가지고 있으며, 원자의 자체확산속도가 훨씬 느려 결정성장이 제한적이기 때문에 구리처럼 시편 전체에 단결정을 형성하기 보다는 각각 ㎝ 수준의 (111) 또는 (0001) 결정면을 가진 단결정의 집합체로 포일이 형성됨을 알 수 있다.

[0094] [제조예 1]

[0095] 실시예 6로부터 제조된 단결정 구리포일을 금속촉매층으로 하여 통상적인 방법으로 그래핀을 성장시켰다.

[0096] 그래핀의 성장은 수소 20 sccm의 분위기에서 1050℃에서 30분 동안 구리포일을 먼저 가열한 후에, 5 sccm의 메탄가스를 30분 동안 주입하여 그래핀을 성장시켰다.

[0097] 도 8은 제조예 1 및 상용 다결정 금속포일 위에 성장된 그래핀을 액정으로 코팅하여 POM을 측정한 것으로, 액정분자의 편광성질을 이용하여 그래핀의 결정 방향을 확인하였다. 액정분자는 그래핀의 결정방향으로 배향하여 편광성질을 나타내기 때문에, 어떤 영역의 그래핀의 결정방향이 같다면 같은 색깔을 나타내게 된다. 단결정 금속포일 위에 그래핀을 성장시킨 경우(도 8(b)), 다결정 구리포일 위에 성장된 그래핀의 경우(도 8(a))보다, 균일한 색깔을 나타내며, 이는 제조된 그래핀이 단결정에 가깝다는 것을 나타낸다.

[0098] 이상과 같이 특정된 사항들과 한정된 실시예를 통해 본 발명이 설명되었으나, 이는 본 발명의 보다 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것일 뿐, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다.

[0099] 따라서, 본 발명의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

부호의 설명

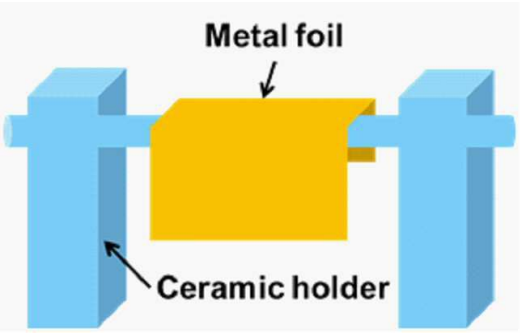
[0100] 100: 챔버 200: 가열부

300: 기체유입구 400: 기체배출구

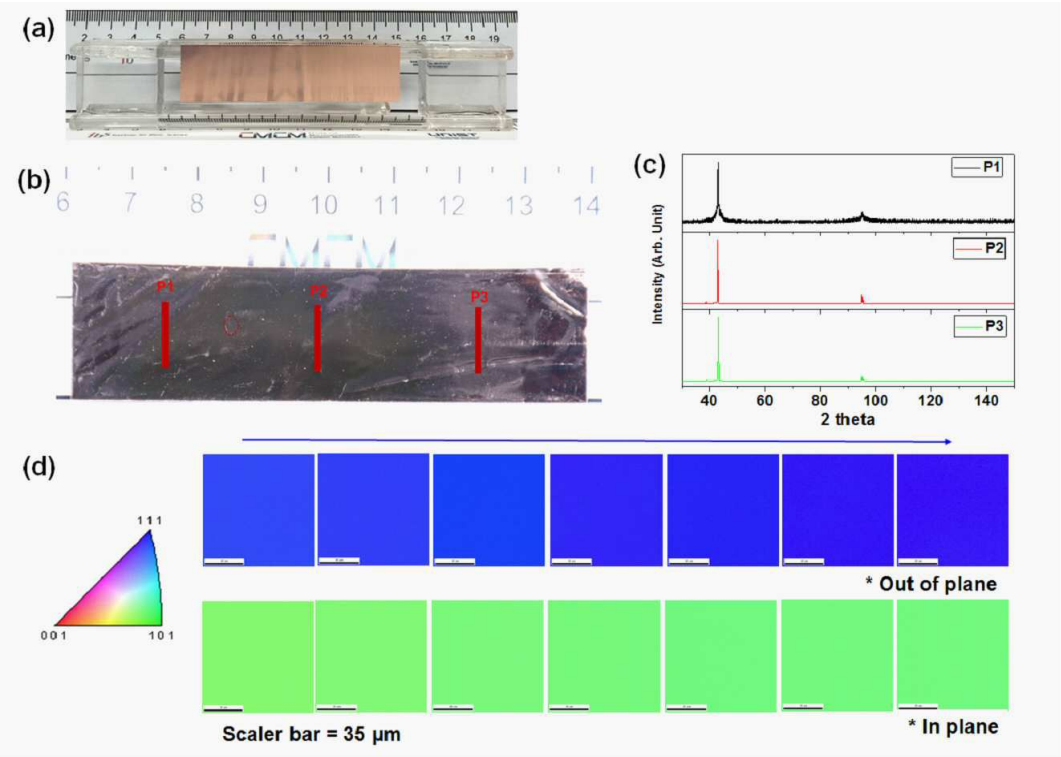
500: 압력조절부

도면

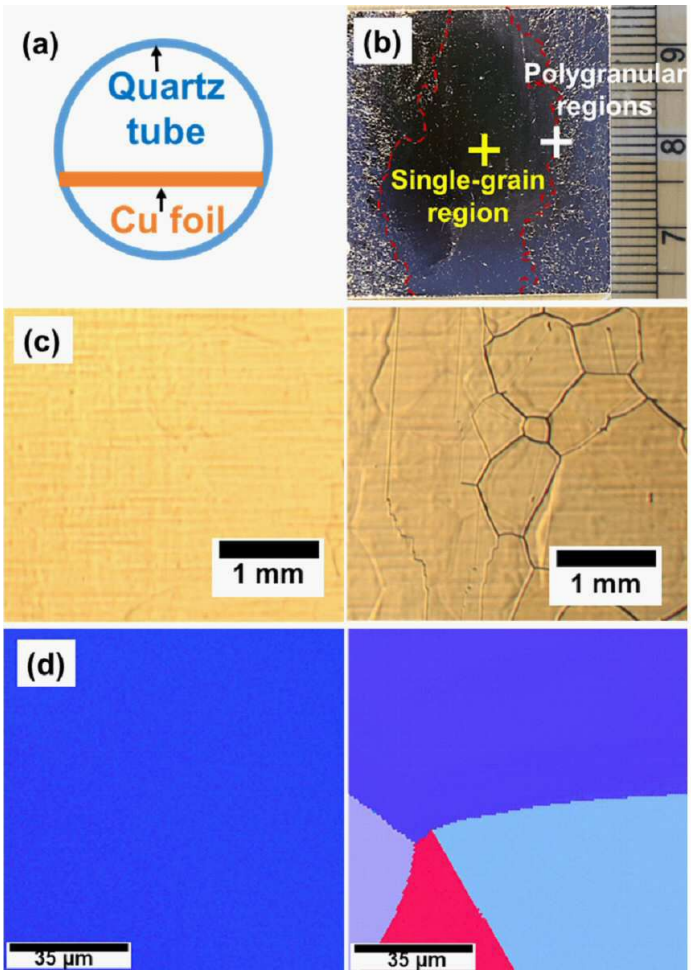
도면1



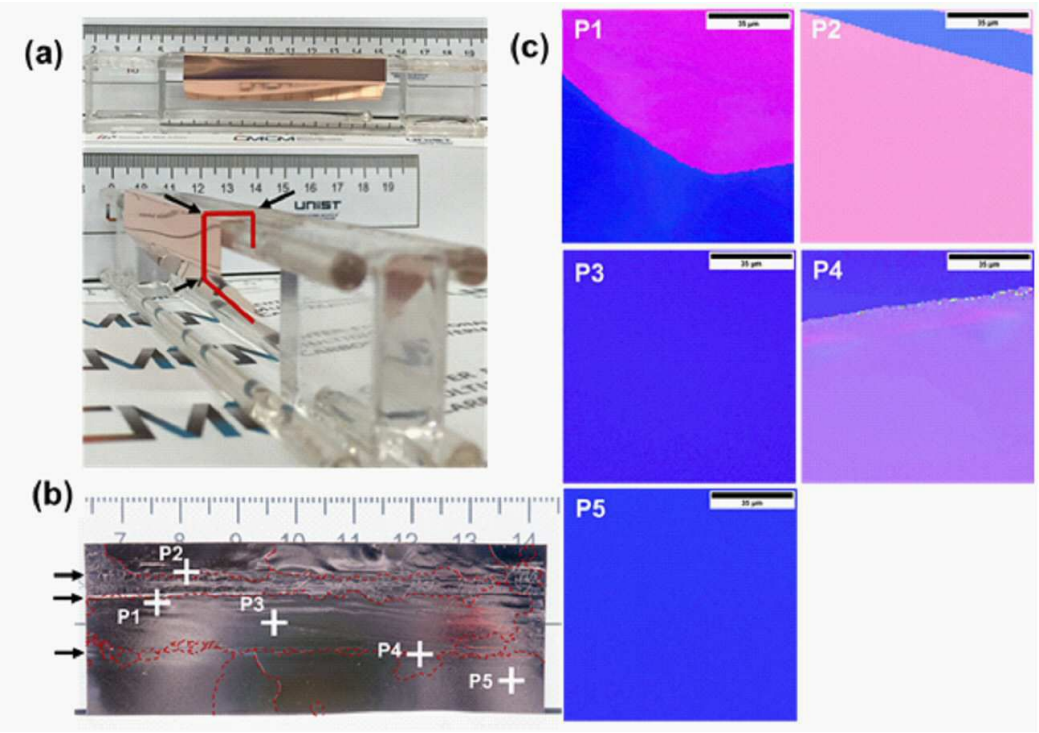
도면2


(a)
(b)
6 7 8 9 10 11 12 13 14
P1
P2
P3
(c)
P1
P2
P3
Intensity (Arb. Unit)
40 60 80 100 120 140
2 theta
(d)
111
001
101
* Out of plane
* In plane
Scaler bar = 35 μm

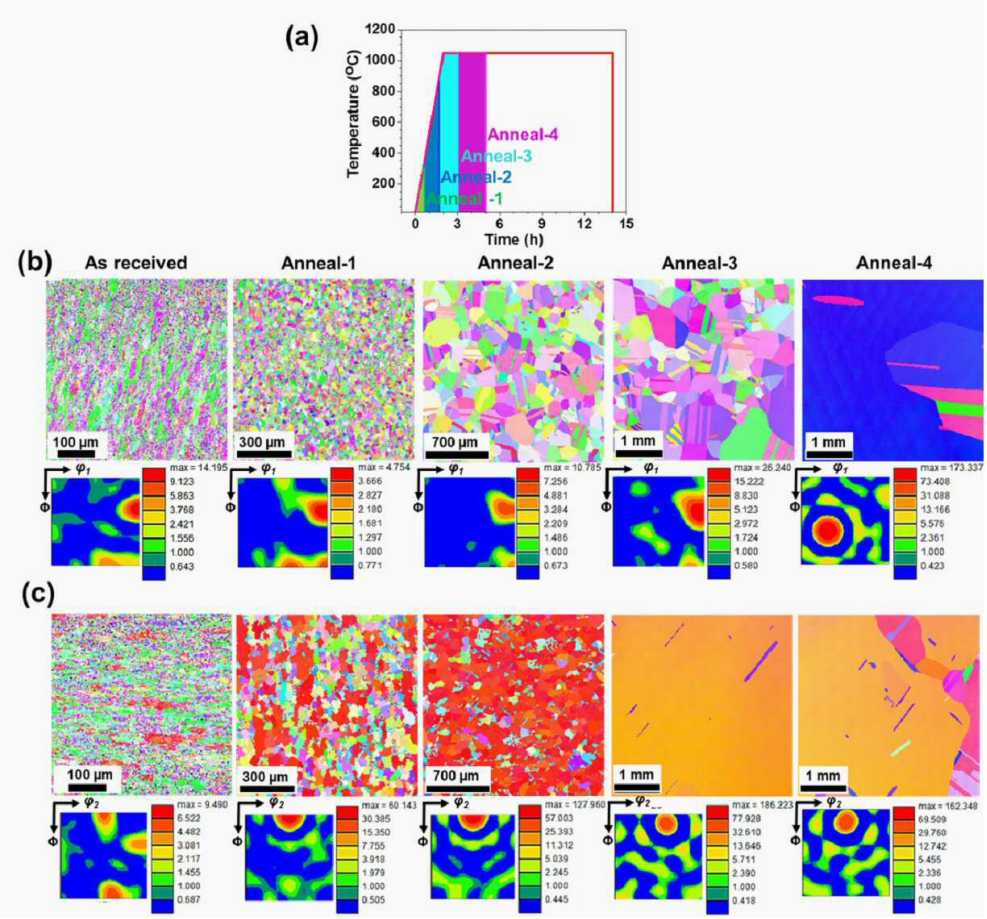
도면3


(a)
Quartz tube
Cu foil
(b)
Polygranular regions
Single-grain region
(c)
1 mm
1 mm
(d)
35 μm
35 μm

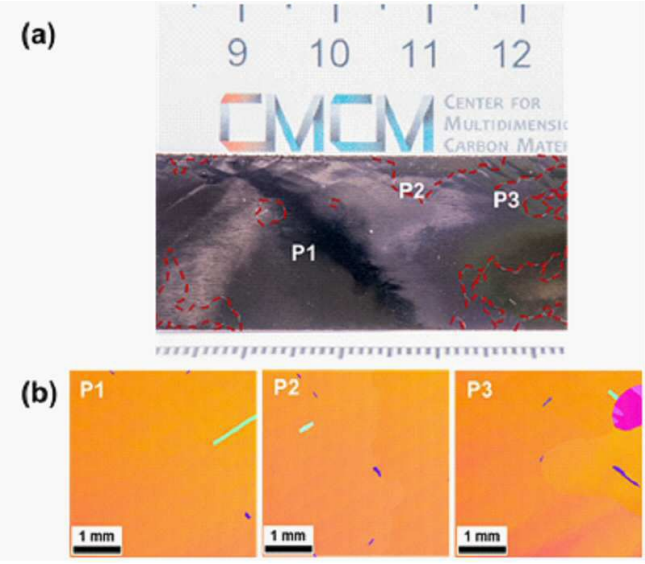
도면4


(a)
(b)
P1
P2
P3
P4
P5
(c)
P1
P2
P3
P4
P5

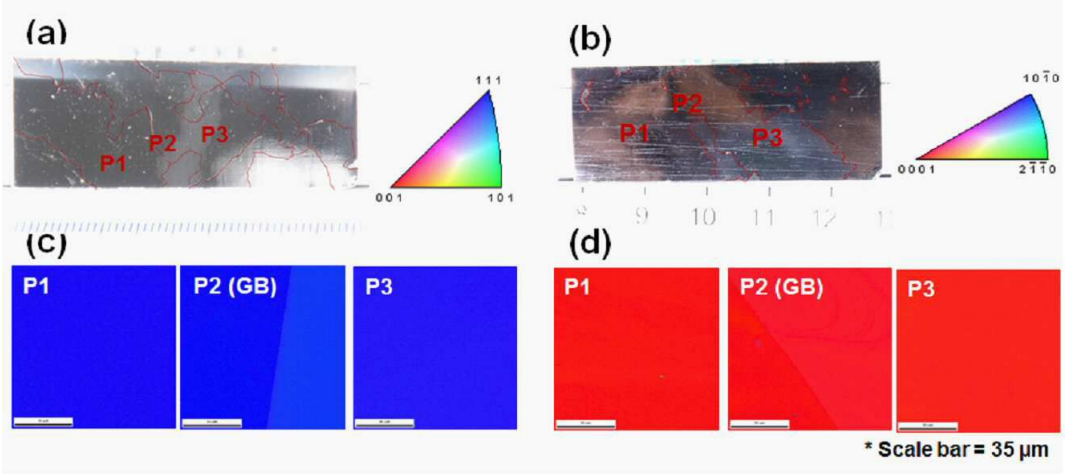
도면5


(a)
Temperature (°C)
Time (h)
Anneal-4
Anneal-3
Anneal-2
Anneal-1
(b)
As received
Anneal-1
Anneal-2
Anneal-3
Anneal-4
100 μm
300 μm
700 μm
1 mm
1 mm
(c)
100 μm
300 μm
700 μm
1 mm
1 mm

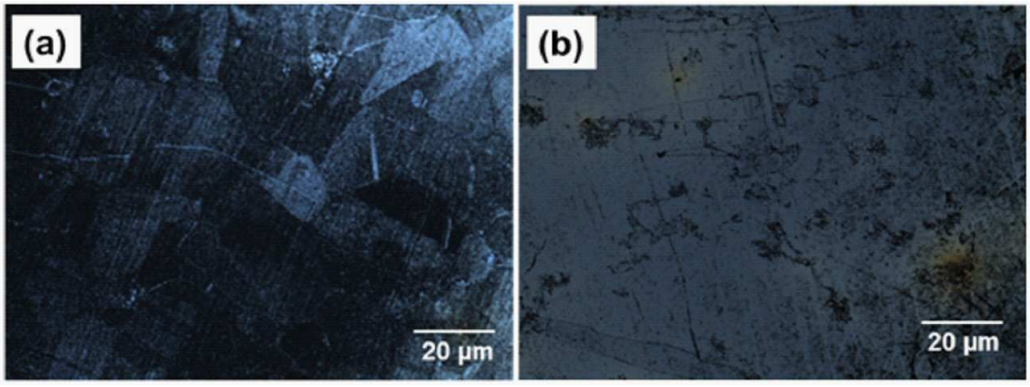
도면6


(a)
9
10
11
12
CMCM
CENTER FOR
P1
P2
P3
(b)
P1
P2
P3
1 mm
1 mm
1 mm

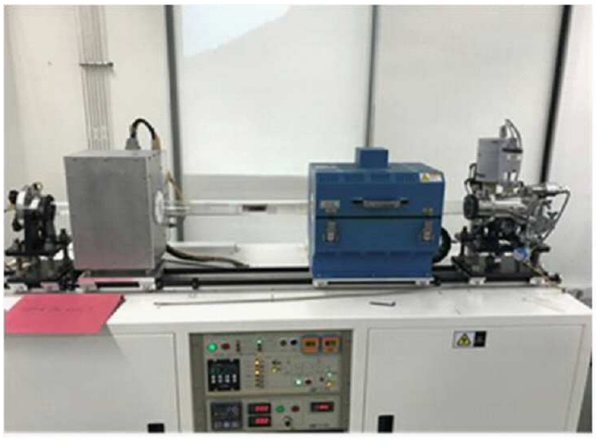
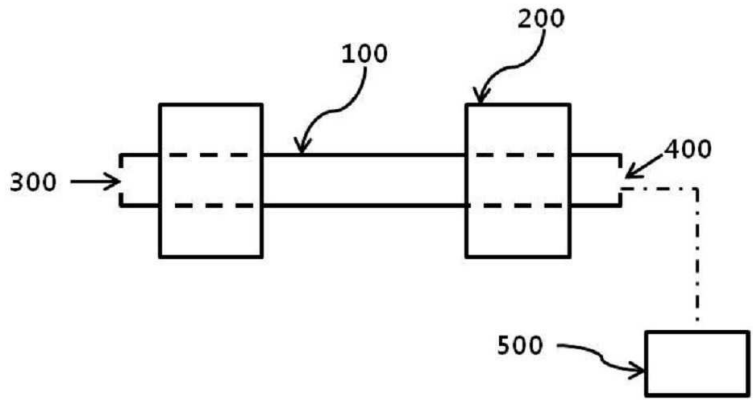
도면7


(a)
P1
P2
P3
111
001
101
(b)
P1
P2
P3
0001
(c)
P1
P2 (GB)
P3
(d)
P1
P2 (GB)
P3
* Scale bar = 35 μm

도면8


(a)
20 μm
(b)
20 μm

도면9



도면10