



- (51) 국제특허분류:
C23C 16/22 (2006.01) C23C 16/44 (2006.01)
C23C 28/00 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2014/004517
- (22) 국제출원일: 2014년 5월 21일 (21.05.2014)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2013-0057105 2013년 5월 21일 (21.05.2013) KR
10-2014-0057218 2014년 5월 13일 (13.05.2014) KR
- (71) 출원인: 한양대학교 산학협력단 (IUCF-HYU (INDUSTRY-UNIVERSITY COOPERATION FOUNDATION HANYANG UNIVERSITY)) [KR/KR]; 133-791 서울시 성동구 왕십리로 222, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 박호범 (PARK, Ho Bum); 133-071 서울시 성동구 고산자로 164, 117동 704호, Seoul (KR). 김한수 (KIM, Hansu); 150-755 서울시 영등포구 당산로 42길 13, 104동 705호, Seoul (KR). 윤희욱 (YOON, Hee Wook); 427-741 경기도 과천시 관문로 166, 1023동 202호, Gyeonggi-do (KR). 박선미 (PARK, Sun Mi); 420-844 경기도 부천시 원미구 장말로 213-5, 2층, Gyeonggi-do (KR). 이민용 (LEE, Min Yong); 412-778

경기도 고양시 덕양구 서정로 4, 804동 404호, Gyeonggi-do (KR).

- (74) 대리인: 특허법인 충현 (CHUNG HYUN PATENT & LAW FIRM); 137-130 서울시 서초구 바우피로 225 한마음빌딩 4층, Seoul (KR).

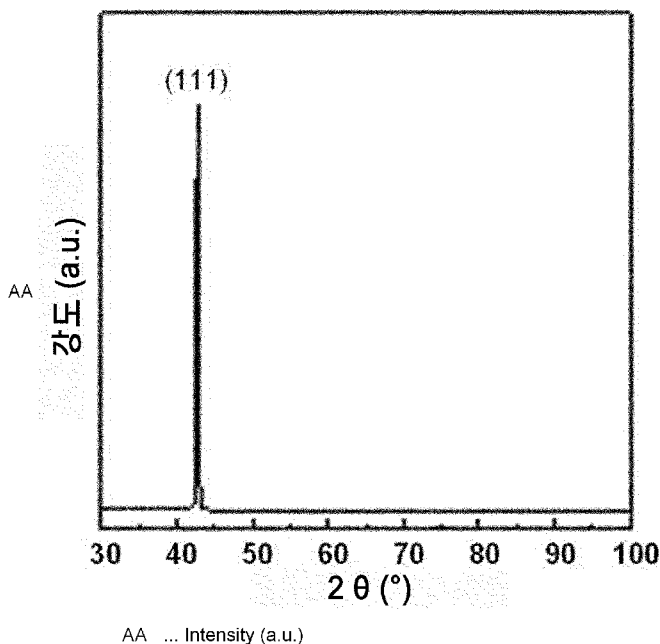
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, 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, 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, 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: LARGE-SURFACE-AREA SINGLE-CRYSTAL MONOLAYER GRAPHENE AND PRODUCTION METHOD THEREFOR

(54) 발명의 명칭: 대면적의 단결정 단일막 그래핀 및 그 제조방법



(57) Abstract: The present invention relates to: large-surface-area single-crystal monolayer graphene in which a graphene layer is formed on a single-crystal metal catalyst layer oriented only in the (111) crystal plane, on a substrate or without a substrate; and a method for producing large-surface-area single-crystal monolayer graphene oriented only in the (111) crystal plane, by means of a heat treatment of a metal precursor and chemical vapour deposition. According to the present invention, a single-crystal metal catalyst layer oriented only in the (111) crystal plane can be formed, on a substrate or even without a substrate, in various modes of foil, flat plate, block or tube, and, by producing large-surface-area single-crystal monolayer graphene in which a graphene layer is formed on the catalyst layer, it is possible to commercialise high-quality large-surface-area graphene thin films by means of volume production, and it is possible to use the invention as a transparent electrode material and a material for display elements, semiconductor elements, separating films, fuel cells, solar cells or various types of sensor.

(57) 요약서:

[다음 쪽 계속]

**공개:**

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

본 발명은 기판 위에, 또는 기판 없이 (111) 결정면으로만 배향된 단결정 금속 촉매층 위에 그래핀층이 형성된 대면적의 단결정 단일막 그래핀, 및 금속 전구체의 열처리와 화학기상증착을 통하여 (111) 결정면으로만 배향된 대면적의 단결정 단일막 그래핀을 제조하는 방법에 관한 것이다. 본 발명에 따르면, 기판 위에, 또는 기판 없이도 (111) 결정면으로만 배향된 단결정 금속 촉매층을 호일, 평판, 블록 또는 튜브형의 다양한 형태로 형성하는 것이 가능하고, 그 촉매층 위에 그래핀층이 형성되는 대면적의 단결정 단일막 그래핀을 제조함으로써, 대량생산에 의하여 고품질의 대면적 그래핀 박막을 상업화 할 수 있으며, 투명 전극 소재, 표시 소자, 반도체 소자, 분리막, 연료전지, 태양전지 또는 각종 센서용 소재에 응용할 수 있다.

명세서

발명의 명칭: 대면적의 단결정 단일막 그래핀 및 그 제조방법 기술분야

- [1] 본 발명은 대면적의 단결정 단일막 그래핀 및 그 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 기판 위에, 또는 기판 없이 (111) 결정면으로만 배향된 단결정 금속 촉매층 위에 그래핀층이 형성된 대면적의 단결정 단일막 그래핀, 및 금속 전구체의 열처리와 화학기상증착을 통하여 (111) 결정면으로만 배향된 대면적의 단결정 단일막 그래핀을 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 그래핀은 탄소 원자들이 각각 sp^2 결합으로 연결된 원자 하나 두께의 2차원 구조로, 벤젠 형태의 육각형 탄소 고리가 벌집 모양의 결정 구조를 이룬다. 이러한 그래핀은 매우 투명하여 가시광선에 대해 높은 투과율을 나타낼 뿐만 아니라, 기계적 물성이 우수하고, 전도성이 뛰어나 투명 전극 소재, 반도체 소자, 분리막 또는 각종 센서용 소재로 각광받고 있다.
- [3] 현재 그래핀 막을 제조하기 위한 방법으로는 그라파이트의 기계적 박리, 그래핀의 산화-환원반응에 의한 화학적 박리, 실리콘 카바이드 기판 위에서 직성장(epitaxial growth), 전이금속 촉매층 위에서 화학기상증착(chemical vapor deposition : CVD) 등이 있다. 이 중에서도 저비용으로 대면적의 그래핀을 제조함으로써 상업화 가능성을 견인하는 것은 CVD 방법이라 할 수 있으나, 일반적으로 CVD 방법에 의하여 그래핀 막을 제조하는 경우에는 다결정성(polycrystalline) 전이금속 촉매층 위에서 그래핀을 증착하기 때문에, 그 성장하는 그래핀이 대면적에 걸쳐 단결정(single-crystal)이 되는 것은 불가능한 것으로 알려져 있다.
- [4] 또한, 대면적의 단결정 그래핀을 얻기 위하여 사파이어 또는 산화마그네슘과 같은 단결정 기판위에 열증발법, 전자빔 증발법 또는 스퍼터링법에 의하여 단결정 전이금속 촉매층을 형성하고, 그 촉매층 위에 CVD 방법으로 그래핀을 증착시킴으로써 단결정 그래핀을 제조하는 기술이 공지되어 있으나, 단결정 전이금속 촉매층을 형성함에 있어서 사파이어 또는 산화마그네슘과 같은 고가의 단결정 기판을 필수적으로 사용하여야 하는 단점이 있으며, 그에 따라 대면적의 그래핀을 생산하는 것은 경제성이 떨어져 상업화가 곤란한 문제점이 있다(특허문헌 1).
- [5] 그리고 기판 상에 구리 등의 전이금속 촉매층을 형성하고, 그 전이금속 촉매층을 800~1,000°C, 1~760 torr 조건하에서 열처리함으로써 결정화하는 단계를 포함하여 최종적으로 단일막 그래핀을 제조한 예가 있으나, 이 예도 역시 기판이 필연적으로 요구되며, 게다가 상기 열처리에 따라 결정화된 전이금속 촉매층은 단결정 구조를 갖지 않으므로 최종적으로 고품질의 대면적 단결정

- 단일막 그래핀으로 성장하지 못하여 상업화가 어렵다(특허문헌 2).
- [6] 이에 따라 고가의 단결정 기판을 사용하지 않고 CVD 방법에 의하여 구리와 같은 금속 촉매층 위에 그래핀을 균일하게 증착시키기 위하여 온도 및 압력, 탄화수소 가스 전구체, 수소 또는 아르곤 등의 주입량 및 주입속도와 관련된 공정 변수를 조절함으로써 95~97% 수준에 이르는 단일막 그래핀을 제조하고 있으나, 이 단일막 그래핀 중에는 3~5% 정도의 이중층, 삼중층 또는 그 이상의 다중층이 혼재되어 있다. 이로 인하여 95~97%의 단일막 그래핀이라 하더라도 그레인과 그레인이 만나 마이그레이션(migration)을 이루어 큰 그레인의 단결정으로 성장하지 못하고 그레인 바운더리(grain boundary)가 있는 다수의 배향(orientation)을 갖는 다결정성 층을 형성하게 된다.
- [7] 따라서 최근에는 고가의 단결정 기판을 사용하지 않으면서도 CVD 방법에 의하여 공정 변수를 조절함으로써 구리 촉매층 위에 결정핵을 가장 크게 성장시켜 거의 100% 수준에 이르는 단결정 단일막 그래핀을 제조한 연구결과가 공지된 바 있다. 그러나 여기서 제조된 육각형의 그래핀 도멘인들은 마주보는 모서리 사이의 거리(edge-to-edge distance)가 최대 2.3 mm, 그 표면적이 최대 4.5 mm²에 달하여 종래 보고된 것들과 비교하면 약 20배 이상 큰 것으로 보고하고 있지만, 실제로는 실험실적으로 기껏해야 1 cm x 1 cm 크기의 구리 호일(copper foil) 층 위에 형성된 것이어서 상업화를 위한 단결정 단일막 그래핀으로서는 여전히 그 면적이 매우 작은 한계를 갖고 있다(비특허문헌 1).
- [8] 또한, 시판되는 구리 호일과 같은 그라파이트화 촉매를 500~3,000°C에서 10 분 내지 24시간 동안 예비 열처리하고 화학적으로 연마한 후 단일막 그래핀을 제조한 경우도 있으나, 이러한 예비 열처리 조건에서는 그라파이트화 촉매가 단결정 구조를 가질 수는 없으며, 1 cm x 1 cm 크기 정도의 구리 호일을 그라파이트화 촉매로 사용한 실험예의 경우에 있어서는 단일막 그래핀을 제조할 수는 있지만, 고품질을 결정 짓는 단결정 구조를 가지면서 단일막 그래핀을 대면적으로 제조할 수 없는 문제점이 있다(특허문헌 3).
- [9] 특허문헌 1. 한국공개특허 제10-2013-0020351호
- [10] 특허문헌 2. 한국등록특허 제10-1132706호
- [11] 특허문헌 3. 한국공개특허 제10-2013-0014182호
- [12] 비특허문헌 1. Zheng Yan et al., ACS Nano 2012, 6(10), 9110-9117

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [13] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 감안하여 안출된 것으로, 본 발명의 목적은 기판 위에, 또는 기판 없이도 (111) 결정면으로만 배향된 단결정 금속 촉매층을 형성고, 그 촉매층 위에 그래핀층이 형성되는 대면적의 단결정 단일막 그래핀, 및 금속 촉매층의 열처리와 화학기상증착을 통하여 (111) 결정면으로만 배향된 단결정 단일막 그래핀을 대면적으로 제조하는 방법을 제공하고자 하는 것이다.

과제 해결 수단

- [14] 상기한 바와 같은 목적을 달성하기 위한 본 발명은, 기판 위에, 또는 기판 없이 (111) 결정면으로만 배향된 단결정 금속 촉매층; 및 상기 단결정 금속 촉매층 위에 형성된 그래핀층;을 포함하는 대면적의 단결정 단일막 그래핀을 제공한다.
- [15] 상기 기판은 단결정 기판 또는 비 단결정성 기판인 것을 특징으로 한다.
- [16] 상기 기판은 실리콘계 기판, 금속 산화물계 기판 또는 세라믹 기판인 것을 특징으로 한다.
- [17] 상기 기판은 규소(Si), 이산화규소(SiO_2), 질화규소(Si_3N_4), 산화아연(ZnO), 이산화지르코늄(ZrO_2), 산화니켈(NiO), 산화하프늄(HfO_2), 산화제이코발트(CoO), 산화제이구리(CuO), 산화제이철(FeO), 산화마그네슘(MgO), 알파-산화알루미늄($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), 산화알루미늄(Al_2O_3), 스트론튬티타네이트(SrTiO_3), 란타늄알루미늄에이트(LaAlO_3), 이산화티탄(TiO_2), 이산화탄탈륨(TaO_2), 이산화니오븀(NbO_2), 및 질화붕소(BN)로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 것을 특징으로 한다.
- [18] 상기 단결정 금속 촉매층은 구리(Cu), 니켈(Ni), 코발트(Co), 철(Fe), 루테튬(Ru), 백금(Pt), 팔라듐(Pd), 금(Au), 은(Ag), 알루미늄(Al), 크롬(Cr), 마그네슘(Mg), 망간(Mn), 몰리브덴(Mo), 로듐(Rh), 실리콘(Si), 탄탈륨(Ta), 티탄(Ti), 텅스텐(W), 우라늄(U), 바나듐(V), 이리듐(Ir), 및 지르코늄(Zr)로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 것을 특징으로 한다.
- [19] 상기 단결정 금속 촉매층은 그 형태가 호일, 평판, 블록 또는 튜브형인 것을 특징으로 한다.
- [20] 또한, 본 발명은 i) 결정면이 어느 한 방향으로 치우치지 않고 다양한 결정면 배향을 갖는 다결정성 금속 전구체를 준비하는 단계;
- [21] ii) 상기 i) 단계의 금속 전구체를 열처리, 및 동시에 화학 기상 증착을 통하여 (111) 결정면으로만 배향된 단결정 금속 촉매층이 형성되는 단계; 및
- [22] iii) 상기 ii) 단계의 단결정 금속 촉매층 위에 그래핀층이 형성되는 단계;를 포함하는 대면적의 단결정 단일막 그래핀의 제조방법을 제공한다.
- [23] 상기 i) 단계의 금속 전구체는 구리(Cu), 니켈(Ni), 코발트(Co), 철(Fe), 루테튬(Ru), 백금(Pt), 팔라듐(Pd), 금(Au), 은(Ag), 알루미늄(Al), 크롬(Cr), 마그네슘(Mg), 망간(Mn), 몰리브덴(Mo), 로듐(Rh), 실리콘(Si), 탄탈륨(Ta), 티탄(Ti), 텅스텐(W), 우라늄(U), 바나듐(V), 이리듐(Ir), 및 지르코늄(Zr)로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 것을 특징으로 한다.
- [24] 상기 i) 단계의 금속 전구체는 그 형태가 호일, 평판, 블록 또는 튜브형인 것을 특징으로 한다.
- [25] 상기 i) 단계의 금속 전구체는 상업화된 구리 호일인 것을 특징으로 한다.
- [26] 상기 상업화된 구리 호일은 두께가 $5\text{ }\mu\text{m}$ ~ $18\text{ }\mu\text{m}$ 범위인 것을 특징으로 한다.
- [27] 상기 ii) 단계의 열처리는 수소, 또는 수소와 아르곤의 혼합 가스

- 분위기로 900~1,200°C, 1 torr~760 torr에서 1~5시간 동안 수행되는 것을 특징으로 한다.
- [28] 상기 수소, 또는 수소와 아르곤의 혼합 가스 분위기는 수소 10~100 sccm, 또는 수소 10~100 sccm/아르곤 10~100 sccm으로 주입되는 것을 특징으로 한다.
- [29] 상기 ii) 단계의 화학기상증착은 수소와 탄소함유 가스의 혼합 가스 분위기로 900~1,200°C, 0.1 torr~760 torr에서 10분~3시간 동안 수행되는 것을 특징으로 한다.
- [30] 상기 수소와 탄소함유 가스의 혼합 가스 분위기는 수소 1~100 sccm/탄소함유 가스 10~100 sccm으로 주입되는 것을 특징으로 한다.
- [31] 상기 탄소함유 가스는 탄화수소가스, 기상 탄화수소화합물, 탄소수 1 내지 6의 기상 알코올, 일산화탄소, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 것을 특징으로 한다.
- [32] 상기 탄화수소가스는 메탄, 에탄, 프로판, 부탄, 에틸렌, 프로필렌, 부틸렌, 아세틸렌, 부타디엔, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 것을 특징으로 한다.
- [33] 상기 기상 탄화수소화합물은 펜탄, 헥산, 사이클로헥산, 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 것을 특징으로 한다.
- [34] 상기 iii) 단계 후, 인위적인 냉각 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [35] 상기 냉각 단계는 10~50°C/min의 냉각 속도로 서서히 수행되는 것을 특징으로 한다.
- [36] 상기 냉각 단계는 수소를 10~1,000 sccm으로 주입하면서 수행되는 것을 특징으로 한다.
- [37] 또한, 본 발명에서는 상기 대면적의 단결정 단일막 그래핀을 포함하는 투명 전극을 제공한다.
- [38] 또한, 본 발명에서는 상기 대면적의 단결정 단일막 그래핀을 포함하는 표시소자를 제공한다.
- [39] 또한, 본 발명에서는 상기 대면적의 단결정 단일막 그래핀을 포함하는 반도체 소자를 제공한다.
- [40] 또한, 본 발명에서는 상기 대면적의 단결정 단일막 그래핀을 포함하는 분리막을 제공한다.
- [41] 또한, 본 발명에서는 상기 대면적의 단결정 단일막 그래핀을 포함하는 연료전지를 제공한다.
- [42] 또한, 본 발명에서는 상기 대면적의 단결정 단일막 그래핀을 포함하는 태양전지를 제공한다.
- [43] 또한, 본 발명에서는 상기 대면적의 단결정 단일막 그래핀을 포함하는 센서를 제공한다.

발명의 효과

- [44] 본 발명에 따르면, 기판 위에, 또는 기판 없이도 (111) 결정면으로만 배향된 단결정 금속 촉매층을 호일, 평판, 블록 또는 튜브형의 다양한 형태로 형성하는 것이 가능하고, 그 촉매층 위에 그래핀층이 형성되는 대면적의 단결정 단일막 그래핀을 제조함으로써, 대량생산에 의하여 고품질의 대면적 그래핀 박막을 상업화 할 수 있으며, 투명 전극 소재, 표시 소자, 반도체 소자, 분리막, 연료전지, 태양전지 또는 각종 센서용 소재에 응용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [45] 도 1 (a) 및 (b)는 각각 종래 단결정 (100) 사파이어 기판 위에 직성장된 구리 (100) 단결정 상에 화학기상증착된 그래핀층, 및 단결정 (111) 산화마그네슘 기판 위에 직성장된 구리 (111) 단결정 상에 화학기상증착된 그래핀층을 나타낸 그림.
- [46] 도 2는 본 발명의 실시예 1에 따른 상업화된 구리 호일의 주사전자현미경(SEM) 이미지.
- [47] 도 3은 본 발명의 실시예 1에 따른 상업화된 구리 호일의 X선 회절(XRD) 패턴.
- [48] 도 4는 본 발명의 실시예 1에 따른 상업화된 구리 호일 촉매층에 그래핀을 형성한 경우의 주사전자현미경(SEM) 이미지.
- [49] 도 5는 본 발명의 실시예 1에 따른 상업화된 구리 호일 촉매층에 그래핀을 형성한 경우의 X선 회절(XRD) 패턴.
- [50] 도 6은 본 발명의 실시예 1에 따라 형성된 구리 촉매층의 전자후방산란회절(EBSD) 패턴.
- [51] 도 7은 본 발명의 실시예 1에 따라 형성된 그래핀층의 라만 스펙트럼(Raman Spectrum).
- [52] 도 8은 본 발명의 실시예 1에 따라 형성된 그래핀층의 라만 맵(Raman Map).
- [53] 도 9는 본 발명의 비교예 1에 따라 상업화된 구리 호일 촉매층에 그래핀을 형성한 경우의 주사전자현미경(SEM) 이미지.
- [54] 도 10은 본 발명의 비교예 2에 따라 상업화된 구리 호일 촉매층에 그래핀을 형성한 경우의 주사전자현미경(SEM) 이미지.
- [55] 도 11은 본 발명의 비교예 2에 따라 형성된 구리 촉매층의 전자후방산란회절(EBSD) 패턴.
- [56] 도 12는 본 발명의 비교예 2에 따라 상업화된 구리 호일 촉매층에 그래핀을 형성한 경우의 X선 회절(XRD) 패턴.
- [57] 도 13은 본 발명의 비교예 3에 따라 상업화된 구리 호일 촉매층에 그래핀을 형성한 경우의 주사전자현미경(SEM) 이미지.
- [58] 도 14는 본 발명의 실시예 1로부터 제조된 단결정 단일막 그래핀의 면저항(sheet resistance)을 측정한 값과 공지문헌에 게재된 다결정 단일막 그래핀의 면저항 값을 나타낸 그래프.
- [59] 도 15는 본 발명의 실시예 1로부터 제조된 단결정 단일막 그래핀의 전류온반체

이동도(carrier mobility)를 측정한 값과 공지문헌에 게재된 다결정 단일막 그래핀의 전류운반체 이동도 값을 나타낸 그래프.

- [60] 도 16은 본 발명의 실시예 1로부터 제조된 다결정 단일막 그래핀의 투과도(transmittance)를 측정한 값과 공지문헌에 게재된 다결정 단일막 그래핀의 투과도 값을 나타낸 그래프.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [61] 이하에서는 본 발명에 따른 기판 위에, 또는 기판 없이 (111) 결정면으로만 배향된 다결정 금속 촉매층; 및 상기 다결정 금속 촉매층 위에 형성된 그래핀층;을 포함하는 대면적의 다결정 단일막 그래핀 및 그 제조방법에 관하여 도면과 함께 상세히 설명하기로 한다.
- [62] 일반적으로 실리콘 산화막(SiO_2)과 같은 무정형(amorphous) 기판 상에 금속 촉매층을 형성하면, 그 금속 촉매층은 다결정성 구조를 갖게 되며, 또한 기판 없이 구리, 니켈, 또는 코발트 등의 금속 호일이나 시트 상에 직접 그래핀을 형성하는 경우에도 통상적인 화학기상증착 방법에 의해서는 금속 호일이나 시트 자체가 다결정성이므로 형성된 그래핀도 도메인과 도메인 바운더리를 갖게 되어 품질이 떨어지고 대면적의 그래핀을 구현하기 어렵다.
- [63] 도 1(a)에서 보는 바와 같이 종래 다결정 (100) 사파이어 기판 위에 직성장된 구리 (100) 다결정 상에 화학기상증착 방법에 의해 형성된 그래핀층은 두 면(0, 30도) 방향을 갖는 반면, 도 1(b)에서 보는 바와 같이 종래 다결정 (111) 산화마그네슘 기판 위에 직성장된 구리 (111) 다결정 상에 화학기상증착 방법에 의해 형성된 그래핀층은 그레인 바운더리가 없는 단일 면, 즉 다결정 단일막을 제조할 수 있다. 그러나 이러한 (111) 결정면을 갖는 구리 박막을 직성장 시키기 위해서는 고가의 다결정 (111) 산화마그네슘 또는 사파이어 기판이 반드시 필요하였다.
- [64] 그런데 그래핀은 그 물리적 특성으로 인하여 육각형 (111) 면상의 그래핀 육각 구조층이 화학반응에 의한 결합으로 층상에서 형성될 때, 각각의 핵이 어느 방향으로 회전하여 성장하더라도 결합 없이 만나 마이그레이션(migration)을 이루므로 그레인 바운더리가 없는 다결정 단일막을 형성할 수 있다.
- [65] 따라서 본 발명에서는, 종래와는 달리 구리 (111) 결정면을 갖는 다결정 성장을 위한 고가의 기판 없이도, 결정면이 어느 한 방향으로 치우치지 않고 다양한 결정면 배향을 갖는 다결정성 금속 호일의 특수한 열처리, 및 동시에 수행되는 (in-situ) 화학기상증착에 의하여 (111) 결정면으로만 배향된 다결정 금속 호일층을 형성하고, 그 다결정 금속 호일층에 그래핀층을 형성함으로써 다결정 단일막 그래핀을 대면적으로 구현할 수 있었다.
- [66] 즉, 본 발명은 기판 위에, 또는 기판 없이 (111) 결정면으로만 배향된 다결정 금속 촉매층; 및 상기 다결정 금속 촉매층 위에 형성된 그래핀층;을 포함하는 대면적의 다결정 단일막 그래핀을 제공한다.

- [67] 본 발명에서는 산화마그네슘 또는 사파이어와 같은 고가의 단결정 기판 없이도 단결정 금속 촉매층을 형성할 수 있음이 기술적 특징 중의 하나이지만, 단결정 금속 촉매층을 형성하기 위하여 종래와 같은 단결정 기판을 사용할 수 있음은 물론이고, 비 단결정성(non single-crystalline) 기판을 사용하여도 무방하다.
- [68] 단결정 기판 또는 비 단결정성 기판을 사용하는 경우, 상기 기판은 실리콘계 기판, 금속 산화물계 기판 또는 세라믹 기판을 사용할 수 있으며, 그 예로서는 규소(Si), 이산화규소(SiO_2), 질화규소(Si_3N_4), 산화아연(ZnO), 이산화지르코늄(ZrO_2), 산화니켈(NiO), 산화하프늄(HfO_2), 산화제이코발트(CoO), 산화제이구리(CuO), 산화제이철(FeO), 산화마그네슘(MgO), 알파-산화알루미늄($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), 산화알루미늄(Al_2O_3), 스트론튬티타네이트(SrTiO_3), 란타늄알루미늄에이트(LaAlO_3), 이산화티탄(TiO_2), 이산화탄탈륨(TaO_2), 이산화니오븀(NbO_2), 및 질화붕소(BN)로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 것을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [69] 또한, 본 발명의 (111) 결정면으로만 배향된 단결정 금속 촉매층은 구리(Cu), 니켈(Ni), 코발트(Co), 철(Fe), 루테튬(Ru), 백금(Pt), 팔라듐(Pd), 금(Au), 은(Ag), 알루미늄(Al), 크롬(Cr), 마그네슘(Mg), 망간(Mn), 몰리브덴(Mo), 로듐(Rh), 실리콘(Si), 탄탈륨(Ta), 티탄(Ti), 텅스텐(W), 우라늄(U), 바나듐(V), 이리듐(Ir), 및 지르코늄(Zr)으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 것일 수 있고, 구리(Cu) 촉매층이 더욱 바람직하나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [70] 또한, 본 발명의 상기 (111) 결정면으로만 배향된 단결정 금속 촉매층은 그 형태에 관계없이 형성될 수 있는 것으로서, 호일, 평판, 블록 또는 튜브형을 포함하여 어떠한 형태의 것도 가능하지만, 호일 형태가 바람직하다.
- [71] 상기 (111) 결정면으로만 배향된 단결정 금속 촉매층 위에 그래핀층이 형성됨으로써 본 발명에 따른 대면적의 단결정 단일막 그래핀이 얻어지는데, 하기와 같은 제조방법에 의하여 대면적의 단결정 단일막 그래핀을 제조할 수 있는 것이다.
- [72] 즉, 본 발명에서는 i) 결정면이 어느 한 방향으로 치우치지 않고 다양한 결정면 배향을 갖는 다결정성 금속 전구체를 준비하는 단계;
- [73] ii) 상기 i) 단계의 금속 전구체를 열처리, 및 동시에 화학기상증착을 통하여 (111) 결정면으로만 배향된 단결정 금속 촉매층을 형성하는 단계; 및
- [74] iii) 상기 ii) 단계의 단결정 금속 촉매층 위에 그래핀층을 형성하는 단계;를 포함하는 대면적의 단결정 단일막 그래핀의 제조방법을 제공한다.
- [75] 먼저 본 발명에서는, 종래 화학기상증착 방법에 의하여 그래핀 막을 제조하는 경우에는 다결정성 전이금속 촉매층 위에서 그래핀을 증착하기 때문에, 그 성장하는 그래핀이 대면적에 걸쳐 단결정이 되는 것은 불가능한 것으로 알려져 있던 한계를 극복하고자, 단결정 금속 촉매층을 형성하기 위한 전구체로서 종래와 같이 결정면이 어느 한 방향으로 치우치지 않고 다양한 결정면 배향을

갖는 다결정성 금속 전구체를 준비한다.

- [76] 상기 다양한 결정면 배향을 갖는 다결정성 금속 전구체로서는 구리(Cu), 니켈(Ni), 코발트(Co), 철(Fe), 루테튬(Ru), 백금(Pt), 팔라듐(Pd), 금(Au), 은(Ag), 알루미늄(Al), 크롬(Cr), 마그네슘(Mg), 망간(Mn), 몰리브덴(Mo), 로듐(Rh), 실리콘(Si), 탄탈륨(Ta), 티탄(Ti), 텅스텐(W), 우라늄(U), 바나듐(V), 이리듐(Ir), 및 지르코늄(Zr)로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 것을 사용할 수 있고, 게다가 그 금속 전구체의 형태에 있어서도 호일, 평판, 블록 또는 튜브형을 포함하여 어떠한 형태의 것도 가능하지만, 열처리에 의한 균일한 단결정 금속 촉매층의 형성을 위해서는 호일 형태가 바람직하며, 특히 입수가 용이하고 가격이 저렴한 상업화된 구리 호일을 더욱 바람직하게 사용할 수 있다.
- [77] 본 발명에서는 상기 ii) 단계의 열처리를 위한 전구체로서 다결정성 금속 전구체의 결정면이 어느 한 방향으로 치우치지 않고 다양한 결정면 배향을 갖는 것이 중요한바, 실제로 (100) 결정면이 지배적으로 우세한 배향을 갖고 있거나 (111) 결정면이 아닌 다른 결정면 방향으로 미리 우세한 배향을 갖는 다결정성 금속 전구체는 다양한 결정면 배향을 갖고 있지 않기 때문에, 열처리에 의해서도 결정면 방향이 바뀌지 않거나 (111) 결정면으로만 배향된 단결정 구조를 가질 수 없게 된다.
- [78] 또한 본 발명에서는, (111) 결정면으로만 배향된 단결정 금속 촉매층을 형성할 수 있는 중요한 인자로서 상기 금속 전구체의 결정성 및 결정면 배향 이외에, 그 두께가 또 하나의 중요한 변수가 된다. 특히, 상기 금속 전구체가 호일 형태인 경우에는 그 두께에 따라 열처리 후 재결정화 및 화학기상증착에 의한 그래핀 형성 과정에서 탄소에 대한 고용도(solid solubility)에 영향을 미치므로, 본 발명에 따른 상기 금속 전구체의 두께는 5 μm ~18 μm 범위인 것이 바람직하다. 상기 금속 전구체의 두께가 5 μm 미만이면 너무 박막이라서 원활한 열처리 및 화학기상증착 공정을 수행하기 어려워 재결정화를 기대할 수 없고, 18 μm 를 초과하면 동일한 조건에서 열처리를 하더라도 (111) 결정면으로만 배향된 단결정 금속 촉매층을 절대로 얻을 수 없으며, 단지 금속 전구체처럼 다양한 결정면 배향을 그대로 갖거나 (100) 결정면이 지배적인 결정 구조를 갖는 금속 촉매층이 얻어질 뿐이며, 열처리와 동시에 수행되는 화학기상증착에 의해서도 그 형성되는 그래핀층은 그레인 바운더리가 다수 존재하는 등 단일막이 얻어지지 않는다.
- [79] 다음으로, 상기 ii) 단계에서는 i) 단계에서 준비한 결정면이 어느 한 방향으로 치우치지 않고 다양한 결정면 배향을 갖는 다결정성 금속 전구체를 열처리, 및 동시에 화학기상증착함으로써 결정화하여 (111) 결정면으로만 배향된 단결정 금속 촉매층을 형성한다.
- [80] 상기 ii) 단계의 열처리는 금속 촉매층의 산화를 방지하기 위하여 수소 분위기에서 수행하거나, 또는 수소와 아르곤의 혼합 가스 분위기로 900~1,200°C, 1 torr~760 torr에서 1~5시간 동안 수행하며, 이 때 수소, 또는 수소와 아르곤의

혼합 가스 분위기는 수소 10~100 sccm, 또는 수소 10~100 sccm/아르곤 10~100 sccm으로 주입하면서 열처리 하는 것이 바람직하다. 상기 열처리 공정은 온도, 압력, 시간 및 수소, 또는 수소와 아르곤 가스의 주입속도가 변수가 되는데, 그 중에서도 특히 압력 조건이 매우 중요하며, 상기 범위를 벗어나면 (111) 결정면으로만 배향된 단결정 금속 촉매층이 형성되지 않고, 그에 따라 고품질의 그래핀 박막을 얻기 어렵다. 따라서 본 발명에서는 상기 ii) 단계의 열처리를 위한 공정변수를 상기 범위 내에서 조절하여 금속 전구체를 결정화함으로써 (111) 결정면으로만 배향된 단결정 금속 촉매층을 형성하고, 이어서 상기 iii) 단계에서 고품질의 단결정 단일막 그래핀층이 형성될 수 있는 것이다.

- [81] 결국, 본 발명은 종래 단결정 기판을 사용하여 그 기판 위에 단결정 금속 박막을 형성하는 것, 또는 기판을 사용하지 않더라도 금속 전구체를 열처리하여 다결정성 금속 촉매층을 형성하던 것과는 근본적으로 기술적 사상을 달리하는 것이며, 실제로 종래 기껏해야 1 cm x 1 cm 크기의 구리 호일 전구체를 이용하여 그래핀을 형성하던 것과 비교하면, 본 발명은 금속 전구체의 크기에 상관없이 임의의 크기를 갖는 그 금속 전구체를 그대로 열처리 및 화학기상증착하여 대면적(임의의 면적)의 단결정 단일막 그래핀을 제조할 수 있는 것이므로 대량생산에 의한 상업화를 실현할 수 있다.
- [82] 마지막으로, 상기 ii) 단계의 화학기상증착은 수소와 탄소함유 가스의 혼합 가스 분위기로 900~1,200°C, 0.1 torr~760 torr에서 10분~3시간 동안 수행하며, 이때 수소와 탄소함유 가스의 혼합 가스 분위기는 수소 1~100 sccm/탄소함유 가스 10~100 sccm으로 주입하는 것이 바람직하다. 여기서 상기 탄소함유 가스는 탄화수소가스, 기상 탄화수소화합물, 탄소수 1 내지 6의 기상 알코올, 일산화탄소, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 것을 사용할 수 있으며, 특히 탄화수소가스가 바람직하게 사용될 수 있다.
- [83] 또한, 탄화수소가스로서는 메탄, 에탄, 프로판, 부탄, 에틸렌, 프로필렌, 부틸렌, 아세틸렌, 부타디엔, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 것을 사용하며, 취급이 용이한 메탄 가스를 사용하는 것이 더욱 바람직하다. 또한, 기상 탄화수소화합물로서는 펜탄, 헥산, 사이클로헥산, 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 것을 사용할 수 있으며, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [84] 한편, 본 발명에서는 상기 ii) 단계의 공정이 마무리되면 iii) 단계에서 목적물인 대면적의 단결정 단일막 그래핀을 얻을 수 있으나, 필요에 따라 상기 iii) 단계 후, 인위적인 냉각 단계를 더 포함할 수 있는데, 상기 냉각 단계는 10~50°C/min의 냉각 속도로 서서히 수행되는 것이 바람직하다. 특히, 상기 냉각 속도의 범위를 초과하여 급하게 냉각하면 그래핀이 균일하게 성장하여 일정하게 배열하는 과정에서 그래핀에 균열이 생길 수 있으므로 주의를 요한다. 아울러 상기 냉각 단계에서 발생할 수 있는 산화분위기를 방지하기 위하여 수소를 10~1,000 sccm으로 주입하면서 냉각할 수도 있다.

[85] 또한 본 발명에 따르면, 본 발명에서 제조된 대면적의 단결정 단일막 그래핀을 포함하는 투명 전극, 표시 소자, 반도체 소자, 분리막, 연료전지, 태양전지 또는 각종 센서를 제공할 수 있다.

[86] 이하 구체적인 실시예를 상세히 설명한다.

발명의 실시를 위한 형태

[87] **(실시예 1)**

[88] 금속 전구체로서 두께가 18 μm 이고 가로 세로 길이가 10 cm x 10 cm인 구리 호일(HOHSEN, 99.9%, Japan)을 챔버 내에 넣고, 1,005°C, 500 torr에서 2시간 동안 수소를 100 sccm로 주입하면서 열처리하여 구리 촉매층을 형성하였고, 동시에 1,005°C, 0.5 torr에서 60분 동안 수소/메탄을 5 sccm/20 sccm 비율로 주입하면서 화학기상증착(CVD) 공정을 수행하여 구리 촉매층 위에 그래핀층을 형성하였다.

[89]

[90] 하기 표 1에 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 3에 따른 열처리 및 CVD 공정 변수를 나타내었다.

[91] 표 1

[Table 1]

실시예	두께(μm)	온도 ¹⁾ (°C)	압력 ¹⁾ (torr)	분위기(수소)) ¹⁾ 시간	온도 ²⁾ (°C)	압력 ²⁾ (torr)	분위기(수소/메탄) ²⁾ 시간
실시예 1	18	1,005	500	100 sccm2시간	1,005	0.5	5/20 sccm60분
실시예 2	18	1,005	500	50 sccm2시간	1,005	0.5	5/20 sccm60분
실시예 3	18	1,005	500	100 sccm2시간	1,020	500	5/20 sccm30분
비교예 1	18	None	None	None	1,005	0.5	5/20 sccm60분
비교예 2	18	1,005	0.5	20 sccm2시간	1,005	0.5	5/20 sccm60분
비교예 3	75	1,005	500	100 sccm2시간	1,005	0.5	5/20 sccm60분

[92] * 구리 호일의 크기는 모두 10 cm x 10 cm(가로 x 세로)

[93] ¹⁾ 열처리

[94] ²⁾ CVD

[95]

[96] 도 2는 본 발명의 실시예 1에 따른 금속 전구체로서 상업화된 구리 호일의 주사전자현미경(SEM) 이미지를 나타낸 것이다. 도 2에서 보는 바와 같이

그레인과 그레인 바운더리들이 존재함을 알 수 있다. 그리고 도 3은 상기 상업화된 구리 호일의 결정성을 알아보기 위하여 X선 회절 패턴을 측정한 것인데, 다양한 결정면 배향을 갖는 다결정성(polycrystalline)임을 확인할 수 있었다.

- [97] 도 4는 본 발명의 실시예 1에 따라 상기 상업화된 구리 호일을 열처리 및 화학기상증착(CVD) 후 그래핀을 형성한 경우의 주사전자현미경(SEM) 이미지를 나타낸 것으로, 구리 촉매층은 그레인 바운더리가 없어짐을 확인하였고, 도 5의 X선 회절 패턴으로부터는 열처리 및 화학기상증착에 의한 재결정화로 인하여 (111) 결정면으로만 배향된 단결정 촉매층이 형성되었음을 확인할 수 있었다.
- [98] 그리고 도 6은 본 발명의 실시예 1에 따라 형성된 구리 촉매층의 결정면 배향을 추가로 분석하기 위하여 전자후방산란회절(EBSD : Electron backscatter diffraction) 특성을 나타낸 것으로, 전 면적에서 그레인 바운더리 및 결함이 없으며, (111) 면으로만 배향된 단결정 촉매층이 형성되어 있음을 확인할 수 있었다.
- [99] 또한, 도 7은 본 발명의 실시예 1에 따라 형성된 그래핀층의 라만(Raman) 스펙트럼을 나타낸 것인데, 1580 cm^{-1} 부근에서 그래핀의 특성 피크인 G 피크가 발견되고, 특히 2700 cm^{-1} 부근에서 강하고 샤프한 하나의 2D 피크가 발견되어 그래핀층은 단일막(monolayer)으로 형성되었음을 알 수 있었다. 아울러 통상의 그래핀에서 발견되는 1340 cm^{-1} 부근에서의 D 피크 강도가 알 수 없을 정도로 매우 약하게 측정되어 본 발명의 실시예 1에 따라 형성된 그래핀은 그 결함이 거의 없음을 알았고, G 피크 강도에 대한 D 피크 강도의 상대적인 비율도 0.22 정도로 측정되어 결정성이 매우 높은 것으로 확인되었다.
- [100] 또한, 도 8은 본 발명의 실시예 1에 따라 형성된 그래핀층의 라만 맵(Raman Map)을 나타낸 것으로, D1의 맵핑 시 주름(wrinkle), 크랙(crack), 그레인 바운더리 등의 결함이 발견되지 않은 것을 확인할 수 있으며, D2의 맵핑 시 전면이 D2 피크로만 측정되어 그래핀이 단일층만으로 이루어져 있음을 알 수 있었는바, 라만 맵핑을 통해서도 본 발명에 따라 제조된 대면적의 단결정 단일막 그래핀이 확인되었다.
- [101] 아울러 본 발명의 실시예 1과 대비하여 열처리 분위기로서 수소의 주입속도만 상이한 실시예 2, 및 CVD 공정 조건을 달리한 실시예 3에 의해서도 본 발명의 실시예 1과 동일한 결과를 얻을 수 있었다(미도시).
- [102] 반면, 도 9에서 확인할 수 있는 바와 같이 본 발명의 비교예 1에 따라 구리 호일의 열처리를 수행하지 않은 경우에는, 실시예 1과 동일한 조건에서 화학기상증착을 하더라도 그레인과 그레인 바운더리들이 그대로 존재하여 고품질의 단결정 단일막 그래핀을 얻을 수 없음을 알았다.
- [103] 또한, 도 10의 주사전자현미경(SEM) 이미지 및 도 11의 EBSD 이미지에서 보는 바와 같이 본 발명의 비교예 2에 따라 상업화된 구리 호일을 상대적으로 저압인

조건에서 열처리를 수행하면, 실시예 1과 동일한 조건에서 CVD 공정을 수행하더라도 여전히 구리 촉매층에 구리 그래인들과 그래인 바운더리들이 그대로 존재함을 알 수 있으며, 또한 도 12의 X선 회절 패턴으로부터는 금속 전구체인 구리 호일의 다결정성이 열처리 및 CVD 공정을 수행한 후에도 변하지 않았음을 확인할 수 있었다.

[104] 또한, 도 13에 나타낸 바와 같이 비교예 3에서처럼 금속 전구체로서 두께가 75 μm 인 구리 호일을 사용한 경우에는, 실시예 1 내지 3과 동일한 조건에서 열처리 및 CVD 공정을 수행하더라도 구리 촉매층에 구리 그래인들과 그래인 바운더리들이 그대로 존재함을 알 수 있고, 상기 표 1에는 기재하지 않았지만 다양한 두께의 구리 호일을 대상으로 열처리 및 CVD 공정을 수행한 결과, 구리 호일의 두께가 18 μm 를 초과하면 단결정 단일막 그래핀을 얻을 수 없으며, 한편으로 그 두께가 5 μm 미만이면 너무 박막이어서 원활한 열처리 및 CVD 공정을 수행할 수 없었다.

[105] 또한, 본 발명에서 제조된 단결정 단일막 그래핀의 전기적, 광학적 특성을 확인하고자 면저항(sheet resistance), 전류운반체 이동도(carrier mobility) 및 투과도(transmittance)를 측정하였고, 개선된 효과를 평가하기 위하여 종래 공지된 문헌에 발표된 값과 함께 도 14 내지 도 16에 그 결과를 나타내었다.

[106] 도 14는 ASTM D257 방법에 따라 4-탐침(4-point probe)을 사용하여 본 발명의 실시예 1로부터 제조된 단결정 단일막 그래핀의 면저항을 측정한 값을 종래 공지된 문헌[ACS NANO, VOL 5, 6916(2011)]에 게재된 다결정 단일막 그래핀의 면저항 값과 함께 나타내었는바, 본 발명의 실시예 1로부터 제조된 단결정 단일막 그래핀은 종래 다결정 단일막 그래핀에 비하여 면저항 값이 현저하게 줄어든 결과, 약 80% 정도의 개선 효과를 나타냄을 알 수 있다. 이는 단결정 단일막에 있어서 그래인 바운더리와 같은 결함 밀도(defect density)가 감소함으로써 전자의 평균자유행로(electron mean free path)가 개선되기 때문인 것으로 해석된다. 따라서 본 발명에서 제조된 단결정 단일막 그래핀은 터치 스크린 수준을 넘어 저전력 고효율의 표시소자로서 플렉시블 OLED 또는 태양전지 소자 등에 적용이 가능할 것으로 기대된다.

[107] 또한, 도 15는 본 발명의 실시예 1로부터 제조된 단결정 단일막 그래핀의 전류운반체 이동도(carrier mobility)를 통상의 홀 효과 측정(Hall effect measurement)법에 따라 측정하여 공지된 문헌[Appl. Phys. Lett., 102, 163102(2013)]에 게재된 다결정 단일막 그래핀의 전류운반체 이동도 값과 함께 나타내었는바, 본 발명의 실시예 1로부터 제조된 단결정 단일막 그래핀은 종래 다결정 단일막 그래핀에 비하여 전류운반체 이동도 값이 현저하게 상승한 결과, 약 300% 정도의 개선 효과를 나타냄을 알 수 있다. 이는 단결정 단일막에 있어서 그래인 바운더리와 같은 결함 밀도(defect density)가 감소함으로써 전하운반체의 산란율(scattering rate of charge carrier)이 개선되기 때문인 것으로 해석된다. 따라서 본 발명에서 제조된 단결정 단일막 그래핀은 저전력 급속형의 차세대

반도체 논리 소자(logic devices) 또는 차세대 10nm 이하의 초미세 채널 물질로 응용할 수 있을 것이다.

- [108] 또한, 도 16에는 본 발명의 실시예 1로부터 제조된 단결정 단일막 그래핀과 공지문헌[Nature Nanotechnology, Vol 5, August(2010)]에 게재된 다결정 단일막 그래핀의 투과도를 함께 나타내었는바, 본 발명의 실시예 1로부터 제조된 단결정 단일막 그래핀은 종래 다결정 단일막 그래핀에 비하여 투과도 값이 약 0.8% 정도 증가하였는데, 이는 지금까지 발표된 것으로는 가장 높은 값을 나타내는 것이다. 이러한 결과는 본 발명에 따른 단결정 단일막에 있어서 그래인 바운더리와 같은 결함 밀도(defect density)가 감소함으로써 빛의 투과시 산란 및 굴절이 개선되기 때문인 것으로 해석된다. 나아가 일반적인 경우에 투과도는 두께가 감소할수록, 저항은 두께가 증가할수록 개선되어 투과도와 저항은 두께에 대하여 트레이드-오프 관계를 갖지만, 본 발명에서는 상술한 바와 같이 저항이 개선되면서도 투과도도 함께 개선되는 상승된 작용효과를 나타냄을 확인할 수 있다.

- [109] 따라서 본 발명의 실시예로부터 제조된 단결정 단일막 그래핀은 비교예 또는 종래의 방법으로 제조되는 단일층 그래핀에 비하여, 고가의 기판 없이도 금속 전구체의 열처리 및 화학기상증착을 통하여 그래인 및 그래인 바운더리가 존재하지 않는 고품질의 단결정 단일막 그래핀을 얻을 수 있으며, 특히 금속 전구체의 크기 및 형태에 상관없이 금속 전구체를 원래의 상태 그대로 열처리 및 화학기상증착 하는 것이므로, 금속 전구체 본래의 임의의 면적 그대로 대면적의 단결정 단일막 그래핀을 제조할 수 있는 놀라운 작용효과를 갖는다.

산업상 이용가능성

- [110] 그러므로 본 발명에 따라 제조된 대면적의 단결정 단일막 그래핀은 투명 전극, 표시 소자, 반도체 소자, 분리막, 연료전지, 태양전지 또는 각종 센서 등에 응용이 가능할 것으로 기대된다.

[111]

[112]

청구범위

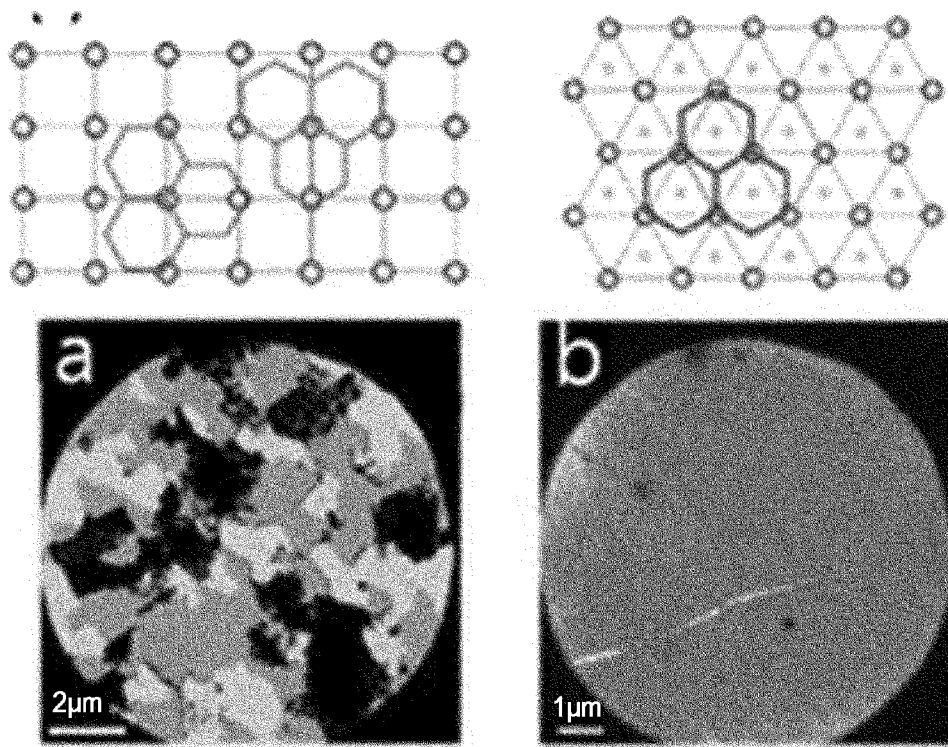
- [청구항 1] 기관 위에, 또는 기관 없이 (111) 결정면으로만 배향된 단결정 금속 촉매층; 및
상기 단결정 금속 촉매층 위에 형성된 그래핀층;을 포함하는
대면적의 단결정 단일막 그래핀.
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 기관은 단결정 기관 또는 비 단결정성
기관인 것을 특징으로 하는 대면적의 단결정 단일막 그래핀.
- [청구항 3] 제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 기관은 실리콘계 기관, 금속
산화물계 기관 또는 세라믹 기관인 것을 특징으로 하는 대면적의
단결정 단일막 그래핀.
- [청구항 4] 제3항에 있어서, 상기 기관은 규소(Si), 이산화규소(SiO_2),
질화규소(Si_3N_4), 산화아연(ZnO), 이산화지르코늄(ZrO_2),
산화니켈(NiO), 산화하프늄(HfO_2), 산화제이코발트(CoO),
산화제이구리(CuO), 산화제이철(FeO), 산화마그네슘(MgO),
알파-산화알루미늄($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), 산화알루미늄(Al_2O_3),
스트론튬티타네이트(SrTiO_3), 란타넘알루미늄이트(LaAlO_3),
이산화티탄(TiO_2), 이산화탄탈륨(TaO_2), 이산화니오븀(NbO_2), 및
질화붕소(BN)로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 것을
특징으로 하는 대면적의 단결정 단일막 그래핀.
- [청구항 5] 제1항에 있어서, 상기 단결정 금속 촉매층은 구리(Cu), 니켈(Ni),
코발트(Co), 철(Fe), 루테튬(Ru), 백금(Pt), 팔라듐(Pd), 금(Au),
은(Ag), 알루미늄(Al), 크롬(Cr), 마그네슘(Mg), 망간(Mn),
몰리브덴(Mo), 로듐(Rh), 실리콘(Si), 탄탈륨(Ta), 티탄(Ti),
텅스텐(W), 우라늄(U), 바나듐(V), 이리듐(Ir), 및 지르코늄(Zr)로
이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 것을 특징으로 하는
대면적의 단결정 단일막 그래핀.
- [청구항 6] 제1항에 있어서, 상기 단결정 금속 촉매층은 그 형태가 호일, 평판,
블록 또는 튜브형인 것을 특징으로 하는 대면적의 단결정 단일막
그래핀.
- [청구항 7] i) 결정면이 어느 한 방향으로 치우치지 않고 다양한 결정면
배향을 갖는 다결정성 금속 전구체를 준비하는 단계;
ii) 상기 i) 단계의 금속 전구체를 열처리, 및 동시에
화학기상증착을 통하여 (111) 결정면으로만 배향된 단결정 금속
촉매층을 형성하는 단계; 및
iii) 상기 ii) 단계의 단결정 금속 촉매층 위에 그래핀층이 형성되는
단계;를 포함하는 대면적의 단결정 단일막 그래핀의 제조방법.
- [청구항 8] 제7항에 있어서, 상기 i) 단계의 금속 전구체는 구리(Cu), 니켈(Ni),

코발트(Co), 철(Fe), 루테튬(Ru), 백금(Pt), 팔라듐(Pd), 금(Au), 은(Ag), 알루미늄(Al), 크롬(Cr), 마그네슘(Mg), 망간(Mn), 몰리브덴(Mo), 로듐(Rh), 실리콘(Si), 탄탈륨(Ta), 티탄(Ti), 텅스텐(W), 우라늄(U), 바나듐(V), 이리듐(Ir), 및 지르코늄(Zr)로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 것을 특징으로 하는 대면적의 단결정 단일막 그래핀의 제조방법.

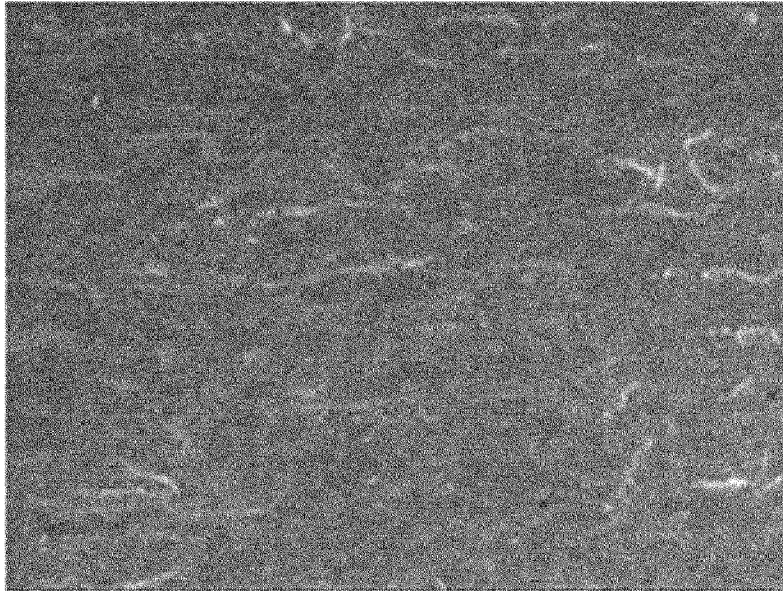
- [청구항 9] 제7항에 있어서, 상기 i) 단계의 금속 전구체는 그 형태가 호일, 평판, 블록 또는 튜브형인 것을 특징으로 하는 대면적의 단결정 단일막 그래핀의 제조방법.
- [청구항 10] 제7항 또는 제9항에 있어서, 상기 i) 단계의 금속 전구체는 상업화된 구리 호일인 것을 특징으로 하는 대면적의 단결정 단일막 그래핀의 제조방법.
- [청구항 11] 제10항에 있어서, 상기 상업화된 구리 호일의 두께가 $5\ \mu\text{m}$ ~ $18\ \mu\text{m}$ 범위인 것을 특징으로 하는 대면적의 단결정 단일막 그래핀의 제조방법.
- [청구항 12] 제7항에 있어서, 상기 ii) 단계의 열처리는 수소, 또는 수소와 아르곤의 혼합 가스 분위기로 $900\sim 1,200^{\circ}\text{C}$, 1 torr~760 torr에서 1~5시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 대면적의 단결정 단일막 그래핀의 제조방법.
- [청구항 13] 제12항에 있어서, 상기 수소, 또는 수소와 아르곤의 혼합 가스 분위기는 수소 10~100 sccm, 또는 수소 10~100 sccm/아르곤 10~100 sccm으로 주입되는 것을 특징으로 하는 대면적의 단결정 단일막 그래핀의 제조방법.
- [청구항 14] 제7항에 있어서, 상기 ii) 단계의 화학기상증착은 수소와 탄소함유 가스의 혼합 가스 분위기로 $900\sim 1,200^{\circ}\text{C}$, 0.1 torr~760 torr에서 10분~3시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 대면적의 단결정 단일막 그래핀의 제조방법.
- [청구항 15] 제14항에 있어서, 상기 수소와 탄소함유 가스의 혼합 가스 분위기는 수소 1~100 sccm/탄소함유 가스 10~100 sccm으로 주입되는 것을 특징으로 하는 대면적의 단결정 단일막 그래핀의 제조방법.
- [청구항 16] 제14항 또는 제15항에 있어서, 상기 탄소함유 가스는 탄화수소가스, 기상 탄화수소화합물, 탄소수 1 내지 6의 기상 알코올, 일산화탄소, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 것을 특징으로 하는 대면적의 단결정 단일막 그래핀의 제조방법.
- [청구항 17] 제16항에 있어서, 상기 탄화수소가스는 메탄, 에탄, 프로판, 부탄, 에틸렌, 프로필렌, 부틸렌, 아세틸렌, 부타디엔, 및 이들의

- 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 것을 특징으로 하는 대면적의 단결정 단일막 그래핀의 제조방법.
- [청구항 18] 제16항에 있어서, 상기 기상 탄화수소화합물은 펜탄, 헥산, 사이클로헥산, 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 것을 특징으로 하는 대면적의 단결정 단일막 그래핀의 제조방법.
- [청구항 19] 제7항에 있어서, 상기 iii) 단계 후, 인위적인 냉각 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 대면적의 단결정 단일막 그래핀의 제조방법.
- [청구항 20] 제19항에 있어서, 상기 냉각 단계는 10~50°C/min의 냉각 속도로 서서히 수행되는 것을 특징으로 하는 대면적의 단결정 단일막 그래핀의 제조방법.
- [청구항 21] 제19항 또는 제20항에 있어서, 상기 냉각 단계는 수소를 10~1,000 sccm으로 주입하면서 수행되는 것을 특징으로 하는 대면적의 단결정 단일막 그래핀의 제조방법.
- [청구항 22] 제1항에 따른 대면적의 단결정 단일막 그래핀을 포함하는 투명 전극.
- [청구항 23] 제1항에 따른 대면적의 단결정 단일막 그래핀을 포함하는 표시 소자.
- [청구항 24] 제1항에 따른 대면적의 단결정 단일막 그래핀을 포함하는 반도체 소자.
- [청구항 25] 제1항에 따른 대면적의 단결정 단일막 그래핀을 포함하는 분리막.
- [청구항 26] 제1항에 따른 대면적의 단결정 단일막 그래핀을 포함하는 연료전지.
- [청구항 27] 제1항에 따른 대면적의 단결정 단일막 그래핀을 포함하는 태양전지.
- [청구항 28] 제1항에 따른 대면적의 단결정 단일막 그래핀을 포함하는 센서.

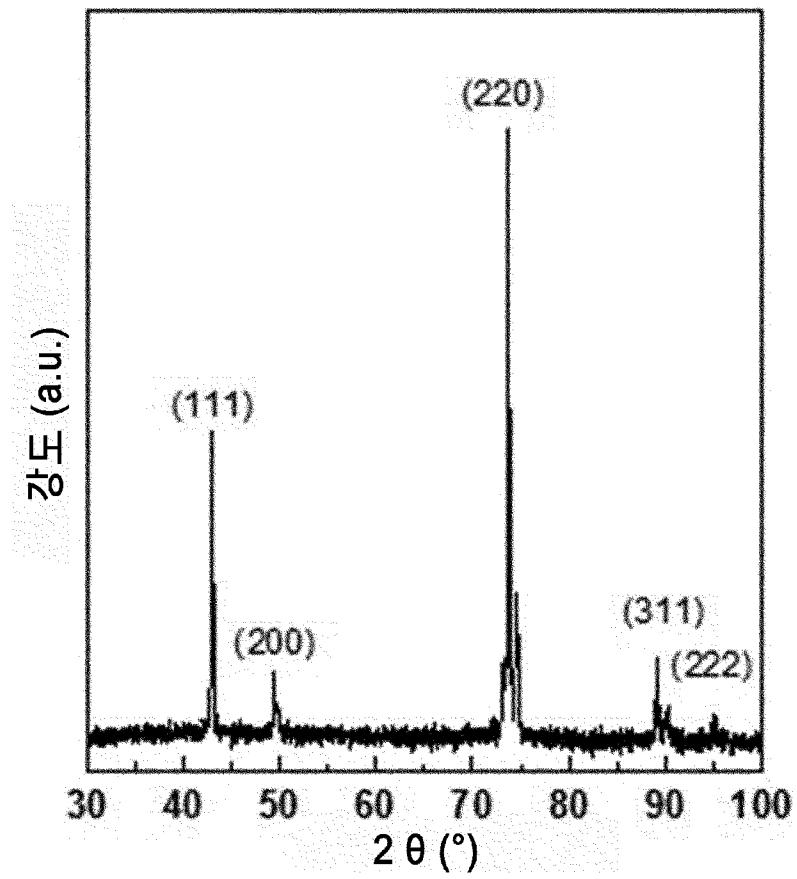
[Fig. 1]



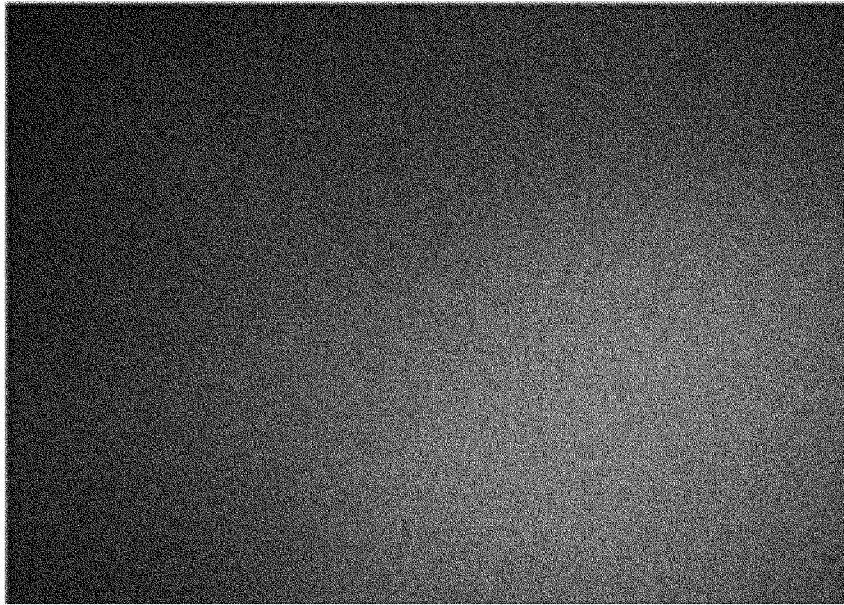
[Fig. 2]



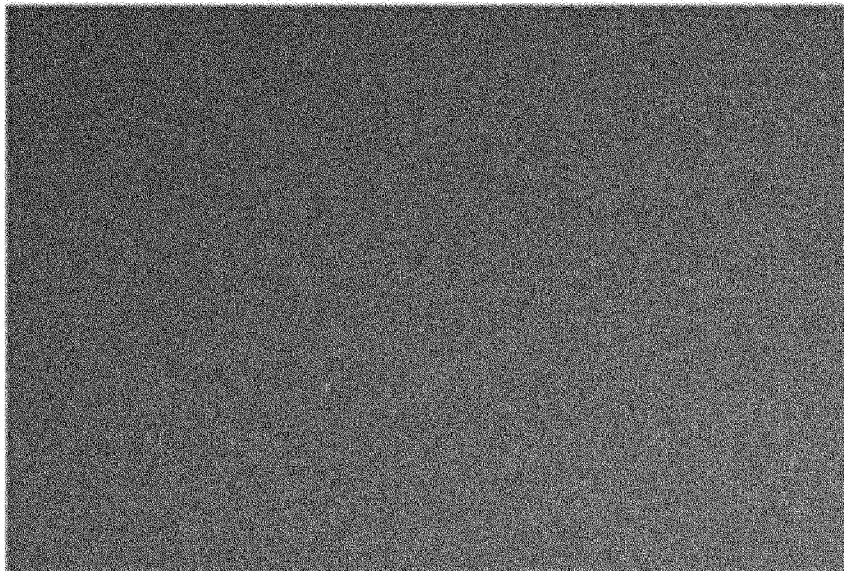
[Fig. 3]



[Fig. 4]

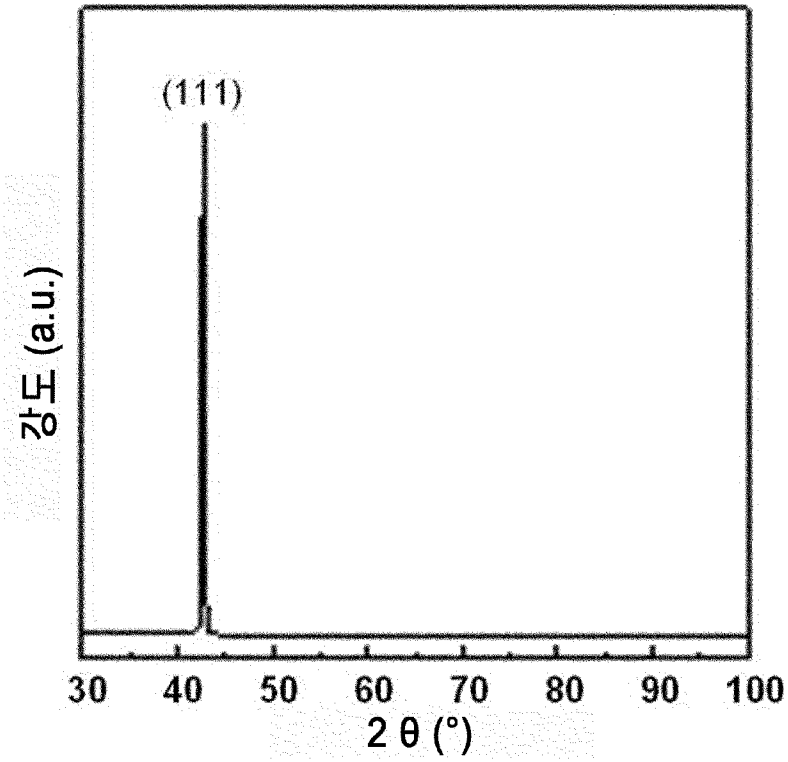


x 500

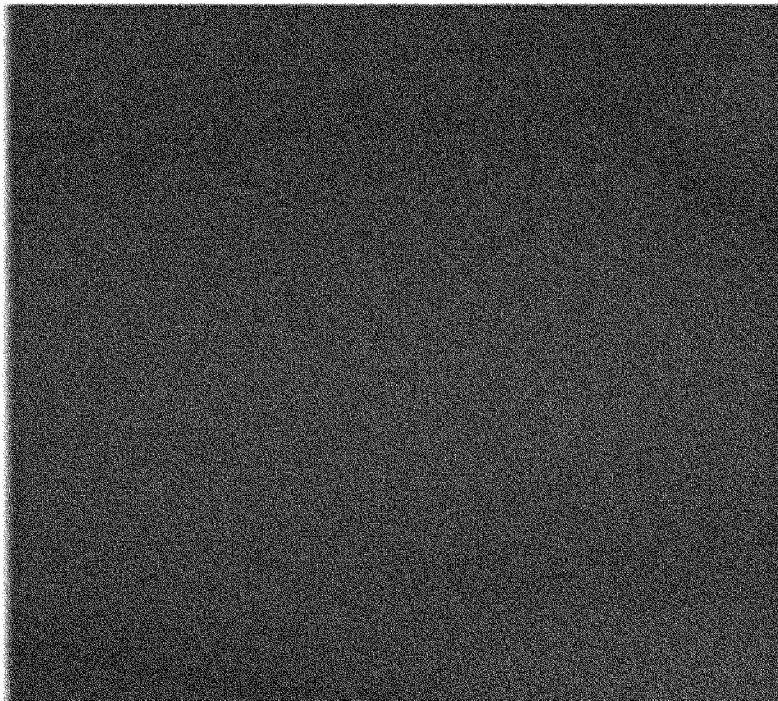


x 3000

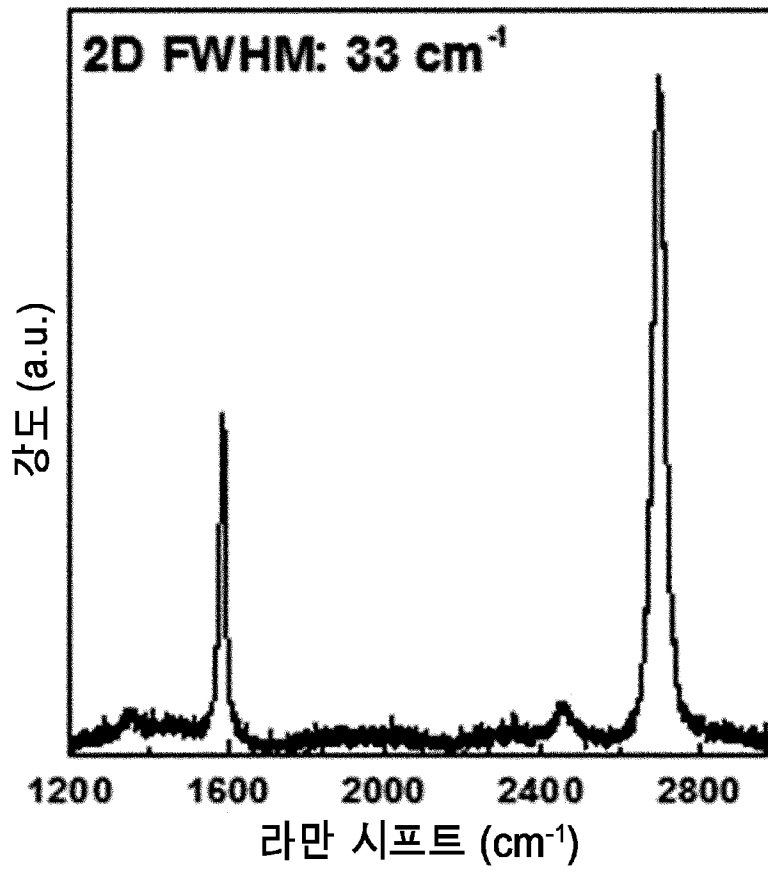
[Fig. 5]



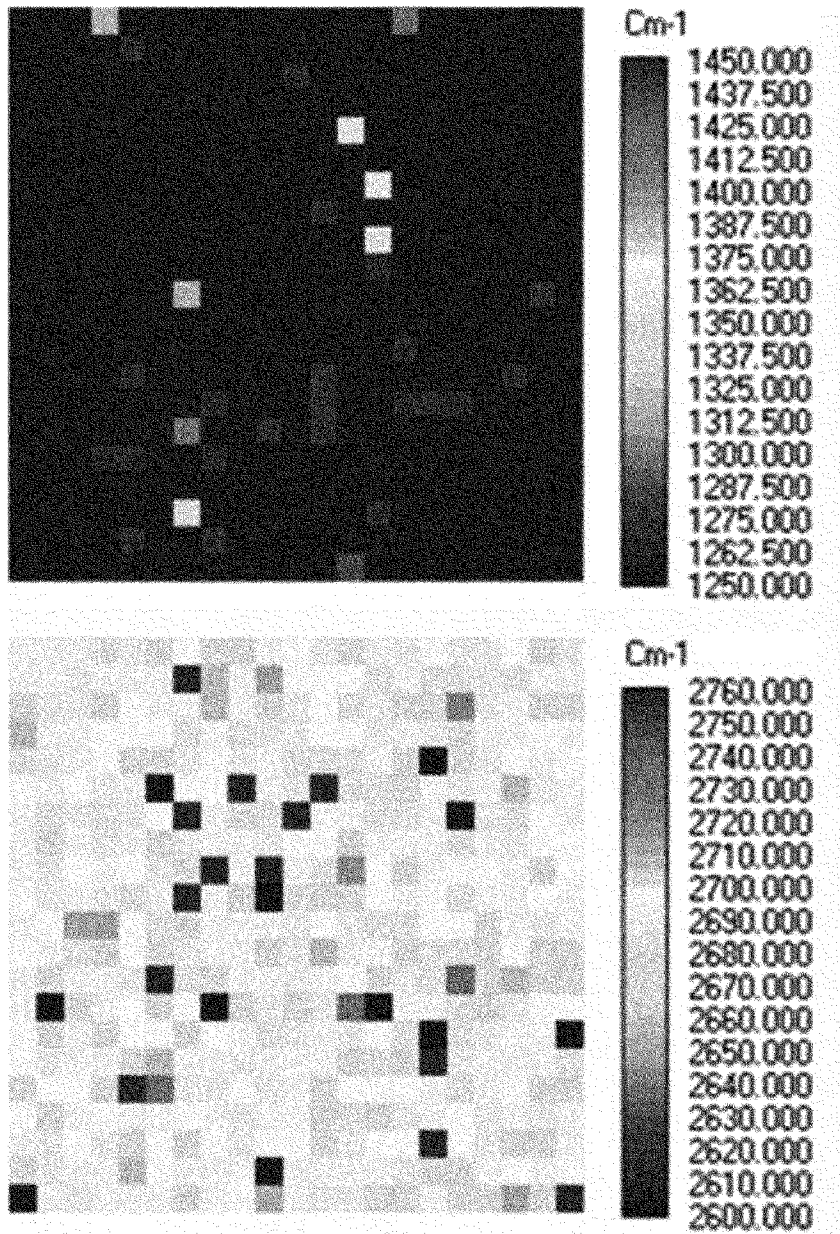
[Fig. 6]



[Fig. 7]



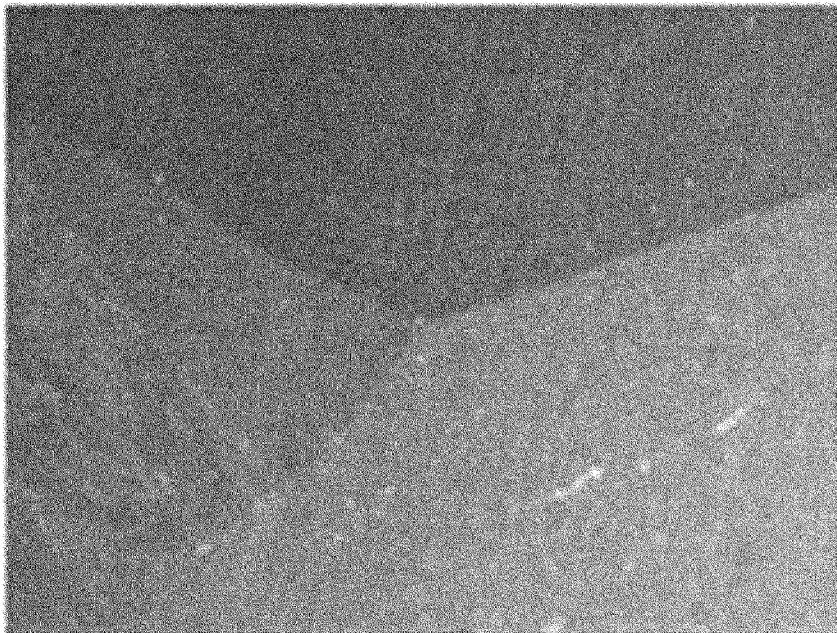
[Fig. 8]



[Fig. 9]

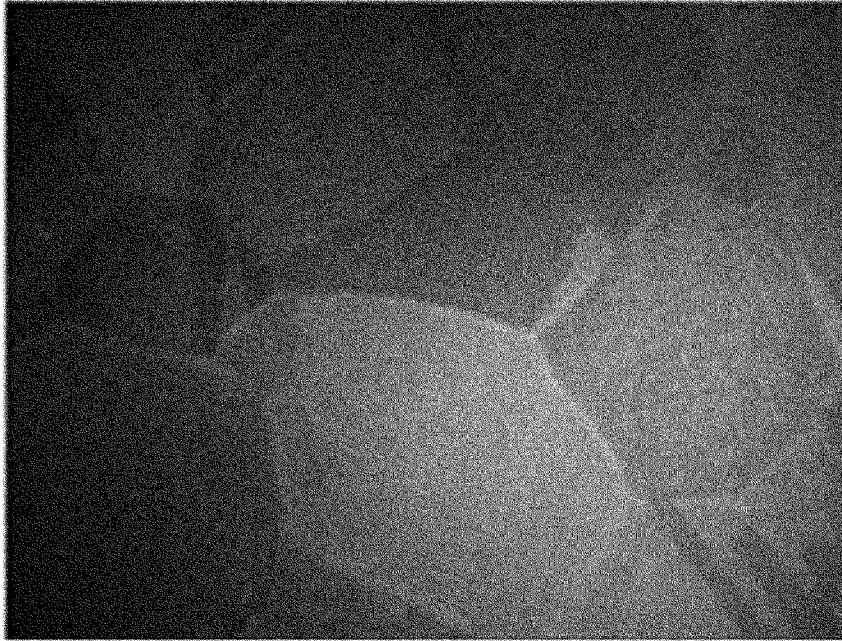


x 500

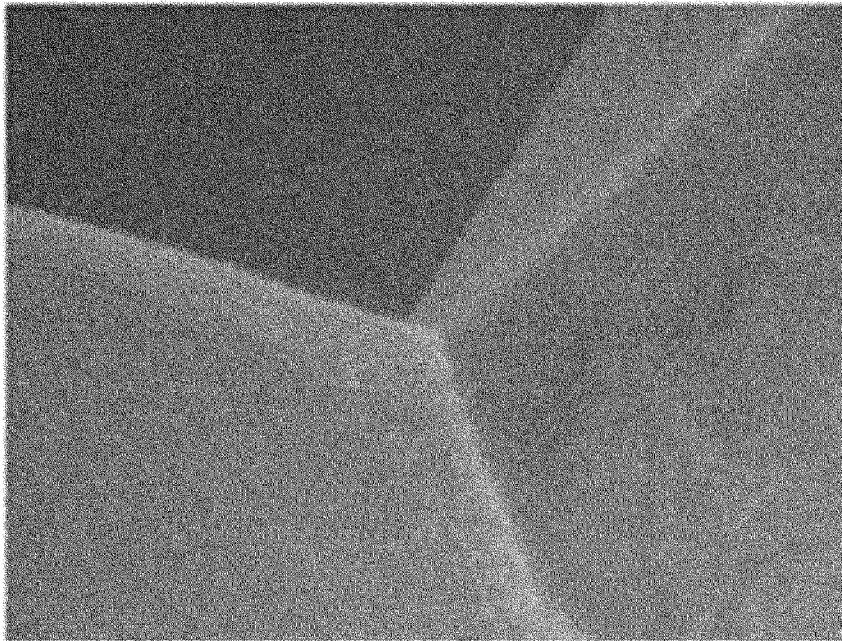


x 3000

[Fig. 10]

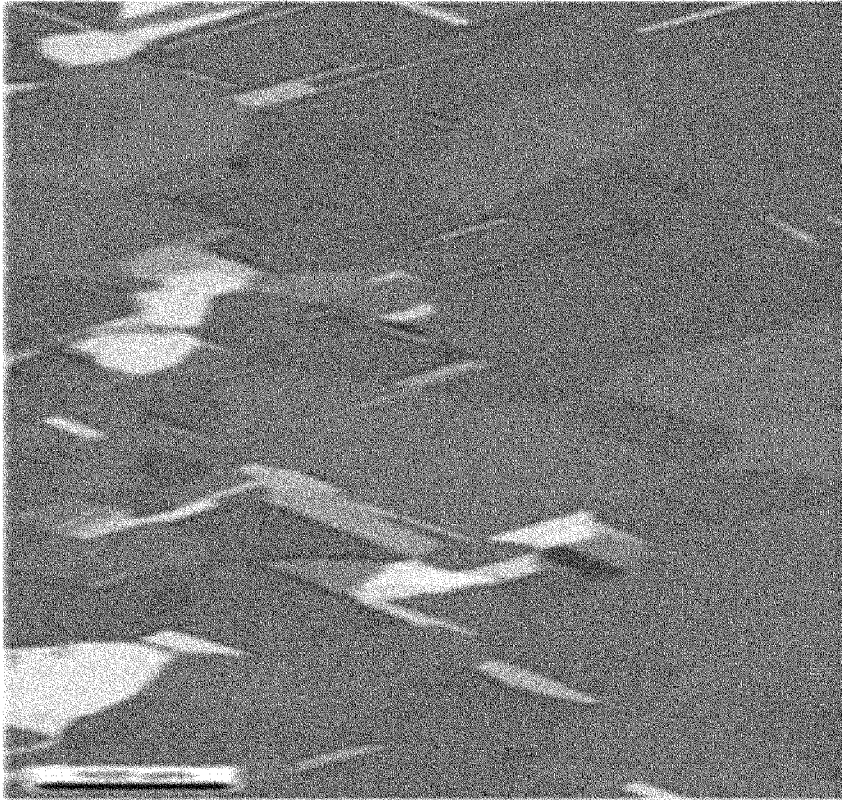


x 500

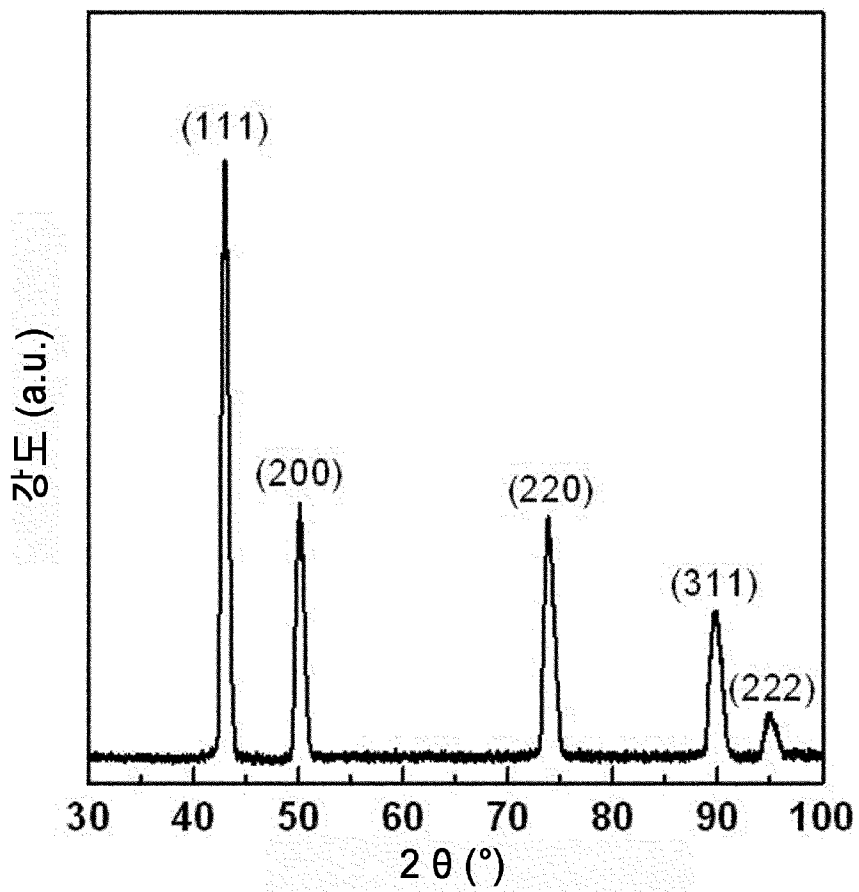


x 3000

[Fig. 11]



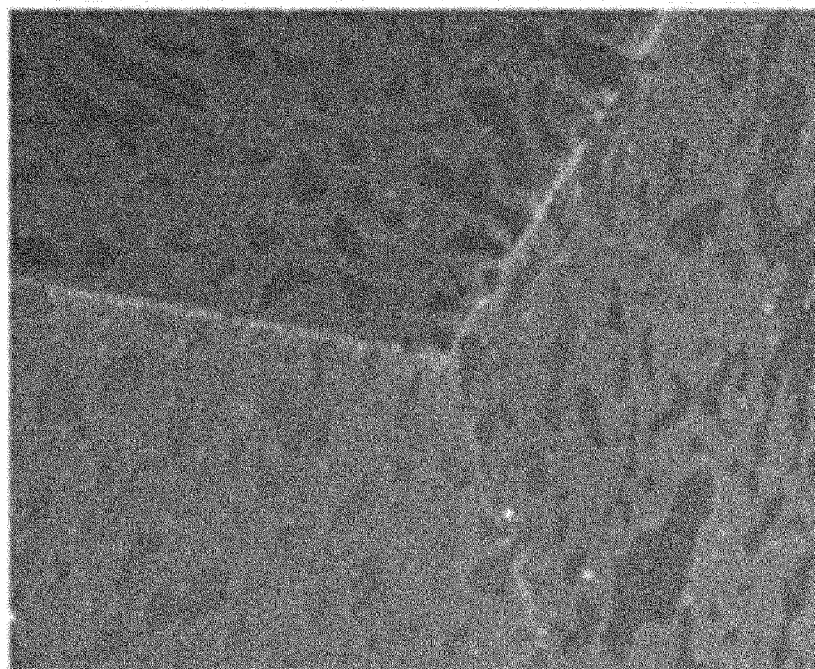
[Fig. 12]



[Fig. 13]

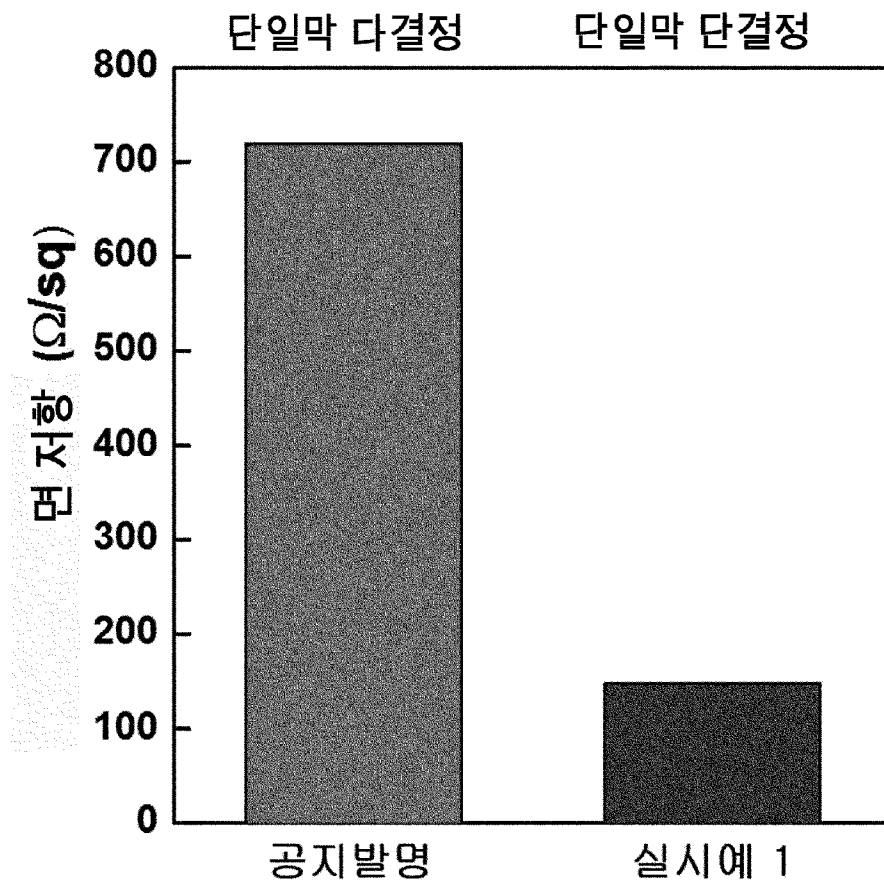


x 500

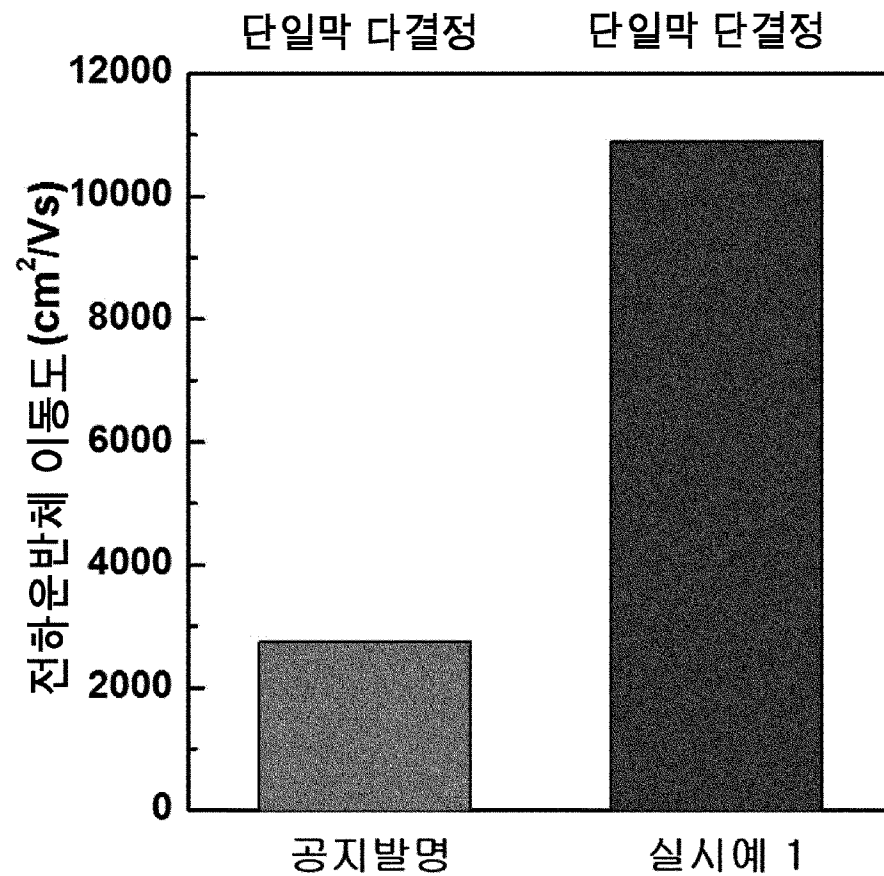


x 3000

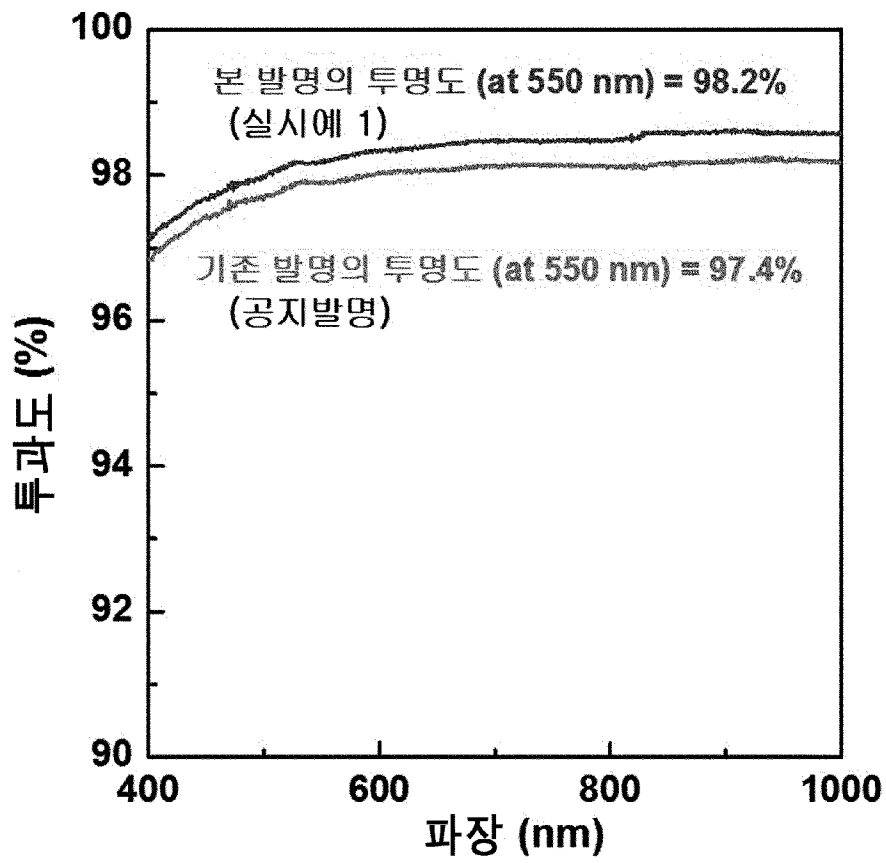
[Fig. 14]



[Fig. 15]



[Fig. 16]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2014/004517

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C23C 16/22(2006.01)i, C23C 28/00(2006.01)i, C23C 16/44(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)

C23C 16/22; B32B 9/00; B32B 15/04; C01B 31/02; C30B 29/02; C23C 16/26; C01B 31/04; B44C 1/22; C23C 28/00; C23C 16/44

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, single crystal, metal catalyst layer, heat treatment, chemical vapor deposition : CVD

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2010-0021708 A1 (KONG et al.) 28 January 2010 See abstract; paragraphs [0032]-[0034] and [0048]-[0049]; claims 1-10 and 15-18; and figures 1-3.	1-9, 22-28
A		10-21
A	KR 10-2013-0020351 A (KOREA ELECTROTECHNOLOGY RESEARCH INSTITUTE) 27 February 2013 See abstract; paragraphs [0038]-[0067]; claim 1; and figure 1.	1-28
A	KR 10-2013-0000964 A (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.) 03 January 2013 See abstract; paragraphs [0021]-[0031]; claims 1-6; and figure 1.	1-28
A	US 2012-0196074 A1 (AGO et al.) 02 August 2012 See abstract; paragraph [0166]; claim 12; and figures 1 and 20.	1-28
A	EP 2540862 A1 (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) 02 January 2013 See abstract; paragraphs [0011]-[0015]; claims 1-7; and figures 1 and 3.	1-28



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

28 AUGUST 2014 (28.08.2014)

Date of mailing of the international search report

28 AUGUST 2014 (28.08.2014)

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/KR2014/004517

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
US 2010-0021708 A1	28/01/2010	US 8535553 B2 WO 2009-129194 A2 WO 2009-129194 A3	17/09/2013 22/10/2009 25/02/2010
KR 10-2013-0020351 A	27/02/2013	NONE	
KR 10-2013-0000964 A	03/01/2013	NONE	
US 2012-0196074 A1	02/08/2012	US 8697230 B2 WO 2011-025045 A1	15/04/2014 03/03/2011
EP 2540862 A1	02/01/2013	CN 102859032 A KR 10-2013-0001253 A US 2013-0052121 A1 WO 2011-105530 A1	02/01/2013 03/01/2013 28/02/2013 01/09/2011

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C23C 16/22(2006.01)i, C23C 28/00(2006.01)i, C23C 16/44(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C23C 16/22; B32B 9/00; B32B 15/04; C01B 31/02; C30B 29/02; C23C 16/26; C01B 31/04; B44C 1/22; C23C 28/00; C23C 16/44

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, 단결정, 금속 촉매층, 열처리, 화학기상증착

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	US 2010-0021708 A1 (KONG 외 2명) 2010.01.28 요약; 단락 [0032]-[0034]와 [0048]-[0049]; 청구항 1-10과 15-18; 및 도면 1-3 참조.	1-9, 22-28
A		10-21
A	KR 10-2013-0020351 A (한국전기연구원) 2013.02.27 요약; 단락 [0038]-[0067]; 청구항 1; 및 도면 1 참조.	1-28
A	KR 10-2013-0000964 A (삼성전자주식회사) 2013.01.03 요약; 단락 [0021]-[0031]; 청구항 1-6; 및 도면 1 참조.	1-28
A	US 2012-0196074 A1 (AGO 외 4명) 2012.08.02 요약; 단락 [0166]; 청구항 12; 및 도면 1과 20 참조.	1-28
A	EP 2540862 A1 (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) 2013.01.02 요약; 단락 [0011]-[0015]; 청구항 1-7; 및 도면 1과 3 참조.	1-28

☐ 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

2014년 08월 28일 (28.08.2014)

국제조사보고서 발송일

2014년 08월 28일 (28.08.2014)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

 대한민국 특허청
(302-701) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)
팩스 번호 +82-42-472-7140

심사관

노지명

전화번호 +82-42-481-8528



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
US 2010-0021708 A1	2010/01/28	US 8535553 B2 WO 2009-129194 A2 WO 2009-129194 A3	2013/09/17 2009/10/22 2010/02/25
KR 10-2013-0020351 A	2013/02/27	없음	
KR 10-2013-0000964 A	2013/01/03	없음	
US 2012-0196074 A1	2012/08/02	US 8697230 B2 WO 2011-025045 A1	2014/04/15 2011/03/03
EP 2540862 A1	2013/01/02	CN 102859032 A KR 10-2013-0001253 A US 2013-0052121 A1 WO 2011-105530 A1	2013/01/02 2013/01/03 2013/02/28 2011/09/01