

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2012-0087486 (43) 공개일자 2012년08월07일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) H01L 29/872 (2006.01)		(71) 출원인 충남대학교산학협력단 대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)
(21) 출원번호	10-2011-0008705	(72) 발명자 김의태 대전광역시 중구 태평로113번길 35 (태평동)
(22) 출원일자	2011년01월28일	(74) 대리인 김원준
심사청구일자	2011년01월28일	

전체 청구항 수 : 총 9 항

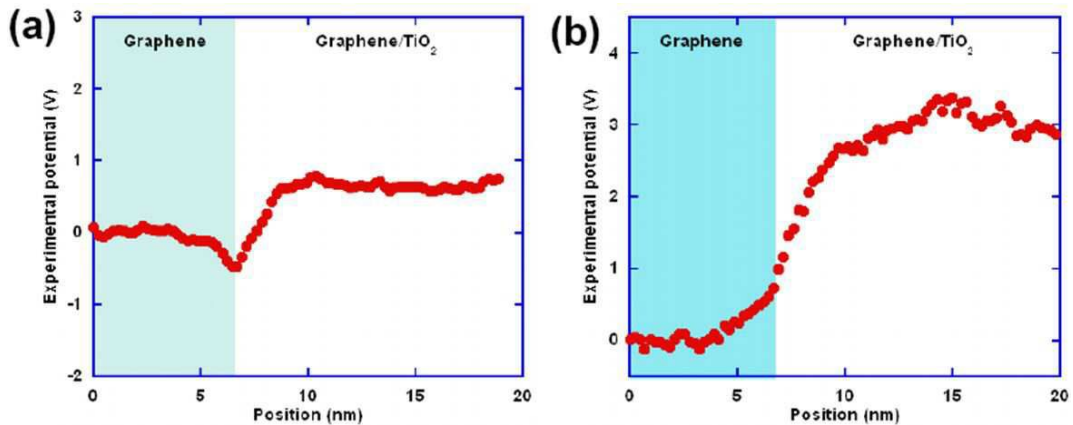
(54) 발명의 명칭 **그래핀-산화물반도체 이중접합 소자 및 그의 제조방법**

(57) 요약

본 발명은 기판상에 화학기상증착법을 사용하여 그래핀을 직접 성장시켜 그래핀(전도체)/산화물반도체의 Schottky 접합 소자 및 그래핀 개질(도핑)에 의한 그래핀(p-type)/산화물반도체(n-type) 또는 그래핀(n-type)/산화물반도체(n-type) 이중 p-n 접합을 형성하는 반도체 소자 및 그 제조법에 관한 것이다.

본 발명에 의하면, 다양한 산화물 또는 반도체 위에서 직접 그래핀을 성장시킬 수 있으므로 기계적 박리공정 또는 Cu 같은 금속기판 위에 성장 후 그래핀을 transferring 하는 복잡한 공정을 생략할 수 있어, 다양한 산화물 및 반도체와 그래핀(전도체)/산화물반도체의 Schottky 접합 소자나 그래핀(반도체)/산화물반도체의 이중접합 p-n 반도체소자를 간편하고 경제적으로 제작할 수 있게 된다.

대표도 - 도5



특허청구의 범위

청구항 1

박막, 나노선, 나노로드, 나노튜브, 나노벨트 또는 나노입자에 직접 기상증착된 그래핀이 코팅되어 있는 것을 특징으로 하는 Schottky 접합 소자.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 그래핀의 소스는 C1~C7인 탄화수소인 것을 특징으로 하는 Schottky 접합 소자.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 박막, 나노선, 나노로드, 나노튜브, 나노벨트 또는 나노입자는 산화물 또는 n-type 또는 p-type 반도체 재질인 것을 특징으로 하는 Schottky 접합 소자.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항에 의한 Schottky 접합 소자의 그래핀이 도핑되어 반도체로 개질된 것을 특징으로 하는 p-n 이중접합 소자.

청구항 5

제 1 항 내지 제 3 항에 의한 Schottky 접합 소자의 제조방법으로서,

(A) 지지판상에 상기 박막, 나노선, 나노로드, 나노튜브, 나노벨트 또는 나노입자 구조를 성장시키는 단계;

(B) 이어서 기상증착법으로 상기 기판상의 박막, 나노선, 나노로드, 나노튜브, 나노벨트 또는 나노입자 구조 위에 그래핀을 성장시키는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 Schottky 접합 소자의 제조방법.

청구항 6

제 5 항에 의한 제조방법의 단계 (B) 이후에,

(C) 상기 그래핀을 p-타입 또는 n-타입 반도체로 변환시키는 도핑하는 단계;를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 p-n 이중접합 소자의 제조방법.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 단계 (C) 이전에, 상기 그래핀 표면을 플라즈마 처리하여 활성화하는 단계를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 p-n 이중접합 소자의 제조방법.

청구항 8

제 6 항 또는 제 7 항에 있어서,

상기 도핑을 위한 도펀트는 B, Li, Be, N, O, F, Na, Mg, Al, P, S 또는 Cl인 것을 특징으로 하는 p-n 이종접합 소자의 제조방법.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

상기 도핑 소스는 boric acid이며, 도핑은 300-1000℃에서 화학기상증착법으로 이루어지는 것을 특징으로 하는 p-n 이종접합 소자의 제조방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 그래핀/산화물반도체 이종접합 반도체소자 및 그의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 그래핀은^{1,2} 탄소 원자의 2차원 육각형 sp^2 결합체로서 massless Dirac fermion처럼 거동하는 전자³ 및 상온 이상 홀효과(anomalous hall effect)⁴ 등의 흥미로운 물리적, 전기적 특성이 보고되고 있다. 이에 따라 최근 고품질 그래핀 제조 및 소자응용에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다.

[0003] 그래핀은 크게 기계적 박리법, 환원제를 이용한 화학적 제조법, 실리콘 카바이드 절연체를 이용한 에피택셜(Epitaxial)법 및 화학증착법(CVD) 등 4가지 방법으로 제조될 수 있다.

[0004] 처음으로 소개된 대표적인 제조법은 그래파이트(highly ordered pyrolytic graphite: HOPG)에서 매우 섬세한 기계적 박리기술을 이용하여 그래핀을 제조하는 것이다.^{1,2} 이어 대면적 그래핀 제조를 위해서 벌크 그래파이트(HOPG)를 강한 산을 이용하여 액상에서 화학적으로 박리하여 그래핀 산화 박막(graphene oxide film)을 기판에 증착 후 화학적 환원법을 이용하는 방법이 연구되고 있다.^{5,6} 그러나 그래핀 산화 시 결정결함이 발생할 수 있어 전기적 특성을 열화시킬 수 있는 단점이 있다.

[0005] SiC (0001) 기판에서 진공 열처리를 통해 에피택시 그래핀 제조를 할 수 있지만, 이 방법에 의하면 기판이 제한될 뿐만 아니라 불균일한 그래핀 층이 형성되는 단점이 있다.^{7,8}

[0006] 최근에는 메탄가스를 이용한 화학기상증착법을 사용하여 Ni 이나 Cu 같은 금속기판 위에서 그래핀을 제조하는 기술이 개발되고 있다.⁹ 그러나 이 방법에 의하면 금속 기판 위에서 성장한 그래핀을 박리하여 원하는 산화물이나 반도체 기판 위로 옮기는 공정(transferring)이 필수적이다. 따라서 공정이 매우 복잡할 뿐만 아니라, 옮겨진 그래핀과 기판 계면에 많은 결함준위가 형성되어 그래핀/기판의 이종접합을 이용한 소자의 거동특성이 매우 열악하다는 한계가 있다.

[0007] 따라서 그래핀의 우수한 특성을 응용한 다양한 소자의 구현을 위해서 산화물이나 반도체 위에서 그래핀을 직접 성장하는 기술이 중요하게 인식되고 있다. 또한 그래핀이 직접 성장된 그래핀/산화물 또는 그래핀/반도체 이종접합 소자 제조기술의 개발이 중요한 주제로 부각되고 있다.

선행기술문헌

비특허문헌

[0008] (비특허문헌 0001) K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov, Science, 306, 666 (2004).

- (비특허문헌 0002) K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. J. Booth, V. V. Khotkevich, S. V. Morozov, A. K. Geim, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A., 102, 10451 (2005).
- (비특허문헌 0003) K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, and A. A. Firsov, Nature, 438, 197 (2005).
- (비특허문헌 0004) Y. B. Zhang, Y. W. Tan, H. L. Stormer, and P. Kim, Nature, 438, 201 (2005).
- (비특허문헌 0005) S. Niyogi, E. Bekyarova, M. E. Itkis, J. L. McWilliams, M. A. Hamon, and R. C. Haddon, J. Am. Chem. Soc., 128, 7720 (2006).
- (비특허문헌 0006) C. G. Navarro, R. T. Weitz, A. M. Bittner, M. Scolari, A. Mews, M. Burghrd, and K. Kern, Nano Lett., 7, 3499 (2007).
- (비특허문헌 0007) G. M. Rutter, J. N. Crain, N. P. Guisinger, T. Li, P. N. First, and J. A. Stroscio, Science, 317, 219 (2007).
- (비특허문헌 0008) C. Faugeras, A. Nerriere, M. Potemski, A. Mahmood, E. Dujardin, C. Berger, and W. A. D. Heer, Appl. Phys. Lett., 92, 011914 (2008).
- (비특허문헌 0009) K. S. Kim, Y. Zhao, H. Jang, S. Y. Lee, J. M. Kim, K. S. Kim, J. H. Ahn, P. Kim, J. Choi, and B. H. Hong., Nature, 457, 706 (2009).

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0009] 본 발명은, 그래핀을 각종 기판상에 직접 성장시키는 방법을 이용한 그래핀/산화물반도체 이중접합 소자 및 그의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [0010] 즉, 본 발명은 그래핀/산화물반도체 Schottky 접합 및 p-n 이중접합 소자 및 그의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0011] 진술한 과제를 해결하기 위한 본 발명은, 기판상에 화학기상증착법을 사용하여 그래핀을 직접 성장시켜 그래핀(전도체)/산화물반도체의 Schottky 접합 소자 및 그래핀 개질(도핑)에 의한 그래핀(p-type)/산화물반도체(n-type) 또는 그래핀(n-type)/산화물반도체(n-type) 이중 p-n 접합을 형성하는 반도체 소자 및 그 제조법에 관한 것이다.
- [0012] (1) 접합소자
- [0013] 본 발명은, 박막(thin film) 및 나노선(nanowire), 나노로드(nanorod), 나노튜브(nanotube), 나노벨트(nanobelt)와 같은 일차원 나노구조, 그리고 나노입자(nanoparticle)에 직접 기상증착된 그래핀이 코팅되어 있는 Schottky 접합 소자에 관한 것이다. 또한 본 발명은, 상기 Schottky 접합 소자의 그래핀이 도핑되어 p-타입 또는 n-타입 반도체로 개질된 p-n 이중접합 소자에 관한 것이다.
- [0014] 본 발명에서, 상기 그래핀의 소스로는 메탄, 메탄올, 에탄올 또는 아세톤 등과 같은 C1~C7인 탄화수소를 사용할 수 있다.
- [0015] 본 발명에서, 상기 나노구조나 나노입자의 재질은 TiO₂, ZnO, Fe₂O₃ 또는 종래 알려져 있거나 추후 개발될 유사한 특성을 가진 산화물이거나 Si, Ge, GaAs, InAs, InP, SiC 등 각종 n-type 또는 p-type 반도체일 수 있다.
- [0016] 본 발명에서 상기 도핑을 위한 도펀트는 B, Li, Be, N, O, F, Na, Mg, Al, P, S, Cl 등 그래핀에 도핑되어 p-

type 또는 n-type 반도체 그래핀을 형성할 수 있는 다양한 원소일 수 있다. 예를 들면, 원소주기율표상에서 I 족, II족, III족 원소(B, Li, Be, Na, Mg, Al 등)는 p-type 그래핀 도핑을 위해 사용될 수 있고 V족, VI족, VII족 원소(N, O, F, P, S, Cl 등)는 n-type 그래핀 도핑을 위해 이용될 수 있다.

- [0017] (2) 소자의 제조방법
- [0018] 본 발명은, (A) 기판상에 상기 박막, 나노선, 나노로드, 나노튜브, 나노벨트 또는 입자 구조를 성장시키는 단계 (B) 이어서 기상증착법으로 상기 박막, 나노선, 나노로드, 나노튜브, 나노벨트 또는 나노입자 구조 위에 그래핀을 성장시키는 단계;를 포함하는 상기 Schottky 접합 소자의 제조방법에 관한 것이다. 물론 다른 루트를 통해 위와 같은 나노구조체를 입수할 수 있다면 나노구조체를 성장시키는 단계 (A)는 생략이 가능하다.
- [0019] 본 발명의 상기 단계 (A)에서 상기 다양한 나노구조의 성장은, 하기 예시한 방법 이외에도 종래 알려진 다양한 방법을 활용할 수 있을 것이다. 본 발명에서 기판은 본 발명에 의한 접합소자를 구성하는 요소가 아니라 제조 과정에서 단순히 나노구조물을 지지하는 지지판(support plate) 기능을 하는 것이며, 그의 재질은 제한이 없다.
- [0020] 본 발명에서 상기 단계 (B)는 900-1300, 700-1400 torr 분위기에서 수행되는 것이 바람직하다.
- [0021] 또한 본 발명은, 상기 단계 (B) 이후에, (C) 상기 그래핀을 p-타입 또는 n-타입 반도체로 변환시키는 도핑하는 단계;를 추가로 포함하는 p-n 이종접합 소자의 제조방법에 관한 것이다. 이때, 상기 단계 (C) 이전에, 상기 그래핀 표면을 플라즈마 처리하여 활성화하는 단계를 추가하는 것이 바람직하다.
- [0022] 본 발명에서 상기 도핑을 위한 도펀트는 B, Li, Be, N, O, F, Na, Mg, Al, P, S, Cl 등 그래핀에 도핑되어 p-type 및 n-type 반도체 그래핀을 형성할 수 있는 다양한 원소일 수 있다.
- [0023] 본 발명에서, 상기 도핑 소스는 boric acid이며, 도핑은 300-1000에서 화학기상증착법으로 수행할 수 있다.

발명의 효과

- [0024] 본 발명에 의하면, 다양한 산화물 또는 반도체 위에서 직접 그래핀을 성장시킬 수 있으므로 기계적 박리공정 또는 Cu 같은 금속기판 위에 성장 후 그래핀을 transferring 하는 복잡한 공정을 생략할 수 있다.
- [0025] 또한 본 발명에 의하면, 다양한 산화물 및 반도체와 그래핀(전도체)/산화물반도체의 Schottky 접합 소자나 그래핀(반도체)/산화물반도체의 이종접합 p-n 반도체소자를 간편하고 경제적으로 제작할 수 있게 된다.
- [0026] 나아가 본 발명에 의하면, 나노구조를 기반으로 한 나노소자를 제작할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0027] 도 1은 본 발명에서 (a) Ti/기판 준비, (b) n-type 반도체 TiO_2 나노선 제조, (c) TiO_2 나노선 위에 그래핀을 직접 성장하여 제조한 그래핀(전도체)/ TiO_2 (n-type) Schottky 소자구조, 그리고 (d) 그래핀에 boron을 도핑하여 제조한 그래핀(p-type)/ TiO_2 (n-type) 이종접합 p-n 소자구조를 보여주는 예시적 구조도.
- 도 2는 본 발명에서 제조한 (a) TiO_2 나노선, (b) 그래핀을 5분간 성장한 그래핀/ TiO_2 나노선, 그리고 (c) 그래핀을 60분간 성장한 그래핀/ TiO_2 나노선의 주사전자현미경 사진.
- 도 3은 본 발명에서 메탄올, 에탄올 그리고 아세톤을 사용하여 1000에서 1분간 그래핀을 성장한 그래핀/ TiO_2 나노선들의 라만 스펙트럼 도표.
- 도 4는 본 발명에서 그래핀을 5분간 성장한 그래핀/ TiO_2 나노선의 (a) 저배율 투과전자현미경 사진과 (b) 고분해능 투과전자현미경 사진. 화살표는 TiO_2 나노선의 성장방향을 나타냄.
- 도 5는 본 발명에서 제조한 (a) 그래핀(전도체)/ TiO_2 (n-type 산화물반도체)의 Schottky 접합 소자구조와 (b) 그

라핀(p-type)/TiO₂(n-type 산화물반도체)의 p-n 이종접합 소자구조를 holography 투과전자현미경을 사용하여 측정한 포텐셜 분포 도표.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0028] 이하 첨부된 도면과 사전실험 및 실시 예를 참조하여 본 발명을 보다 상세히 설명한다. 그러나 이러한 도면과 사전실험 및 실시 예는 본 발명의 기술적 사상의 내용과 범위를 쉽게 설명하기 위한 예시일 뿐, 이에 의해 본 발명의 기술적 범위가 한정되거나 변경되는 것은 아니다. 또한 이러한 예시에 기초하여 본 발명의 기술적 사상의 범위 안에서 다양한 변형과 변경이 가능함은 당업자에게는 당연할 것이다.
- [0029] 또한 하기 상세한 설명 및 실시예에서는 나노구조로서는 나노선을, 재질로는 TiO₂를, 그래핀 성장을 위한 탄소원으로 메탄올, 에탄올과 아세톤을, 도핑 소스로는 boron을 예시적으로 사용하였으나, 당업자가 다른 것(예를 들면, C1~C7인 탄화수소)들과 다른 방법들을 선택하여 동일유사한 결과를 얻을 수 있음은 자명하다.
- [0030] 본 발명은 그래핀 소재의 Schottky 접합 소자와 이종 p-n 접합 소자 및 이들의 제조방법에 관한 것이다. 그러나 접합 소자 자체는 상기 제조방법을 통해 제조될 수 있고, 이종 p-n 접합 소자는 Schottky 접합 소자로부터 제작되므로, 이하에서는 그래핀 소재의 p-n 접합 소자 제조방법을 중심으로 본 발명을 단계별로 상세하게 설명한다.
- [0031] 본 발명은, 도 1에 나타낸 것과 같이 (A) 기판상에 나노구조(예시적으로 나노선)를 성장시키는 단계 (B) 이어서 상기 나노선 위에 그래핀을 성장시키는 단계 및 (C) 상기 그래핀을 도핑(도펀트로 boron을 예시)하여 p-타입 또는 n-타입 반도체(예시적으로 p-타입 반도체)로 변환시키는 단계를 포함하는 상기 그래핀/산화물반도체 이종접합 소자의 제조방법에 관한 것이다.
- [0032] (1) TiO₂ 나노선의 제조
- [0033] 예시적으로, TiO₂ 나노선은 다음과 같은 과정으로 제작될 수 있다.
- [0034] 기판 위에 Ti 금속층을 스퍼터링법이나 진공증착법으로 증착하고(도 1(a)) 열처리로에 장착한다. 이어서, 5℃ 메탄올을 아르곤 가스 150SCCM으로 bubbling시켜 열처리로로 유입시킨다. 열처리로의 압력을 1~100torr로, 온도를 600~900℃ 범위를 유지하면서 n-type 반도체 TiO₂ 나노선을 성장시킨다(도 1(b)).
- [0035] 이때 원하는 나노선의 길이에 따라 성장시간을 설정하게 된다.
- [0036] (2) 그래핀 형성
- [0037] 적절한 길이와 밀도의 나노선이 형성되면, 계속해서 5 메탄올을 아르곤 가스 150SCCM으로 bubbling시켜 유입시키면서 열처리로를 700~1400 torr 분위기, 900~1300℃ 범위의 온도를 유지하면 나노선 위에 그래핀이 화학기상증착에 의해 성장한다(도 1(c)). 상기 범위보다 낮은 온도에서 제조하는 경우 결정결함이 많은 그래핀이 형성되며, 높은 온도에서 제조하는 경우 상기 그래핀/TiO₂ 나노선 계면에 TiC 등 원하지 않는 상이 형성되어 반도체 소자 특성을 열화시킬 수 있다.
- [0038] 그래핀 원료로서 메탄올 뿐만 아니라 에탄올, 아세톤, 메탄가스 등 탄화수소계열을 사용할 수 있다.
- [0039] 원하는 그래핀의 두께에 따라 성장시간을 조절한다.
- [0040] 이렇게 성장된 그래핀은 전도체로서 n-type 반도체인 TiO₂와 전도체/반도체인 Schottky 접합 반도체소자를 형성하게 된다.

[0041] (3) 그래핀 개질

- [0042] 위와 같이 제조된 전도체 특성의 그래핀을 예를 들면 p-type 반도체로 개질하기 위해 예를 들면 다음과 같이 boron 도핑한다(도 1(d)).
- [0043] Schottky 접합 반도체소자를, 아르곤과 수소 플라즈마 분위기의 300-1000℃ 온도에서 rf power 20-100W로 5분 이상 처리하여 그래핀 표면을 활성화(이를 생략할 수 있음)한 다음 역시 상기와 같은 조건에서 5분 이상 Boron 도핑한다. 상기 범위보다 온도가 낮은 경우 boron 소스의 분해가 이루어지지 않아 도핑이 이루어지지 않으며, 온도가 높은 경우 그래핀이 분해되고 손상을 받을 수 있다. boron 원료로는 boric acid ($B(OH)_3$)를 사용할 수 있다.
- [0044] 이러한 Boron 도핑을 통해 그래핀은 p-type 반도체로 개질되어 그래핀(p-type)/산화물반도체(n-type)인 이중접합 p-n 반도체소자가 형성된다.
- [0045] <실시예> 그래핀/산화물반도체 소자 제작 및 특성 분석
- [0046] 1. TiO_2 나노선의 제조와 결과분석
- [0047] Ti 금속층이 스퍼터링된 기판이 장착된 열처리로에 5℃ 메탄올을 아르곤 가스 150SCCM으로 bubbling시켜 유입시켰다. 열처리로를 700℃, 7torr로 유지하면서 60분동안 TiO_2 나노선을 성장시켰다.
- [0048] 주사전자현미경(SEM)으로 분석한 결과, 두께 수십 nm의 TiO_2 나노선이 수 μm 길이로 잘 성장한 것을 볼 수 있다(도 2(a)).
- [0049] 2. 그래핀 형성(그래핀(전도체)/산화물반도체 제작) 및 결과분석
- [0050] (1) 위에서 제작된 TiO_2 나노선이 생성된 기판이 장착된 열처리로에 계속해서 5℃ 메탄올을 아르곤 가스 150SCCM으로 bubbling시켜 유입시키면서 1000℃, 1100torr를 유지하면서 5분 및 60분간 나노선 위에 그래핀이 화학기상증착에 의해 성장되도록 하여 그래핀(전도체)/산화물반도체 샘플을 제작하였다.
- [0051] 주사전자현미경(SEM)으로 분석한 결과, 5분간 성장시킨 경우에는 매우 얇은 그래핀층이 나노선 위에 형성되며(도 2(b)), 60분간 성장시킨 경우에는 그래핀이 나노선 전체를 덮어 형성(도 2(c))되는 것을 확인할 수 있다.
- [0052] 5분간 성장시킨 그래핀(전도체)/산화물반도체 샘플을 투과전자현미경(TEM)으로 분석하였다. 저배율 TEM 사진(도 4(a))에서 TiO_2 나노선 위에 그래핀이 형성된 것을 볼 수 있으며, 고분해능 TEM 사진(도 4(b))에서 TiO_2 나노선에 그래핀이 3층 정도 코팅되어 있음을 볼 수 있다.
- [0053] 이상과 같은 전자현미경 관찰을 통해, TiO_2 나노선을 매개로 나노선 전체에 걸쳐 그래핀이 1-수 층(위치에 따라 2-3층에서 10층) 코팅되어 있음을 확인할 수 있다.
- [0054] (2) 그래핀 확인을 위한 스펙트럼 분석
- [0055] 탄소 소스로 메탄올 및 에탄올, 아세톤을 소스로 사용하여 위 2(1)과 동일한 조건에서 TiO_2 나노선 위에 1분간 그래핀을 성장시켜 그래핀(전도체)/산화물반도체 샘플을 제작하였다.
- [0056] 이렇게 제작된 샘플의 TiO_2 나노선 위에 형성된 얇은 층이 그래핀인지를 확인하기 위해 라만(Raman) 스펙트럼 분석을 수행하였다(도 3).
- [0057] 세 가지 샘플 모두 $1355cm^{-1}$, $1590cm^{-1}$ 에서 명확히 그래핀과 관련된 피크들을 보이고 있다. $1590cm^{-1}$ 의 G 밴드 피크는 탄소의 sp^2 결합구조의 포논 진동에 의한 결과로서 그래핀이 형성된 것을 보인다. 반면 $1355cm^{-1}$ 의 D 밴드 피크는 sp^3 결합구조나 bond-angle disorder, 결합 등에 의한 포논 진동에 의한 결과로서 발생된다.
- [0058] 소스가 메탄올인 샘플에서 에탄올이나 아세톤을 소스로 한 샘플과는 달리 $2700cm^{-1}$ 에서 비교적 강한 2D band 라만 피크가 관찰되었다. 이 2D 밴드 피크는 유한한 크기와 격자결함에 의해 발생하는 것으로서 메탄올을 소스로

하면 에탄올이나 아세톤을 소스로 하는 것 보다 더 결정품질이 우수한 그래핀을 생성할 수 있음을 보여준다.

[0059] **3. 그래핀 개질-그래핀(반전도체)/산화물반도체의 제작**

[0060] 위 2(1)에서 제작한 5분간 그래핀을 성장시킨 그래핀(전도체)/산화물반도체 구조에서 전도체 그래핀을 boron을 도핑을 통해 n-type 반도체 그래핀으로 개질하였다.

[0061] 아르곤과 수소(10%) 혼합가스를 150SCCM 공급하면서 500℃에서 rf 플라즈마 power 30W, 반응압력 700mtorr로 10분간 상기 그래핀(전도체)/산화물반도체의 그래핀 표면을 활성화하였다. 이어서 boric acid를 125로 승화시켜 아르곤 가스 50SCCM으로 플라즈마 반응로로 공급하면서 10분간 도핑처리하였다. 이때 다른 조건은 변화시키지 않았다.

[0062] **4. 그래핀/산화물반도체 소자의 특성 분석**

[0063] 이상에서 제조된 전술한 실시예에서 제조된, 그래핀/산화물반도체(TiO_2)를 이용한 반도체소자 특성을 holography TEM을 사용하여 분석 및 확인하였다.

[0064] (1) 개질전 샘플의 분석

[0065] holography TEM을 사용하여 측정된 개질전 그래핀/산화물반도체(TiO_2)의 포텐셜 분포 결과를 도 5(a)에 도시하였다. 개질전의 그래핀은 전도체이고 TiO_2 는 n-type 산화물반도체이며, 양자는 Schottky 접합을 형성한 것을 확인할 수 있다.

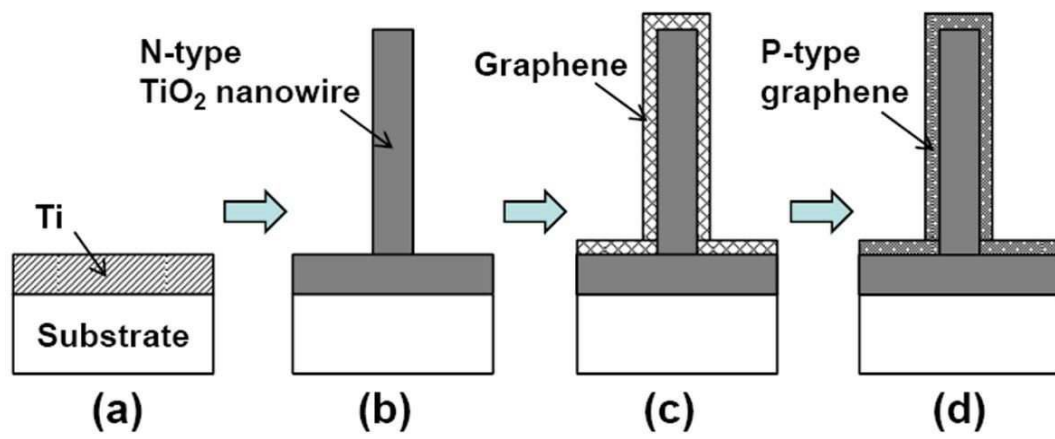
[0066] 개질전의 그래핀/ TiO_2 나노선의 Schottky 접합 포텐셜 차이는 약 0.6V임을 볼 수 있다. 또한, 계면에서는 포텐셜 차이가 1V 이상으로 커지는데 이는 계면에 존재하는 결함준위 때문인 것으로 판단된다.

[0067] (2) 도핑된 샘플의 분석

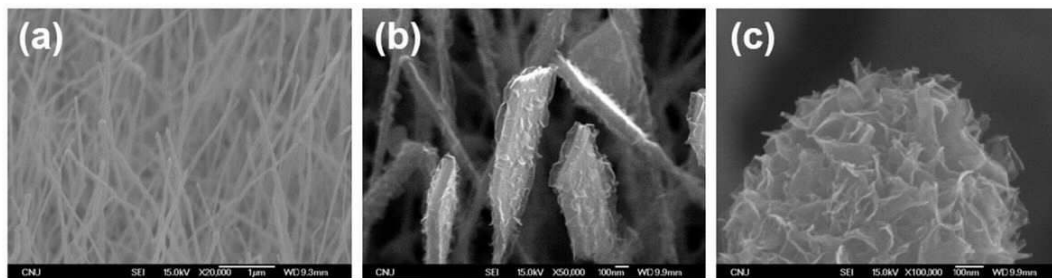
[0068] 상기와 같이 boron 도핑된 그래핀(p-type)/ TiO_2 (n-type) 이중접합 p-n 반도체구조의 holography TEM 결과를 도 5(b)에 도시하였다. 접합포텐셜 차이는, 도핑되지 않은 샘플(Schottky 접합 구조)이 약 0.6 V 인데 비해 매우 큰 3V 정도임을 알 수 있다. 이러한 큰 포텐셜 차이는 boron 도핑에 의해 전도체였던 그래핀이 p-type 반도체로 변환되었고, 이에 의해 Schottky 접합이 p-n 접합으로 변형된 것임을 나타낸다. 특히, 도핑되지 않은 샘플(Schottky 접합 구조)과는 달리 TiO_2 뿐만 아니라 그래핀에서도 4nm 정도의 공핍영역이 발생한 것을 관찰할 수 있다. 이는 그래핀이 p-type 반도체로 변환되었음을 나타내는 직접적인 증거이다.

도면

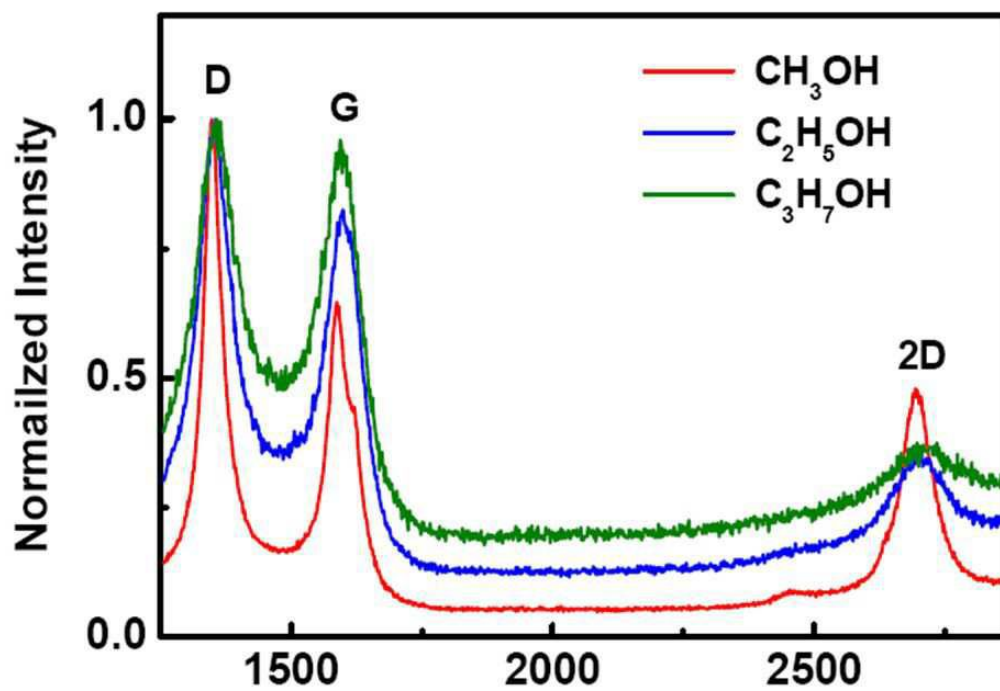
도면1



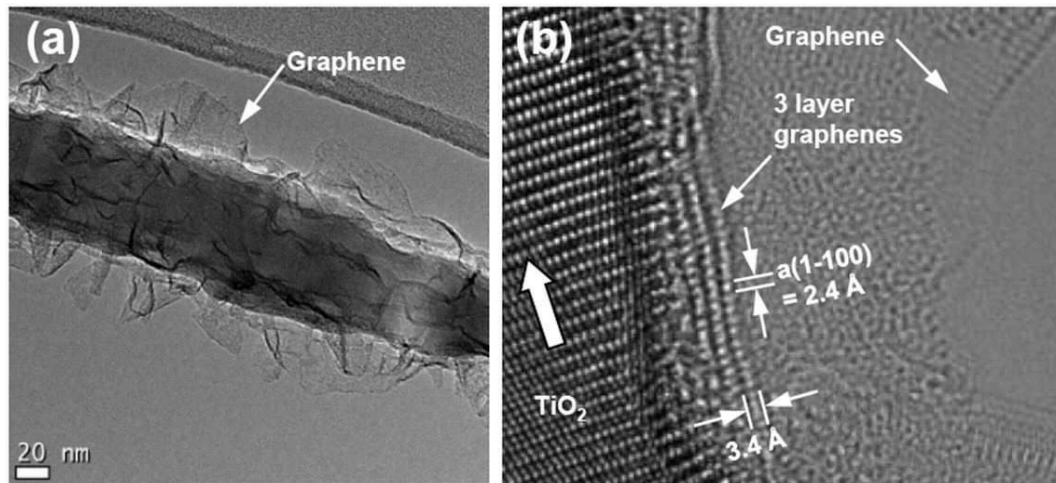
도면2



도면3



도면4



도면5

