(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2014 년 11 월 20 일 (20.11.2014)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2014/185587 A1

(51) 국제특허분류:
H01L 31/09 (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2013/005886

(22) 국제출원일: 2013 년 7 월 3 일 (03.07.2013)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2013-0053894 2013 년 5 월 13 일 (13.05.2013) KR

(71) 출원인: **경희대학교 산학협력단 (UNIVERSITY-INDUSTRY COOPERATION GROUP OF KYUNG HEE UNIVERSITY)** [KR/KR]; 446-701 경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732, 국제캠퍼스내 (서천동, 경희대학교), Gyeonggi-do (KR).

(72) 발명자: **최석호 (CHOI, Suk Ho)**; 443-812 경기도 수원시 영통구 영통동 989-2 현대아파트 726-1103, Gyeonggi-do (KR). **김성 (KIM, Sung)**; 443-472 경기도 수원시 영통구 영통 2 동 E 편한세상 아파트 101 동 1103 호, Gyeonggi-do (KR). **김창오 (KIM, Chang Oh)**; 110-840 서울시 종로구 창신 1 동 140-5 호 13 통 4 반, Seoul (KR). **신동희 (SHIN, Dong Hee)**; 331-827 충청남도 천안시 서북구 입장면 하장리 73-28, Chungcheongnam-do (KR).

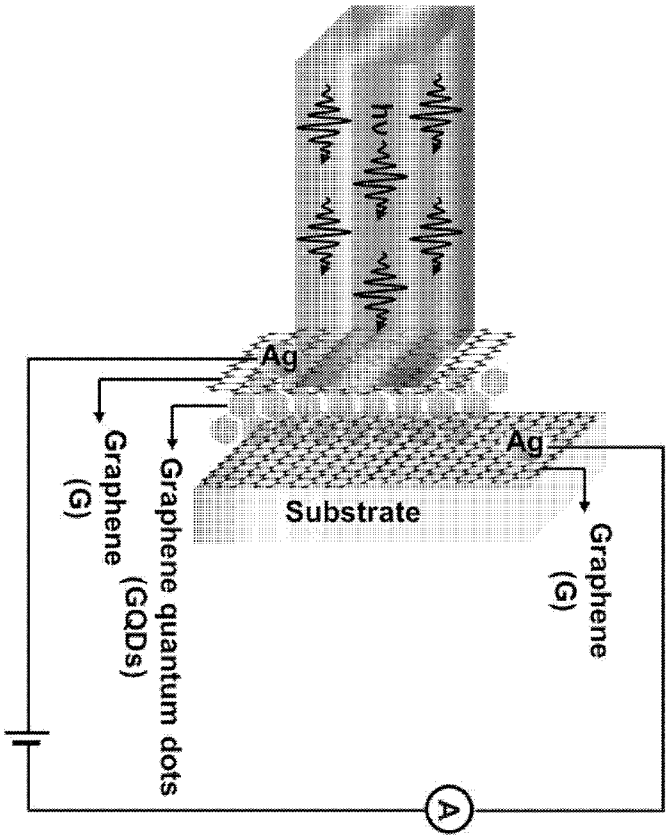
(74) 대리인: **특허법인 가산 (KASAN IP & LAW FIRM)**; 137-070 서울시 서초구 남부순환로 2423 한원빌딩 7 층, Seoul (KR).

(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, 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.

[다음 쪽 계속]

(54) **Title**: GRAPHENE QUANTUM DOT PHOTODETECTOR AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR

(54) **발명의 명칭** : 그래핀 양자점 광 검출기 및 이의 제조 방법



(57) **Abstract**: A graphene photodetector comprises: a first graphene; a graphene quantum dot layer formed on the first graphene and having multiple graphene quantum dots; and a second graphene provided on the graphene quantum dot layer. Additionally, the method for manufacturing the graphene quantum dot photodetector comprises the steps of: forming the first graphene; forming, on the first graphene, the graphene quantum dot layer having the graphene quantum dots; and manufacturing the first graphene/the graphene quantum dot layer/ the second graphene by forming, on the graphene quantum dot layer, the second graphene. The graphene quantum dot photodetector, according to one embodiment of the present invention, designs and manufactures the photodetector, which only comprises graphenes, using large-area graphene manufacturing technology and graphene quantum dot manufacturing technology, thereby having high-speed detectability and response and exhibiting, in broadband, excellent performances such as light reactivity and the like.

(57) **요약서**:

[다음 쪽 계속]

WO 2014/185587 A1

(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).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

상기 그래핀 광검출 장치는 제 1 그래핀, 제 1 그래핀 상에 형성되고, 복수 개의 그래핀 양자점을 구비하는 그래핀 양자점 층, 및 상기 그래핀 양자점 층 상에 마련된 제 2 그래핀을 포함한다. 또한, 그래핀 양자점 광검출 장치의 제조 방법은 제 1 그래핀을 형성시키는 단계, 상기 제 1 그래핀 상에 그래핀 양자점을 구비하는 그래핀 양자점층을 형성하는 단계, 및 상기 그래핀 양자점 층 상에 제 2 그래핀을 형성시켜 제 1 그래핀/그래핀 양자점 층/제 2 그래핀이 제작되는 단계를 포함한다. 본 발명의 실시예에 따른 그래핀 양자점 광검출 장치는 대면적 그래핀 제작 기술 및 그래핀 양자점 제작 기술을 이용하여 그래핀으로만 이루어진 광검출기를 고안하고 제작하여 검출능 및 응답 속도가 빠르며 , 넓은 광대역에서 광반응도 등의 성능이 우수하다.

명세서

발명의 명칭: 그래핀 양자점 광 검출기 및 이의 제조 방법

기술분야

[1] 본 발명은 그래핀 양자점 광 검출기 및 이의 제조 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 그래핀 양자점의 물리적 특성을 이용한 광 검출기 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

[2] 탄소 원자 한 층의 2차원 물질인 그래핀은 2004년에 발견된 이래 여러 가지 새롭고 우수한 물성으로 인하여 많은 주목을 받고 있다. 특히 2010년 노벨 물리학상이 단원자층 그래핀을 최초로 분리한 가임과 노보셀로프 두 사람에서 수여됨으로써 전 세계의 연구자들뿐만 아니라 일반인들의 많은 관심을 끌고 있다.

[3] 그래핀은 지금까지 알려진 물질 중에 가장 얇으면서도, 전기나 열을 가장 잘 전도할 수 있을 뿐 아니라 가장 강하면서도 유연한 물질이다. 이 같은 그래핀의 우수한 특성을 활용하여, 구조 재료로 사용되거나, Si 전자 소자를 대체할 수 있을 것으로 기대되고 있다. 그래핀은 플렉서블 디스플레이와 터치 패널 등 차세대 디스플레이 분야와 태양 전지 등의 에너지 산업분야, 스마트 윈도우, RFID 등 다양한 전자 산업 분야에서 신소재로 활용도가 확대되고 있다.

[4] 광검출 장치는 빛과 같은 전자기파 신호를 전기적인 신호로 변환시켜주는 광전 변환 센서로 이미지 센싱, 통신, 화학적/의학적/생물학적 센싱, 우주 산업 등 다양한 분야에 활용된다. 광검출 장치로 널리 이용되는 Si, Ge, 및 InGaAs 광검출 장치들은 각각 자외선, 가시광선, 적외선 영역을 탐지할 수 있다. Si과 Ge은 상온에서 동작되지만 광 검출 대역이 제한적이고 광 반응도가 낮으며, InGaAs는 4.2 K까지 냉각해야만 고감도의 성능을 발휘할 수 있다. 플렉서블 디스플레이가 개발되면서 투명하고 유연한 소자를 필요로 하게 되었다. 상기의 Si, Ge 및 InGaAs는 열에 취약하여 고온에서 성장하는 방법을 이용하기 어렵다.

[5] 최근 PbS, PbSe, CdS, CdSe 양자점과 같은 콜로이드 양자점들을 기반으로 하는 광검출 장치에 대한 연구들이 보고 되고 있다. 콜로이드 양자점 기반 광검출 장치의 제작 공정은 단순하고 비용 소모도 적고 감도가 좋다는 장점을 가지고 있다. 하지만 응답 속도가 다소 늦으며, 구조상 높은 이득을 얻기 위해서는 높은 구동 전압이 필요하기 때문에 상업적으로 이용하는 데에는 한계가 있다. 요즘 수직형 구조에 관한 연구들도 보고가 되고 있지만 광반응도가 낮거나 구동 전압이 비교적 높고, 대면적 제작이 용이하지 않으며, 광 반응도 (Responsivity) 나 검출능 (Detectivity) 이 매우 낮다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[6] 그래핀 기반 광검출 장치는 그래핀의 특성들을 모두 포함하고 있어서 빠른 응답 속도를 가지면서 투명하고, 유연한 소재에 제작될 수 있기 때문에 차세대 초고속 광 검출기로서의 구현을 가능케 한다. 하지만 현재까지 보고된 그래핀 광검출 장치는 전계효과트랜지스터 (Field Effect transistor, FET) 기반의 3채널 구동방식의 수평구조로서 게이트 전압을 이용하여 그래핀의 띠 간격이나 페르미준위를 조절함으로써 소스와 드레인 사이에서 광전류를 발생시킨다. 그러나 이런 FET 타입의 소자는 제작과정이 복잡하고, 대면적의 제작이 어려우며, 낮은 광반응도를 가진다.

[7] 이에 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 대면적 그래핀 제작 기술 및 그래핀 양자점 제작 기술을 이용하여 그래핀으로만 이루어진 광검출기를 고안하고 제작하여 검출능 및 응답 속도가 빠르며, 넓은 광대역에서 광반응도 등의 성능이 우수한 순수 그래핀 기반의 광검출기를 제공하고자 한다.

[8] 본 발명이 해결하고자 하는 다른 과제는 그래핀과 그래핀의 사이에 그래핀 양자점을 삽입함으로써 우수한 특성을 가지면서 유연성 소자에 적용이 가능한 그래핀 양자점 광 탐지기의 제조 방법을 제공하고자 한다.

[9] 본 발명의 과제들은 이상에서 언급한 기술적 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 기술적 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제 해결 수단

[10] 상기 과제를 해결하기 위한 본 발명의 일 실시예에 따른 포함하는 그래핀 광검출 장치는 제1 그래핀, 제1 그래핀 상에 형성되고, 복수 개의 그래핀 양자점을 구비하는 그래핀 양자점 층, 및 상기 그래핀 양자점 층 상에 마련된 제2 그래핀을 포함한다.

[11] 상기 다른 과제를 해결하기 위한 본 발명의 일 실시예에 따른 그래핀 양자점 광검출 장치의 제조 방법은 제1 그래핀을 형성시키는 단계, 상기 제1 그래핀 상에 그래핀 양자점을 구비하는 그래핀 양자점층을 형성하는 단계, 및 상기 그래핀 양자점 층 상에 제2 그래핀을 형성시켜 제1 그래핀/그래핀 양자점 층/제2 그래핀이 제작되는 단계를 포함한다.

[12] 본 발명의 기타 구체적인 사항들은 상세한 설명 및 도면들에 포함되어 있다.

발명의 효과

[13] 본 발명의 실시예들에 의하면 적어도 다음과 같은 효과가 있다.

[14] 즉, 본 발명의 실시예에 따른 그래핀 양자점 광검출 장치는 대면적 그래핀 제작 기술 및 그래핀 양자점 제작 기술을 이용하여 그래핀으로만 이루어진 광검출기를 고안하고 제작하여 검출능 및 응답 속도가 빠르며, 넓은 광대역에서 광반응도 등의 성능이 우수하다.

[15] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 그래핀 양자점 광검출 장치의 제조방법은 그래핀과 그래핀의 사이에 그래핀 양자점을 삽입함으로써 우수한 특성을

가지면서 유연성 소자에 적용이 가능하다.

[16] 본 발명에 따른 효과는 이상에서 예시된 내용에 의해 제한되지 않으며, 더욱 다양한 효과들이 본 명세서 내에 포함되어 있다.

도면의 간단한 설명

[17] 도 1a 내지 도 1g는 그래핀 양자점을 제작하는 공정 개략도이다.

[18] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 그래핀과 양자점의 접합 개략도이다.

[19] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 그래핀-그래핀 양자점-그래핀 구조 광검출 장치의 개략도와 광검출 특성을 분석하는 회로도이다.

[20] 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 그래핀-그래핀 양자점-그래핀의 광루미네센스 데이터이다.

[21] 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 그래핀-그래핀 양자점-그래핀의 광검출 장치의 전류-전압 곡선이다.

[22] 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 그래핀-그래핀 양자점-그래핀의 광검출 장치에 대하여 다양한 입사 에너지에 대한 전류-전압 곡선이다.

[23] 도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 그래핀-그래핀 양자점-그래핀의 광검출 장치의 암전류 대비 광전류 및 광반응을 나타낸 그래프로 패널 (a)는 암전류와 광전류의 비를 나타내고, 패널 (b)는 순방향 전압이 인가될 때의 광반응도를 나타낸다.

[24] 도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 그래핀-그래핀 양자점-그래핀의 광검출 장치의 분광 반응도를 나타낸 그래프이다.

[25] 도 9는 본 발명의 일 실시예에 따른 그래핀-그래핀 양자점-그래핀의 광검출 장치의 외부 양자 효율(External Quantum Efficiency)을 나타낸 그래프이다.

[26] 도 10은 본 발명의 일 실시예에 따른 그래핀-그래핀 양자점-그래핀의 광검출 장치의 검출능을 나타낸 그래프이다.

[27] 도 11은 본 발명의 일 실시예에 따른 그래핀-그래핀 양자점-그래핀의 광검출 장치의 구동 범위를 나타낸 것으로 패널 (a)는 광검출 장치의 선형 동작 범위(Linear Dynamic Range, LDR)을 나타낸 그래프이며, 패널 (b)는 인가 전압의 증가에 따른 LDR 수치를 나타낸 그래프이다.

[28] 도 12는 본 발명의 일 실시예에 따른 그래핀-그래핀 양자점-그래핀의 광검출 장치의 3-dB 주파수에 따른 광 반응도를 측정하는 그래프로, 패널 (a)는 주파수에 대한 광검출 장치의 반응성을 측정한 그래프이며, 패널 (b)는 인가 전압에 대한 광검출 장치의 3-dB 주파수를 나타낸 그래프이다.

[29] 도 13은 본 발명의 일 실시예에 따른 그래핀-그래핀 양자점-그래핀의 광검출 장치에 주기적으로 입사시킨 펄스 레이저 입사광에 대한 광전류의 주기적인 변화를 측정한 그래프이다.

[30] 도 14는 본 발명의 일 실시예에 따른 그래핀-그래핀 양자점-그래핀의 광검출 장치에 인가 전압의 세기를 증가시킬 때 입사시킨 펄스 레이저 입사광에 대한

광전류의 시간에 따른 변화를 짧은 시간영역에서 나타낸 그래프이다.

발명의 실시를 위한 형태

[31] 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시예들을 참조하면 명확해질 것이다. 그러나 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 것이며, 단지 본 실시예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이며, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다. 명세서 전체에 걸쳐 동일 참조 부호는 동일 구성 요소를 지칭한다.

[32] 소자(elements) 또는 층이 다른 소자 또는 층의 "위(on)" 또는 "상(on)"으로 지칭되는 것은 다른 소자 또는 층의 바로 위뿐만 아니라 중간에 다른 층 또는 다른 소자를 개재한 경우를 모두 포함한다. 반면, 소자가 ""직접 위(directly on)" 또는 "바로 위"로 지칭되는 것은 중간에 다른 소자 또는 층을 개재하지 않은 것을 나타낸다.

[33] 공간적으로 상대적인 용어인 "아래(below)", "아래(beneath)", "하부(lower)", "위(above)", "상부(upper)" 등은 도면에 도시되어 있는 바와 같이 하나의 소자 또는 구성 요소들과 다른 소자 또는 구성 요소들과의 상관관계를 용이하게 기술하기 위해 사용될 수 있다. 공간적으로 상대적인 용어는 도면에 도시되어 있는 방향에 더하여 사용시 또는 동작시 소자의 서로 다른 방향을 포함하는 용어로 이해되어야 한다. 예를 들면, 도면에 도시되어 있는 소자를 뒤집을 경우, 다른 소자의 "아래(below 또는 beneath)"로 기술된 소자는 다른 소자의 "위(above)"에 놓여질 수 있다. 따라서, 예시적인 용어인 "아래"는 아래와 위의 방향을 모두 포함할 수 있다. 소자는 다른 방향으로도 배향될 수 있으며, 이 경우 공간적으로 상대적인 용어들은 배향에 따라 해석될 수 있다.

[34] 다른 정의가 없다면, 본 명세서에서 사용되는 모든 용어(기술 및 과학적 용어를 포함)는 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 공통적으로 이해될 수 있는 의미로 사용될 수 있을 것이다. 또 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 용어들은 명백하게 특별히 정의되어 있지 않는 한 이상적으로 또는 과도하게 해석되지 않는다.

[35] 상기 과제를 해결하기 위한 본 발명의 일 실시예에 따른 포함하는 그래핀 광검출 장치는 제1 그래핀, 제1 그래핀 상에 형성되고, 복수 개의 그래핀 양자점을 구비하는 그래핀 양자점 층, 및 상기 그래핀 양자점 층 상에 마련된 제2 그래핀을 포함한다.

[36] 상기 다른 과제를 해결하기 위한 본 발명의 일 실시예에 따른 그래핀 양자점 광검출 장치의 제조 방법은 제1 그래핀을 형성시키는 단계, 상기 제1 그래핀 상에 그래핀 양자점을 구비하는 그래핀 양자점층을 형성하는 단계, 및 상기

그래핀 양자점 층 상에 제2 그래핀을 형성시켜 제1 그래핀/그래핀 양자점 층/제2 그래핀이 제작되는 단계를 포함한다.

[37] 그래핀은 기계적 박리법, 화학기상증착법(Chemical Vapor Deposition, CVD), 에피택시법(Epitaxy) 등을 이용하여 제작할 수 있다. 제작된 그래핀은 다양한 기판에 전사될 수 있으며, 포토리소그래피 공정 후 소자로 제작될 수 있다. 본 발명의 일 실시예에 따르면, SiO_2/Si기판 위에 전사된 그래핀의 FET 소자를 이용하여 그래핀이 전사된 소자를 제작하였으나 이에 한정되지 않은 것은 자명하다.

[38] 기판은 예를 들어, 실리콘 기판, SOI(Silicon On Insulator) 기판, 갈륨 비소 기판, 실리콘 게르마늄 기판, 세라믹 기판, 석영 기판, 또는 디스플레이용 유리 기판 등의 강성 기판이거나, 폴리이미드(polyimide), 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET: PolyEthylene Terephthalate), 폴리에틸렌 나프탈레이트(PEN: PolyEthylene Naphthalate), 폴리 메틸메타크릴레이트(PMMA: Poly Methyl MethAcrylate), 폴리카보네이트(PC: PolyCarbonate), 폴리에테르술폰(PES), 폴리에스테르(Polyester) 등의 가요성 플라스틱 기판일 수 있다. 또한, 기판은 예를 들어, 빛을 투과시킬 수 있는 투명한 기판일 수 있다.

[39] 제1 그래핀은 기판 상에 마련될 수 있다. 그래핀은 탄소원자들이 2차원 상에서 벌집 모양의 배열을 이루면서 원자 한 층의 두께를 가지는 전도성 물질이다. 그래핀은 구조적, 화학적으로 매우 안정적이며, 우수한 전도체로서 실리콘보다 빠른 전하 이동도를 가지며, 구리보다 많은 전류를 흐르게 할 수 있다. 도핑되지 않은 그래핀은 전도대와 가전자대가 서로 만나 에너지 밴드 갭을 가지고 있지 않으나, 그래핀 양자점은 에너지 밴드 갭을 가지고 있기 때문에 그래핀 양단 간에 인가 전압을 가한 후, 빛이 조사되었을 때는 그래핀 양자점에서 발생한 전자와 정공이 서로 반대 방향으로 양 그래핀 쪽으로 흘러서 광전류가 발생하게 된다. 투명 전극으로서 그래핀을 사용하고 그래핀과 그래핀 사이에 양자점을 삽입하게 되면, 그래핀 양자점 층이 없는 경우와 비교하여 양자점의 크기나 양자점 층의 두께를 조절하여 전위 장벽의 높이 또는 두께를 조절할 수 있어, 낮은 전압에서 생성되는 열 이온이나 터널링에 의한 누설 전류를 막을 수 있다. 따라서 그래핀/그래핀 양자점 층/그래핀을 통해 낮은 암전류 및 높은 광반응도를 기대할 수 있다. 일반적으로 도핑되지 않은 그래핀의 페르미 준위는 에너지가 0인 디락점에 위치하게 된다. 그래핀/그래핀 양자점 층/그래핀 구조에 빛을 조사하면 양자점에서는 전자와 정공이 생성된다. 이와 동시에 그래핀에 전압을 인가하면 포텐셜이 높은 쪽 그래핀의 디락점은 아래쪽으로, 포텐셜이 낮은 쪽 그래핀의 디락점은 위쪽으로 움직이게 되면서 광전류가 흐른다. 그래핀 양자점의 에너지 밴드 갭은 약 0.8 eV 이하로 매우 작기 때문에 근적외선-자외선 영역의 빛들을 흡수할 수 있을 뿐만 아니라 상대적으로 낮은 인가전압에서도 그래핀의 디락점과 양자점의 에너지 준위를 일치시켜 전하 운반자의 경로를 만들 수 있다. 또한 그래핀 양자점과 같은 2차원 물질들은 단위 부피당 더 많은

양자점의 적층이 가능하여 높은 광 반응도 및 광 검출능이 기대될 수 있다.

[40] 제1 그래핀이 기판 상에 마련되는 방법은 여러 가지가 있을 수 있다. 화학기상증착법(Chemical vapor deposition, CVD), 기계적 또는 화학적 박리법, 에피택시(epitaxy) 성장법 등으로 형성될 수 있다. 또는 그래핀 시트는 PDMS 등의 보조 기판 상에 형성된 후에 기판 상에 전사될 수도 있다. 또는 제1 그래핀은 이온 주입법을 이용하여 금속에 탄소 이온을 주입하는 방식으로 그래핀을 기판에 전사시키고, 열처리 시킨 후 냉각 시켜 그래핀을 금속 상에 성장시키고, 금속 상에서 성장한 그래핀에 지지막으로 코팅하고, 지지막이 코팅된 금속을 식각 용액으로 금속을 제거하고, 지지막이 덮여 있는 그래핀을 기판에 전사시키는 방법을 이용할 수 있다.

[41] 금속 표면에 생성된 그래핀을 다른 기판으로 옮기기 위해서는 이동 수단인 지지막을 이용할 수 있는데, 이는 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA), 폴리다이메틸실록산(PDMS) 등을 사용할 수 있으나 반드시 이에 한정되지는 않는다. 금속에서 성장한 그래핀에 지지막인 PMMA, PDMS 등을 그래핀/금속층에 올리고, 대상 기판에 전사시키기 전에 이를 식각 용액에 담구어 금속을 제거할 수 있다.

[42] 그래핀 양자점은 제1 그래판 상에 마련된다. 상기 그래핀 양자점은 다양한 크기의 그래핀 양자점을 포함할 수 있다. 그래핀 양자점의 크기와 모양을 변화시키는 방법은 Hummers 방법을 이용하여 그라파이트(Graphite)로부터 그래핀 산화물 시트(sheet)를 제조하고 다양한 화합물에서 반복적인 산화 및 환원 그리고 열처리 방법에 의해 다양한 크기의 양자점을 제작하고, 나노 구조의 멤브레인을 이용하여 필터링함으로써 균일한 크기 및 형태를 갖는 양자점을 제작할 수 있다.

[43] 기판 위에 전사되어 있는 그래핀 위에 다양한 크기의 그래핀 양자점을 포함하고 있는 용액 혼합물을 피펫을 이용하여 그래핀 위에 떨어뜨린 후 스핀 코팅기를 이용하여 그래핀 양자점을 균일하게 펼칠 수 있다. 용액 혼합물은 다양할 수 있으나, 보다 구체적으로는 증류수 혼합물을 이용할 수 있다.

[44] 균일하게 펼쳐진 그래핀 양자점 혼합물을 대기 중에서 열처리하여 수분을 제거시키면 그래핀 상에 그래핀 양자점이 코팅될 수 있다.

[45] 그래핀 양자점 혼합물을 1회 처리하는 경우, 그래핀 상에 형성되는 그래핀 양자점의 두께가 두껍지 않으므로, 상기의 과정을 반복적으로 수행하여 그래핀 양자점의 두께를 조절할 수 있다.

[46] 그래핀 양자점층의 두께는 50 내지 150 nm의 두께, 또는 70 내지 130 nm의 두께, 더 구체적으로는 80 내지 120 nm의 두께를 가질 수 있다. 또한 그래핀 양자점은 아민 계열의 작용기가 부착될 수 있으며, 예를 들어 알킬 아민, 아닐린 또는 PEG 등이 부착될 수 있다. 그래핀 양자점은 그 크기와 모양에 따라 에너지 준위가 달라질 수 있으므로, 크기와 모양을 조절하여 밴드갭을 조절할 수 있다.

[47] 그래핀 양자점은 예를 들어 원형이거나 원형에 가까울 수 있다. 그래핀

양자점은 타원형 또는 사각형과 원형이 결합된 형태일 수 있다. 또한 양자점은 육각형 형태일 수 있다. 하지만 그래핀 양자점의 형태는 이에 한정되는 것이 아니며, 사각형, 오각형 등 다각형 형태일 수 있다.

[48] 그래핀 양자점을 형성시킨 후 그래핀 양자점 상에 제2 그래핀을 전사한다.

[49] 제2 그래핀이 그래핀 양자점 층 상에 마련되는 방법은 여러 가지가 있을 수 있다. 화학기상증착법(Chemical vapor deposition, CVD), 기계적 또는 화학적 박리법, 에피택시(epitaxy) 성장법 등으로 형성될 수 있다. 또는 그래핀 시트는 PDMS 등의 보조 기판 상에 형성된 후에 기판 상에 전사될 수도 있으며, 제2 그래핀은 상기 제1 그래핀에서 기술한 바와 같이 이온 주입법을 이용하여 전사시킬 수 있다.

[50] 제1 그래핀의 하부와 제2 그래핀의 상부에 인가 전압을 위해 접촉 전극을 포함시킬 수 있다. 접촉 전극은 증착 또는 코팅의 방식으로 그래핀들과 결합시킬 수 있다. 접촉 전극은 다양한 금속을 사용할 수 있으며, 예를 들어 Ag, Au, Al 등의 금속을 사용할 수 있다.

[51] 제작된 소자에 대해서 제2 그래핀 상부에서 빛을 조사하면서 인가된 전압에 따른 광전류 특성을 확인할 수 있다. 여기서 순방향 전압은 하층의 그래핀을 기준으로 상층의 그래핀에 양의 전압을 인가한 것으로 정의한다.

[52] 예컨대, 그래핀 양자점 광검출 장치의 광 반응도를 측정하기 위해 광원으로 제논 램프를 사용할 수 있으며, 단색화 분광기에서 입사시켜 추출된 단색광을 상층 그래핀 위에 조사시키면서 광전류를 측정하여 광전류 특성을 확인할 수 있다. 또한 동일한 시스템에서 단색화 분광기에서 추출된 단색광의 세기를 측정하여 각 파장에 대응하는 전류 대 전압 비로 소자의 분광 반응도를 확인할 수 있다.

[53] **실시예**

[54] **1. 제조예 1: 그래핀의 제작 방법**

[55] 화학기상증착법 (Chemical vapor deposition, CVD)을 이용하여 대면적의 그래핀을 제조하였다. 먼저 촉매 층으로 활용할 구리를 기판위에 증착하고 약 1000의 고온에서 메탄과 수소 혼합가스를 반응시켜 적절한 양의 탄소가 촉매층에 녹아 들어가거나 흡착되도록 하였다. 이후 냉각을 하게 되면 촉매층에 포함되어 있던 탄소원자들이 표면에서 결정화되면서 그래핀 결정구조를 형성하게 된다. 이렇게 합성된 그래핀은 촉매층을 제거함으로써 기판으로부터 분리시킨 후 원하는 용도에 맞게 사용할 수 있다. 자세한 제조과정 및 전사과정은 선행연구에 기술되어 있다. [J. Appl. Phys. 113, 064305 (2013)]

[56] **2. 제조예 2: 그래핀 양자점의 제작**

[57] (1) 1차 산화단계인 S1단계에서 흑연분말가루로부터 변형된 Hummers 방법(Modified-Hummer's method)에 의하여 그래핀 산화시트(graphene oxide sheets)제조하였다.(도 1a)

[58] (2) 1차 환원 단계인 S2단계에서 아르곤 분위기에서 200 내지 300의 온도로

2시간 열처리에 의하여 산소가 제거된 수백 나노에서 수마이크로 크기의 그래핀 분말을 제조하였다.(도 1b)

[59] (3) 도 1c에서 도시한 바와 같이, 2차 산화단계인 S3단계에서 1차 산화와 환원에 의해 제작된 0.05g의 그래핀 분말을 강산과 산화제 화합물(H_2SO_4및 HNO_3)과 혼합하여 15 내지 20시간 동안 초음파 세척기 안에서 분산시켜 잘 정제된 그래핀 산화물(graphene oxide) 용액을 만들었다.(도 1c)

[60] (4) 희석 및 1차 필터링 단계인 S4단계에서 그래핀 산화물(graphene oxide)이 혼합되어 있는 용액을 희석시키기 위하여 250ml의 증류수를 첨가하고 이어서 용액을 제거하기 위하여 0.02의 구경을 가지는 나노 포러스(nanoporous) 멤브레인을 이용하여 필터링 하였다.(도 1d)

[61] (5) 2차 환원단계인 S5단계에서 크기가 줄어들고 정제된 0.2g의 그래핀 산화 분말은 다시 40ml의 증류수에 분산하며, NaOH를 이용하여 pH를 8까지 조절하고, 제작된 부유물(suspension)은 질소 분위기에서 250C에서 10시간 동안 열처리하여 그래핀 산화물(graphene oxide)이 환원된 그래핀 나노입자들을 얻었다.(도 1e)

[62] (6) 2차 필터링 단계인 S6단계에서 상온까지 온도를 내린 후 0.2의 구경을 가지는 나노 포러스(nanoporous) 멤브레인으로 필터링하여 갈색 필터 용액을 분리하였다. 이러한 필터링 과정 후에도 약간의 큰 그래핀(50 200nm)이 첨가되어 있어서 용액이 약한 청색 형광을 나타냈다.(도 1f)

[63] (7) 투석단계인 S7단계에서 다양한 크기의 그래핀 양자점들이 혼합되어 있는 용액에서 크기가 균일한 양자점을 분리하기 위하여 3,500 내지 50,000 달톤 분자량(Da molecular weight)의 투석백(dialysis bag)과의 20nm의 구경을 가지는 나노 포러스(nanoporous) 멤브레인을 이용하여 투석시킴으로써 정제된 균일하고 균질한 그래핀 양자점들을 얻었다.(도 1g)

[64] **3. 제조예 3: 그래핀 양자점 광검출 장치의 제작**

[65] 도 2의 개략도와 같이 그래핀-그래핀 양자점-그래핀을 포함하는 그래핀 양자점 광검출 장치를 제작하고 하기에 그 제작 순서를 기재하였다.

[66] (1) CVD로 제작된 그래핀을 300 nm SiO_2/Si기판 위에 전사시켰다.

[67] (2) 기판 위에 전사된 그래핀 위에 다양한 크기의 그래핀 양자점을 포함하고 있는 증류수 혼합물들을 피펫 (Pipette)을 이용하여 그래핀 위에 떨어뜨린 후 스핀코팅기를 이용하여 그래핀 양자점을 균일하게 펼쳤다. 이어서 대기 중에서 약 100로 1시간 열처리하여 수분을 제거함으로써 그래핀 위에 그래핀 양자점을 코팅하였다. 사용된 그래핀 양자점 층의 두께는 약 100 nm이었다.

[68] (3) 하부 그래핀 위에 그래핀 양자점을 코팅한 후 그래핀 양자점이 코팅된 부분에만 상부 그래핀을 전사시켰다. 1 x 1 cm^2의 그래핀 위에 0.5 x 0.5 cm^2 영역에 그래핀 양자점을 코팅하였으며, 그래핀 양자점 위에 상부 그래핀을 전사하였다. 상부 그래핀을 전사한 후 그래핀과 그래핀 양자점 간의 접촉을 향상시키기 위하여 대기 중에서 180의 온도로 1시간 동안 열처리하였다.

[69] (4) 상하부에 전압인가를 위하여 접촉 전극 (Ag, Au, Al 등)을 증착 또는 코팅하였다.

[70] (5) 제작된 소자에 대해서 도 3의 개략도와 같이 회로를 구성하여 상층의 그래핀 위에 빛을 조사하면서 인가된 전압에 따른 광전류 특성을 평가하였다. 여기서 순방향 전압은 하층의 그래핀을 기준으로 상층의 그래핀에 양의 전압을 인가한 것으로 정의하였다.

[71] **4. 실험예 1: 그래핀 양자점 광검출기의 광루미네센스 평가**

[72] 도 4에서 도시하였듯이, 그래핀-그래핀 (G/G) 접합시료에서는 광루미네센스 (photoluminescence, PL)가 나타나지 않았다. 그래핀은 에너지 띠간격이 없기 때문에 광루미네센스 (photoluminescence, PL)가 나타나지 않기 때문이다. 그러나 그래핀 양자점의 PL 스펙트럼은 350 내지 700 nm의 넓은 범위에서 나타나는 것이 잘 알려져 있으며, 그림에서처럼 순수물 (Deionized water, DI water)에 들어있는 그래핀 양자점 (GQDs in DI)의 PL 봉우리가 약 430 nm에 있으며 넓은 파장영역대에서 PL 스펙트럼이 관찰되었다. 이와 함께 그래핀-그래핀 양자점-그래핀 (G/GQDs/G) 시료에서도 거의 유사한 PL 스펙트럼이 관찰되기 때문에 그래핀과 그래핀사이에 그래핀 양자점이 잘 삽입되었음을 확인하였다.

[73] **5. 실험예 2: 그래핀 양자점 광검출 장치의 전류-전압 곡선**

[74] 도 5에서 도시하였듯이, 양자점이 없는 그래핀-그래핀 접합시료(G/G)는 클라인 터널링 (Klein tunneling) 효과 때문에 매우 큰 암전류 (약 0.01 A)가 나타나며, 전압-전류의 변화는 순방향과 역방향 전압에 대하여 매우 선형적이고 대칭적이었다. 그러나 그래핀-그래핀 양자점-그래핀 구조(G/GQDs/G)에서는 순방향과 역방향 전압에서 비대칭적인 전압-전류 변화가 나타나며 일정한 전압이상에서 급격하게 전류가 흐르는 다이오드의 특성이 나타났다.

[75] **6. 실험예 3: 그래핀 양자점 광검출 장치의 입사 에너지에 따른 전류-전압 곡선**

[76] 도 6의 패널 (a)에서 도시하였듯이, 그래핀/그래핀의 양자점이 없는 소자에서는 매우 큰 암전류 때문에 300 내지 1000 nm의 다양한 파장의 빛을 조사하여도 역방향 전압과 순방향 전압 모두에서 광전류가 검출되지 않았다. 그러나 패널 (b)에 그래핀-그래핀 양자점-그래핀의 양자점이 있는 소자에서는 다양한 파장에 대하여 역방향 전압과 순방향 전압 모두에서 광 반응이 나타났다. 이 때, 순방향 전압으로 인가될 때, 역방향 전압이 인가될 때보다 상대적으로 광전류의 크기가 매우 크게 나타났다.

[77] **7. 실험예 4: 그래핀 양자점 광검출 장치의 암전류 대비 광전류 및 광반응도 측정**

[78] 그래핀 양자점 광검출 장치의 광 반응도를 측정하기 위해 광원으로 제논 램프를 사용하였고, 단색화 분광기에서 입사시켜 추출된 단색광을 상층 그래핀 위에 조사시키면서 광전류를 측정하였다. 또한 동일한 시스템 하에서 단색화 분광기에서 추출된 단색광의 세기를 측정하여 각 파장에 대응하는 전류 대 전압비로 소자의 분광 반응도를 나타내었다.

[79] 도 7의 패널 (a)에서 도시하였듯이, 입사 파장 별 암전류 대 광전류의 비를 측정하였다. 모든 파장에서 인가 전압이 약 2 V에서 광전류/암전류의 비가 크게 나타났다. 입사 파장이 600 nm에서 광전류/암전류의 비가 235배 이상 크게 나타났다. 일반적으로 Si 광검출기의 구동전압이 -15 V로 본 발명에서 제공하는 그래핀 양자점 구동 전압은 이에 비해 작은 값으로 나타났다.

[80] 패널 (b)에서는 순 방향 전압을 인가 시켰을 때, 인가 전압의 세기 별 광 반응도를 측정한 것이다. 입사광의 파장이 800 nm에서 광 반응도가 가장 크게 나타났다. 특히 800 nm의 파장을 조사하는 경우 인가 전압이 1 V에서 2 V로 인가 전압의 세기를 증가함에 따라 광반응도는 0.01 A/W에서 0.33 A/W로 크게 증가하였다. 인가 전압의 세기를 더 증가시키는 경우 광반응도의 증가율은 작아졌다.

[81] **8. 실험예 5: 그래핀 양자점 광검출 장치의 분광 반응도 측정**

[82] 도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 그래핀-그래핀 양자점-그래핀의 광검출 장치의 분광 반응도를 나타낸 그래프이다.

[83] 그래핀 양자점 광검출 장치는 350 내지 1100 nm의 넓은 영역에서 광반응도를 보였다.

[84] 보다 구체적으로, 인가 전압이 1 V에서 2 V로 증가시키는 동안, 광검출 장치의 분광 반응도는 급격히 증가하다가 2 V 이후로는 서서히 증가하였다. 일정한 전압 하에서는 입사 파장이 400 nm 부터 800 nm까지 증가함에 따라 광 반응도는 0.2 A/W 내지 0.43 A/W로 선형적으로 증가하였고, 800 내지 900 nm 사이에서는 약간의 감소 경향을 보였고, 900 nm 이후부터는 급격히 감소하였다.

[85] **9. 실험예 6: 그래핀 양자점 광검출 장치의 외부 양자 효율 측정**

[86] 도 9는 본 발명의 일 실시예에 따른 그래핀-그래핀 양자점-그래핀의 광검출 장치의 외부 양자 효율(External Quantum Efficiency)을 나타낸 그래프이다.

[87] 외부 양자효율(External Quantum Efficiency)은 인가 전압이 증가함에 따라서 증가하는 경향을 보였다. 인가 전압 5 V에서 외부 양자 효율은 자외선-가시 광선 영역에서 대부분 60%이상으로서 매우 우수하게 나타났으며, 530 nm에서 최대 수치 73%로 측정되었다.

[88] **10. 실험예 7: 그래핀 양자점 광검출 장치의 검출능 측정**

[89] 도 10은 본 발명의 일 실시예에 따른 그래핀-그래핀 양자점-그래핀의 광검출 장치의 검출능을 나타낸 그래프이다.

[90] 그래핀 양자점 광검출 장치의 검출능은 자외선 영역부터 근적외선 영역까지 모든 인가 전압에서 10^{11}내지 10^{12}Jones의 검출능을 보였다. 이는 기존에 알려진 나노구조들이나 박막을 이용한 광검출기의 검출능 (< 10^{11}Jones)보다 높다. 그래핀 양자점 광검출 장치의 검출능은 2 V에서 가장 크게 나타나며, 이 수치는 상용화된 기타 광검출 장치들보다 매우 낮은 인가전압에서도 검출능이 최대로 나타남을 의미한다.

[91] **11. 실험예 8: 그래핀 양자점 광검출 장치에의 구동 범위 측정**

[92] 도 11은 본 발명의 일 실시예에 따른 그래핀-그래핀 양자점-그래핀의 광검출 장치의 구동 범위에 대한 그래프이다.

[93] 도 11의 패널 (a)에서 도시하였듯이, 그래핀 양자점 광검출 장치의 선형 동작 범위 (Linear Dynamic Range, LDR)를 도출하기 위하여 532 nm 레이저의 세기를 변화시키면서 소자의 광전류를 측정한 결과 세기가 증가함에 따라 광전류는 기울기가 1에 가까울 정도로 선형적으로 증가하였다.

[94] 인가 전압이 증가함에 따라 선형적으로 광전류를 증가시킬 수 있는 레이저 세기의 범위가 증가한다. 빛의 세기와 무관하게 소자의 광 반응이 저하되지 않고 일정하게 나타났다.

[95] 그래핀 양자점 광검출기의 LDR은 인가 전압이 1 V일 때에는 61 dB, 2 V에서는 87 dB, 3 V에서는 92 dB, 4 V에서는 94 dB, 5 V에서는 95 dB로 측정되었다.

[96] **12. 실험예 9: 그래핀 양자점 광검출 장치의 3 dB 주파수 측정**

[97] 도 12는 본 발명의 일 실시예에 따른 그래핀-그래핀 양자점-그래핀의 광검출 장치의 3-dB 주파수에 따른 광 반응도를 측정하는 그래프이다.

[98] 패널 (a)에서 광원의 주파수에 따른 광반응도를 측정함으로써 광검출 장치의 주파수에 대한 작동 범위를 확인하였다. 제조예 3의 그래핀 양자점 광검출 장치의 입사광의 주파수 변화에 따른 광반응도에서 도출된 주파수에 대한 작동범위를 확인하였고, 3-dB 대역폭에서 작동 범위가 나타남을 확인하였다. 패널 (b)에서는 인가 전압에 대한 3-dB 주파수를 측정하였는데, 인가 전압이 1 V에서 5 V로 증가함에 따라 광검출기의 3-dB 주파수는 94 Hz에서 295 Hz로 증가하였다.

[99] **13. 실험예 10: 그래핀 양자점 광검출 장치의 광검출 안정성 측정**

[100] 도 13은 본 발명의 일 실시예에 따른 그래핀-그래핀 양자점-그래핀의 광검출 장치에 주기적으로 입사시킨 펄스 레이저 입사광에 대한 광전류의 주기적인 변화를 측정한 그래프이다.

[101] 1 V, 3 V, 5 V의 인가 전압을 달리하지만, 반복적인 짧은 주기를 가지는 532 nm 펄스 레이저 (20ps, 20 Hz)를 입사광으로 사용하여 광검출기의 입사광에 대한 광전류의 주기적인 변화를 측정 하였다. 그 결과, 그래핀 양자점 광검출 장치는 인가 전압의 변화에 상관없이 반복적인 펄스 광원의 조사에도 동일한 피크로 나타남을 확인할 수 있었다. 또한, 펄스를 인가할 때마다 광전류가 생성되며, 이 때 광전류의 크기도 일정하게 나타났다. 이를 통해 그래핀 양자점 광검출 장치가 안정적으로 작동함을 확인할 수 있다.

[102] **14. 실험예 11: 그래핀 양자점 광검출 장치의 반응 시간 측정**

[103] 도 14는 본 발명의 일 실시예에 따른 그래핀-그래핀 양자점-그래핀의 광검출 장치에 인가 전압의 세기를 증가시킬 때 입사시킨 펄스 레이저 입사광에 대한 광전류의 시간에 따른 변화를 짧은 시간영역에서 나타낸 그래프이다.

[104] 전압 변화에 따른 광전류의 응답시간을 측정하였다. 0.5 V에서 5 V까지 0.5 V씩 인가 전압을 증가시키면서 상승 시간(rising time) 및 감쇠 시간(decay time)을

측정하였다. 인가 전압에 따라 광전류 세기가 증가하지만, 공통적으로 그래핀 양자점 광검출기의 상승시간은 수백 ns로 매우 빠르고 감쇠시간은 수십 s로 상승시간 보다 늦게 감쇠하는 것으로 확인되었다.

[105]

청구범위

[청구항 1] 제1 그래핀;
상기 제1 그래핀 상에 형성되고, 복수 개의 그래핀 양자점을 구비하는 그래핀 양자점 층; 및
상기 그래핀 양자점 층 상에 마련된 제2 그래핀을 포함하는 그래핀 광검출 장치.

[청구항 2] 제 1항에 있어서,
상기 제1 그래핀 및 제2 그래핀은 도핑되지 않은 그래핀인 그래핀 광검출 장치.

[청구항 3] 제 1항에 있어서,
상기 그래핀 양자점 층은 그 두께가 50 내지 150 nm인 그래핀 광검출 장치.

[청구항 4] 제 1항에 있어서,
상기 제1 그래핀 및 제2 그래핀에 각각 접촉 전극을 더 포함하는 그래핀 광검출 장치.

[청구항 5] 제 4항에 있어서,
상기 접촉 전극은 Ag, Au 또는 Al인 그래핀 광검출 장치.

[청구항 6] 제1 그래핀을 형성시키는 단계;
상기 제1 그래핀 상에 그래핀 양자점을 구비하는 그래핀 양자점층을 형성하는 단계; 및
상기 그래핀 양자점 층 상에 제2 그래핀을 형성시켜 제1 그래핀/그래핀 양자점 층/제2 그래핀이 제작되는 단계를 포함하는 그래핀 양자점 광검출 장치의 제조 방법.

[청구항 7] 제 6항에 있어서,
상기 제1 그래핀을 형성시키는 단계는 기판에 그래핀을 형성시키는 방법으로 제1 그래핀을 형성시키는 그래핀 양자점 광검출 장치의 제조 방법.

[청구항 8] 제 6항에 있어서,
상기 그래핀 양자점 층은 그래핀 양자점을 포함하는 용액을 제1 그래핀 상에 도포한 후, 열처리하여 수분을 제거하는 방법으로 형성시키는 그래핀 양자점 광검출 장치의 제조 방법.

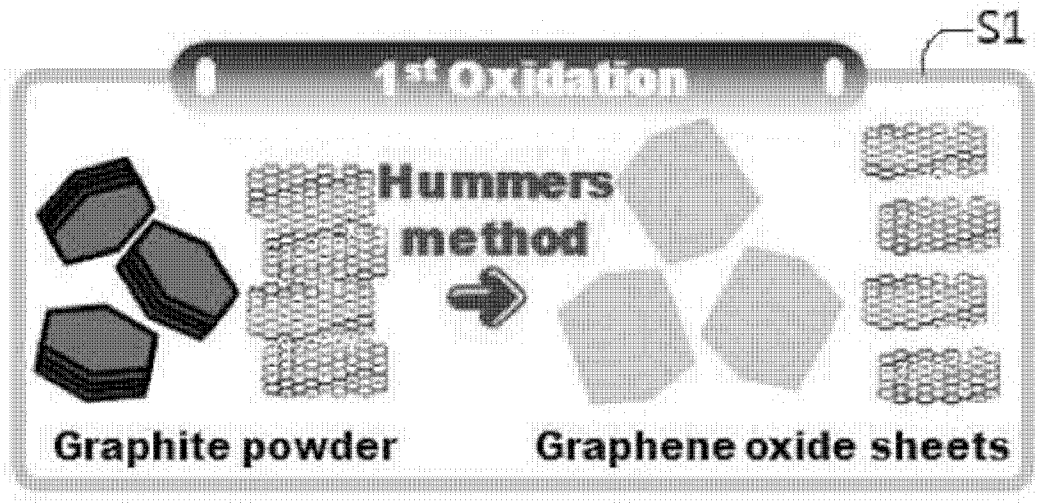
[청구항 9] 제 6항에 있어서,
상기 그래핀 양자점 층은 그 두께가 50 내지 150 nm인 그래핀 양자점 광검출 장치의 제조 방법.

[청구항 10] 제 6항에 있어서,
상기 제1 그래핀/그래핀 양자점 층/제2 그래핀에 150 내지 250에서 열처리하는 단계를 더 포함하는 그래핀 양자점 광검출 장치의

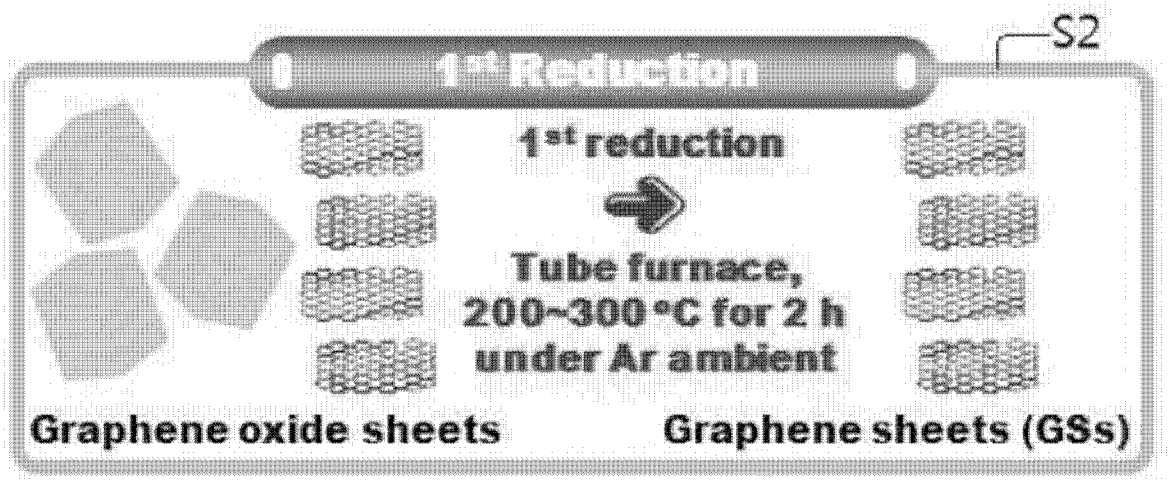
제조 방법.

[청구항 11] 제 6항에 있어서,
상기 제1 그래핀 및 제2 그래핀에 각각 접촉 전극을 증착 또는 코팅시키는 단계를 더 포함하는 그래핀 양자점 광검출 장치의 제조 방법.

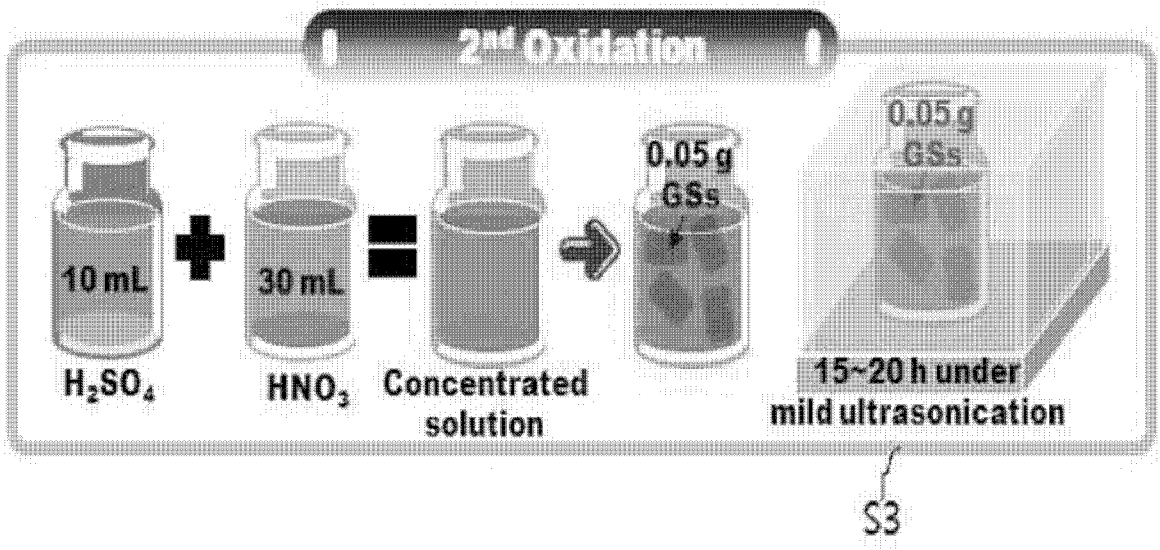
[Fig. 1a]



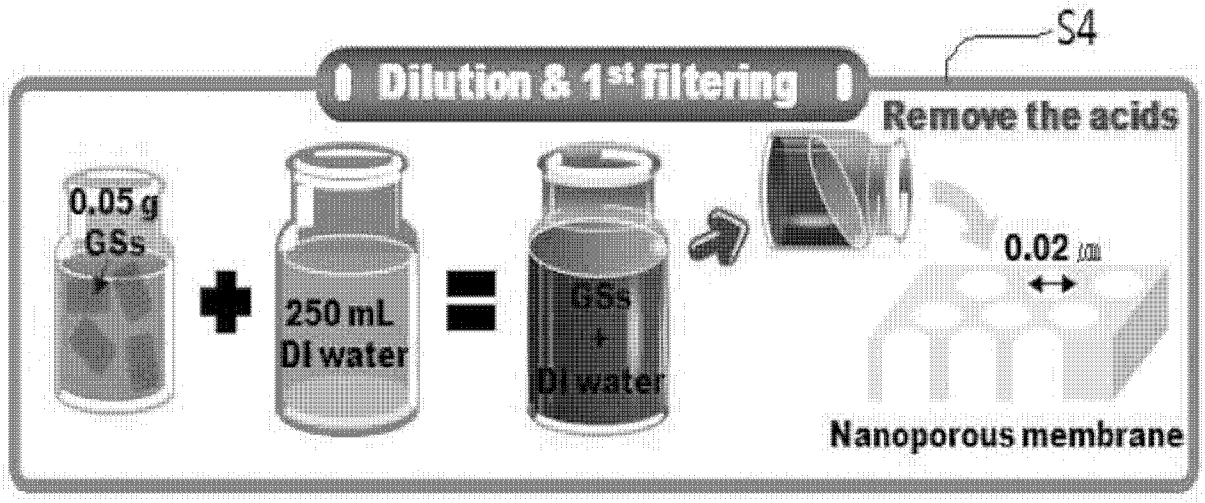
[Fig. 1b]



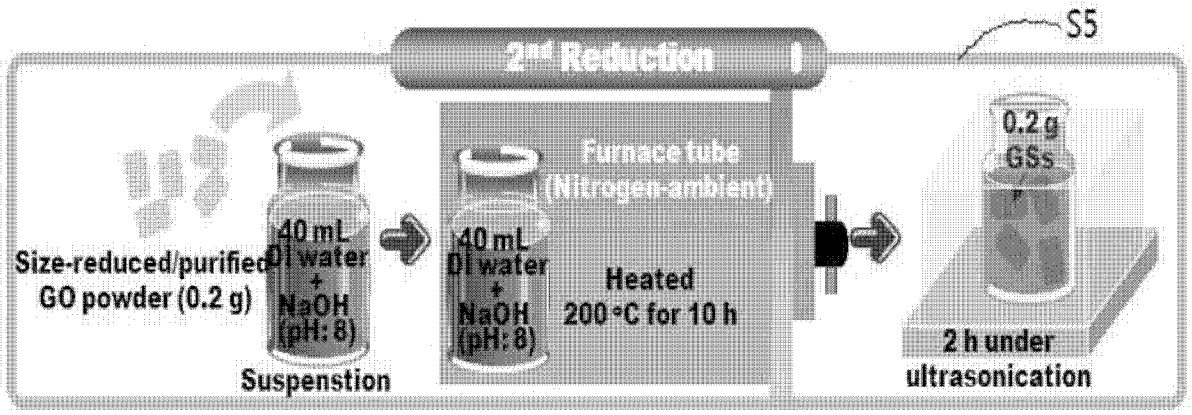
[Fig. 1c]



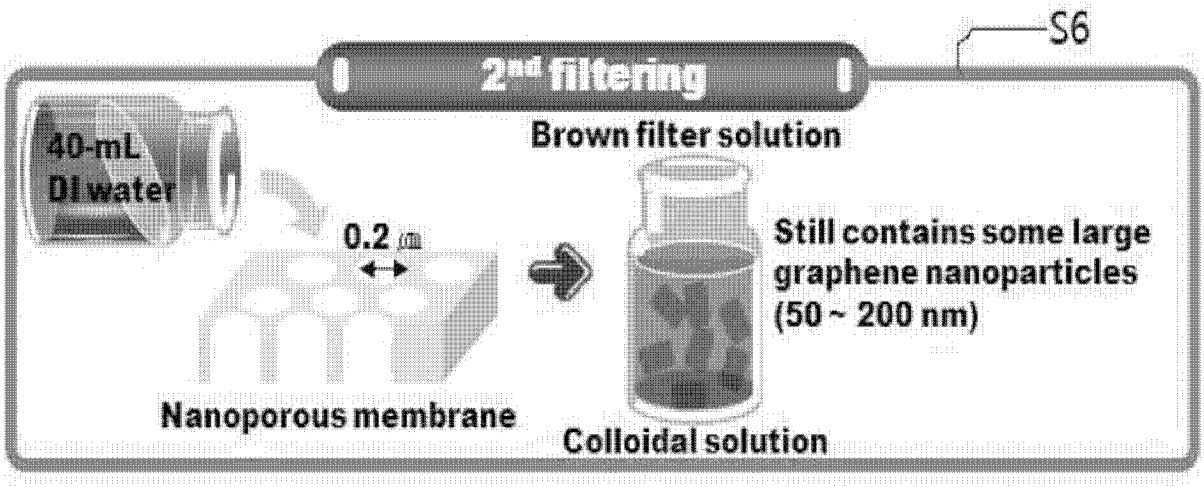
[Fig. 1d]



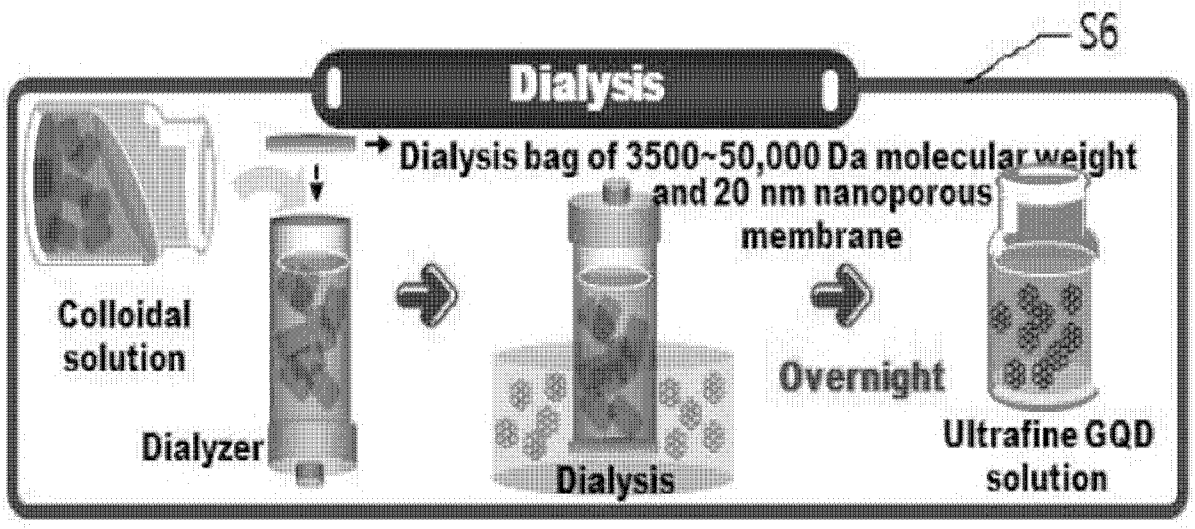
[Fig. 1e]



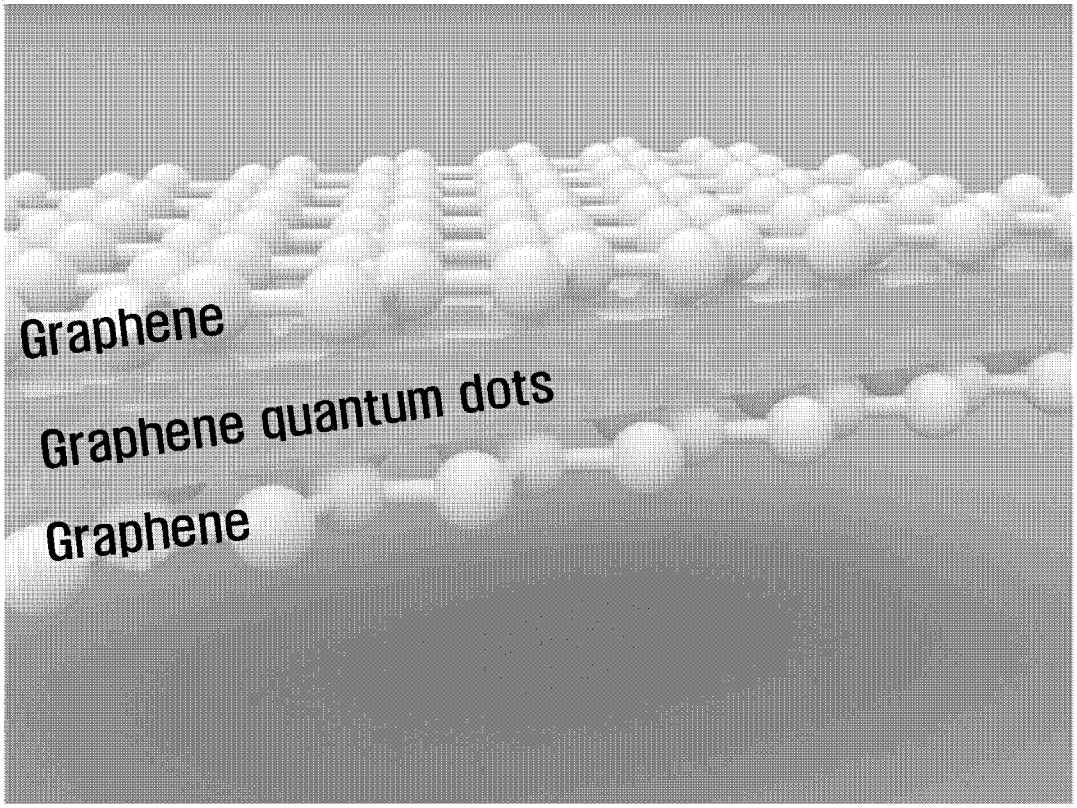
[Fig. 1f]



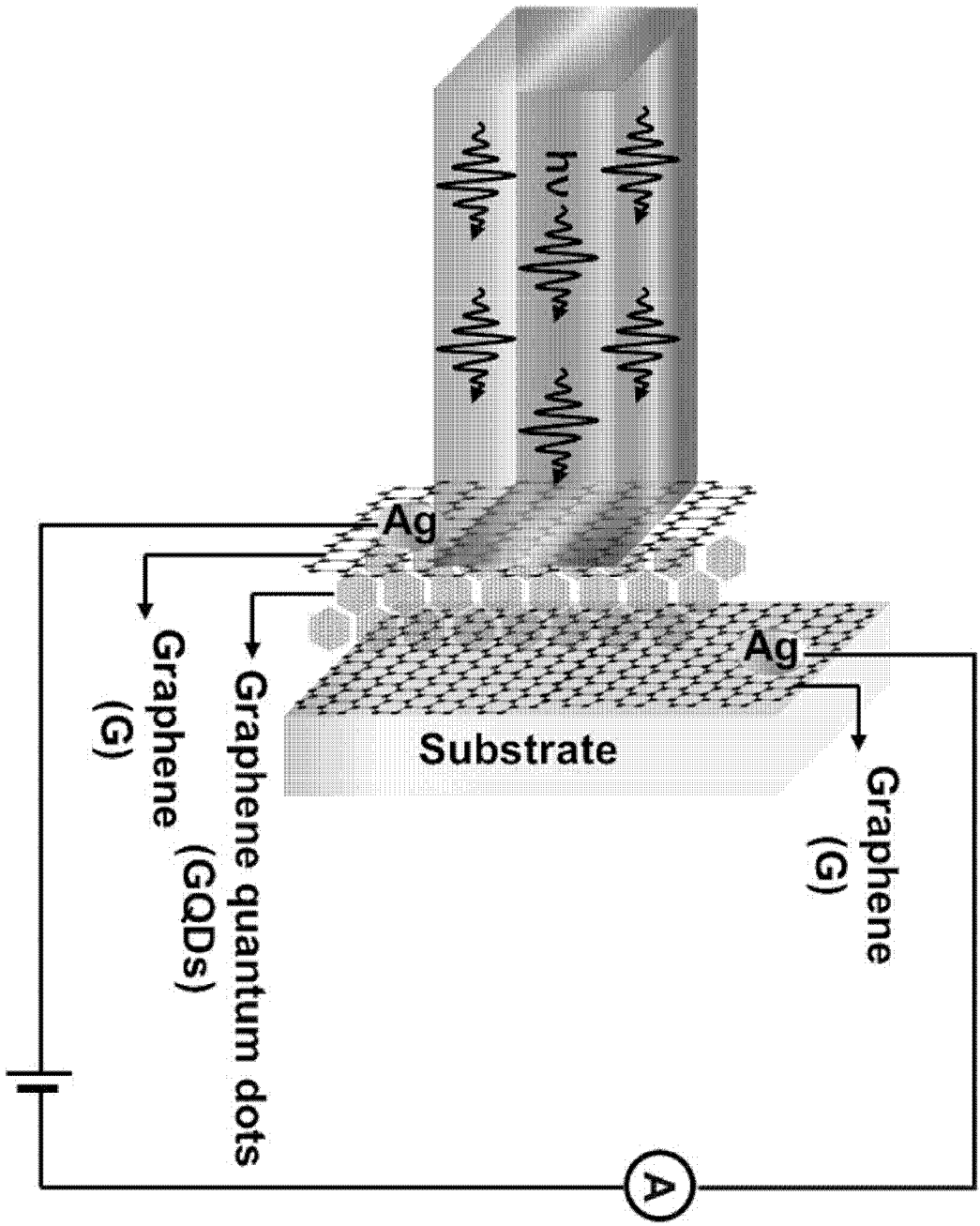
[Fig. 1g]


S6
Dialysis
Dialysis bag of 3500~50,000 Da molecular weight and 20 nm nanoporous membrane
Colloidal solution
Dialyzer
Dialysis
Overnight
Ultrafine GQD solution

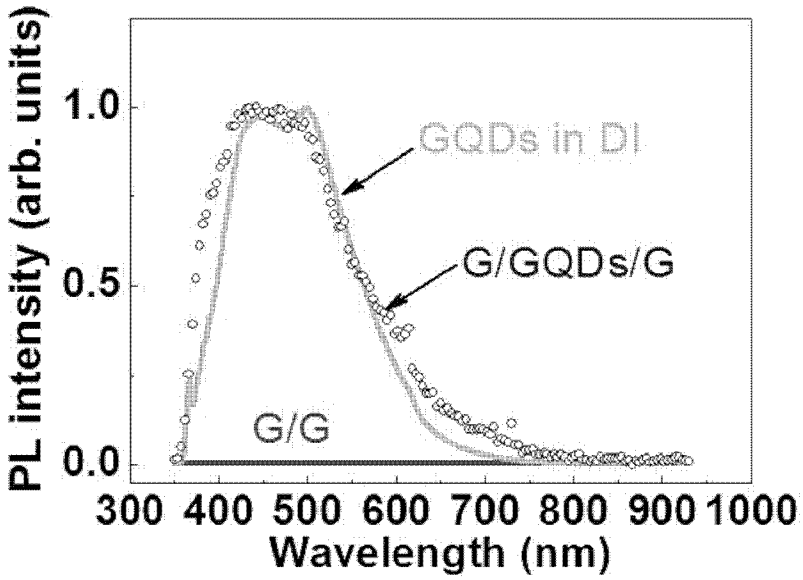
[Fig. 2]


Graphene
Graphene quantum dots
Graphene

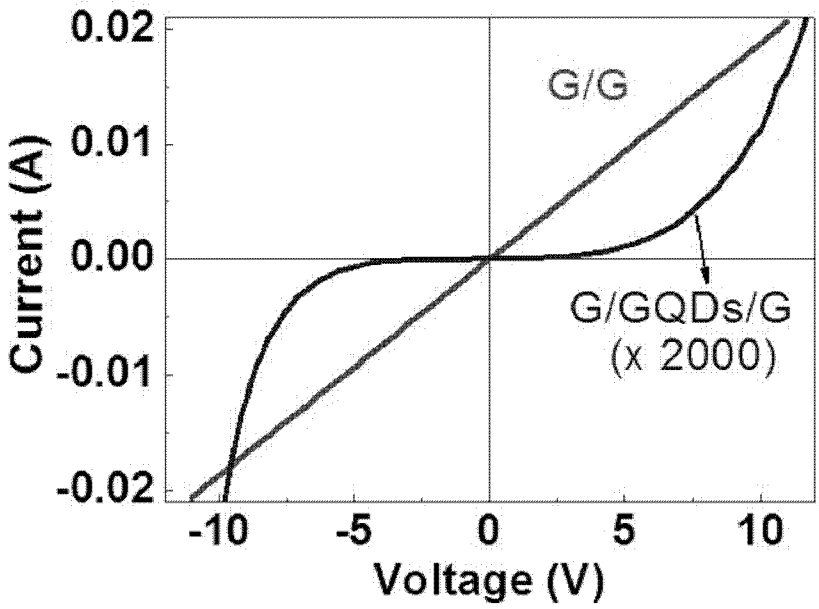
[Fig. 3]


hν
Ag
Graphene (G)
Graphene quantum dots (GQDs)
Ag
Substrate
Graphene (G)
A

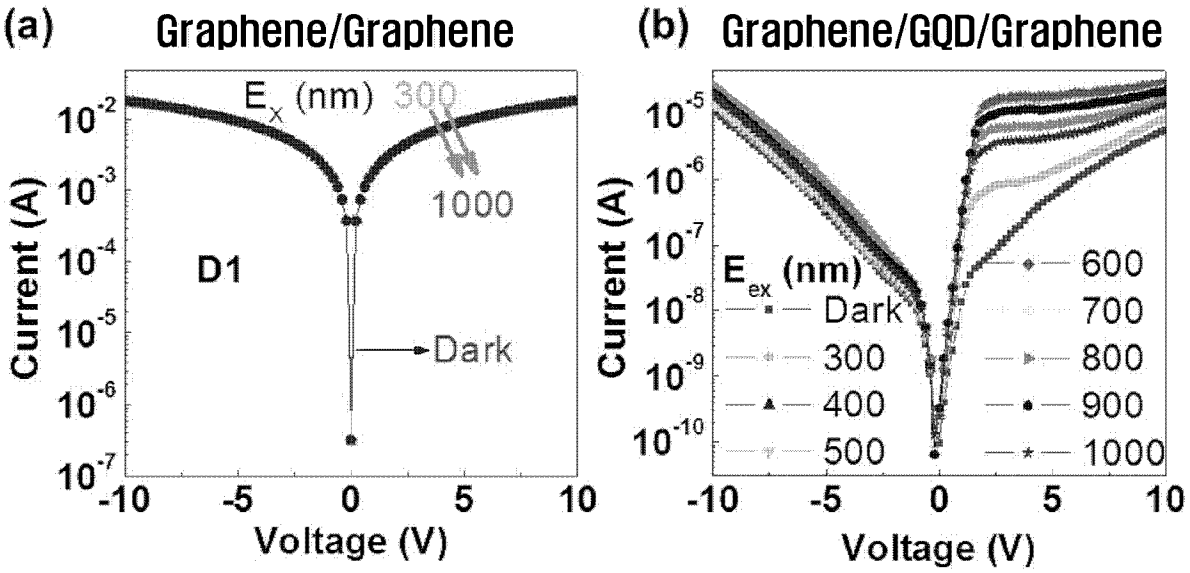
[Fig. 4]


PL intensity (arb. units)
1.0
0.5
0.0
GQDs in DI
G/GQDs/G
G/G
300 400 500 600 700 800 900 1000
Wavelength (nm)

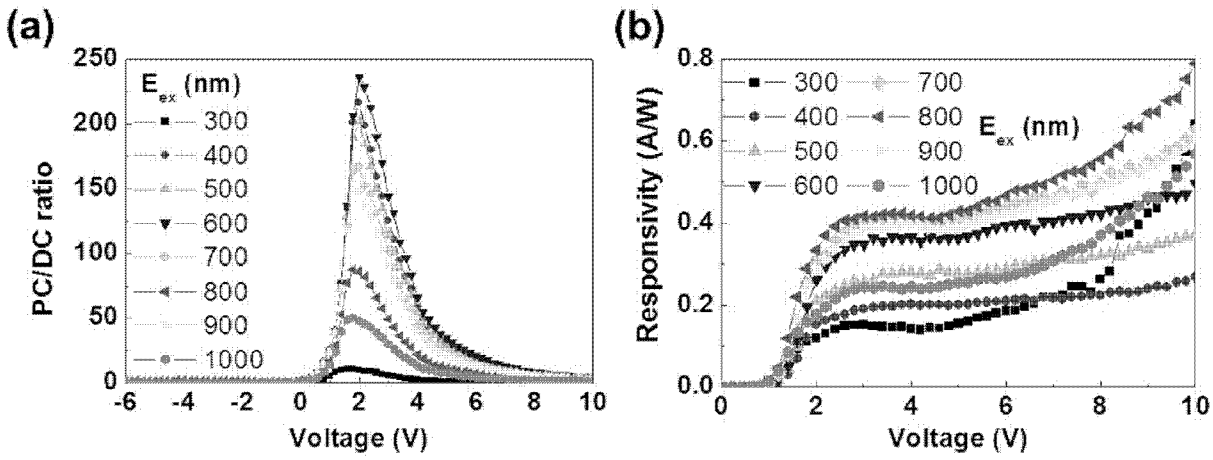
[Fig. 5]


Current (A)
0.02
0.01
0.00
-0.01
-0.02
G/G
G/GQDs/G
(x 2000)
-10 -5 0 5 10
Voltage (V)

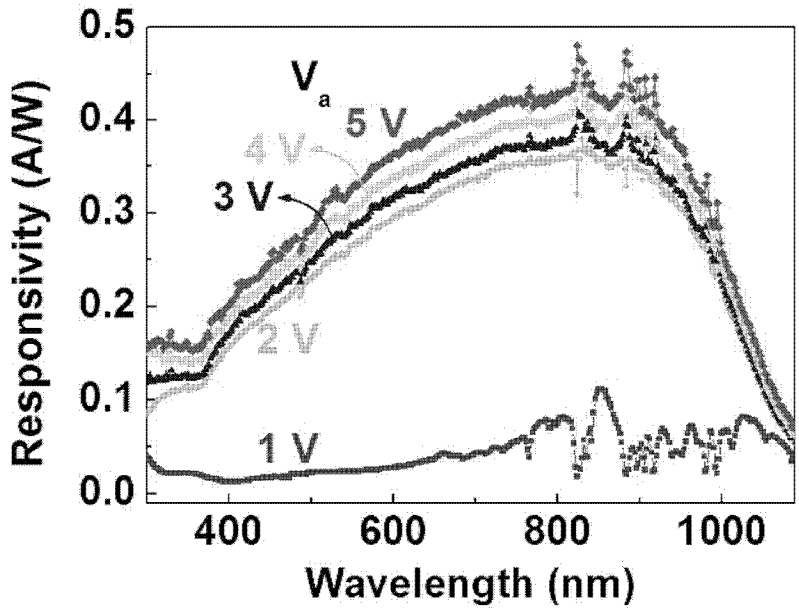
[Fig. 6]



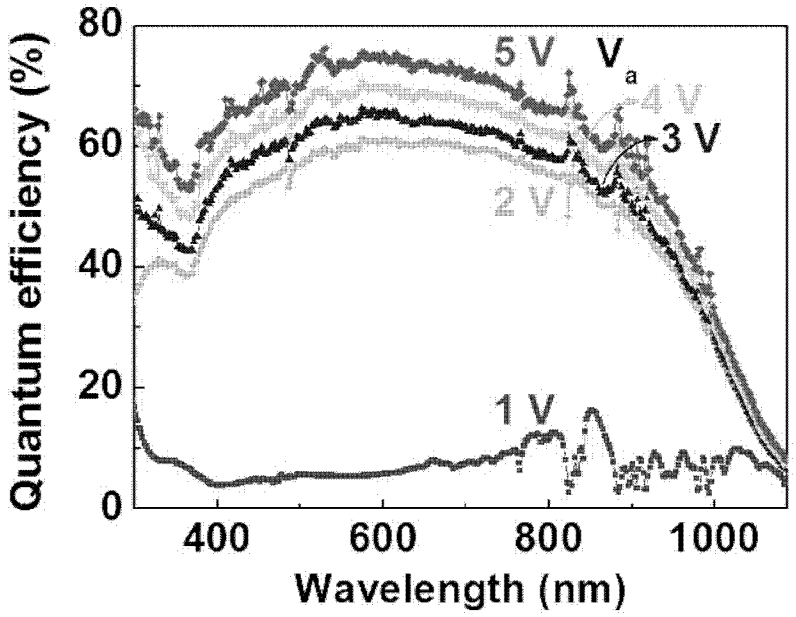
[Fig. 7]



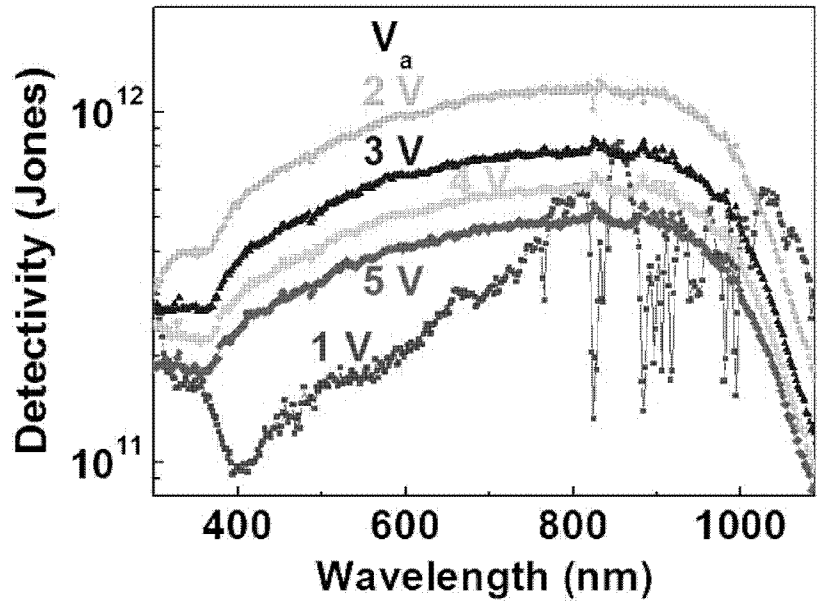
[Fig. 8]



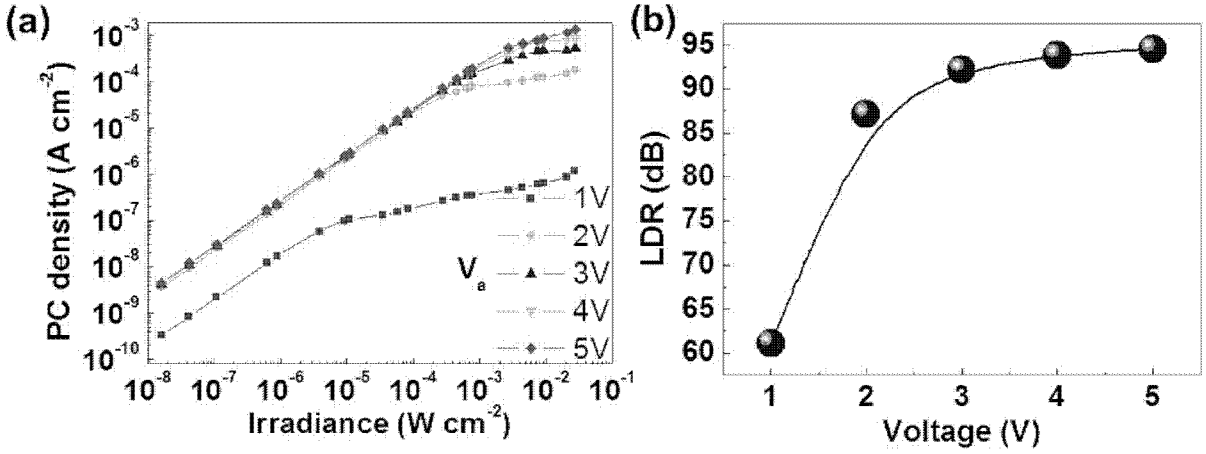
[Fig. 9]



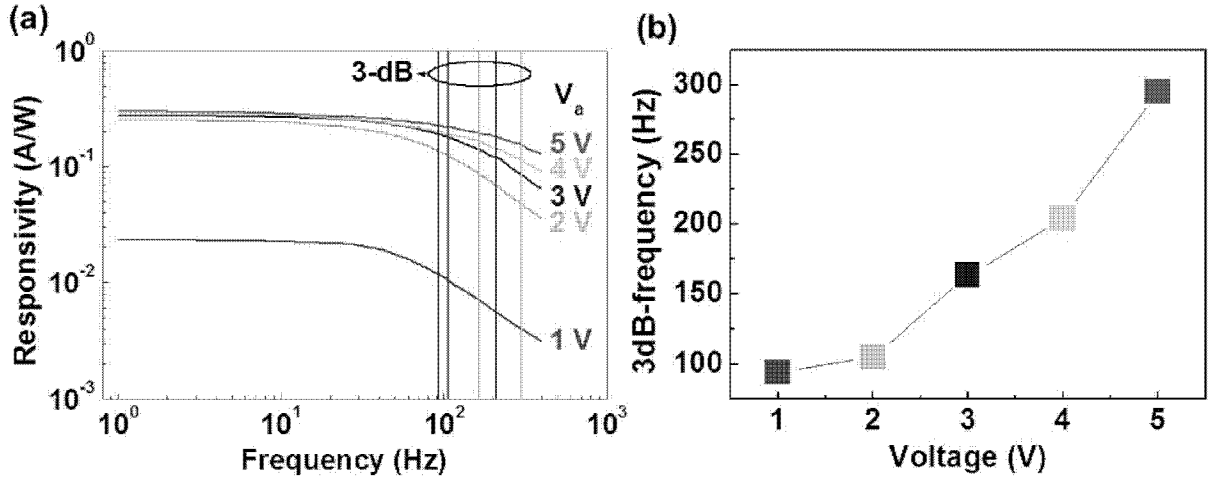
[Fig. 10]



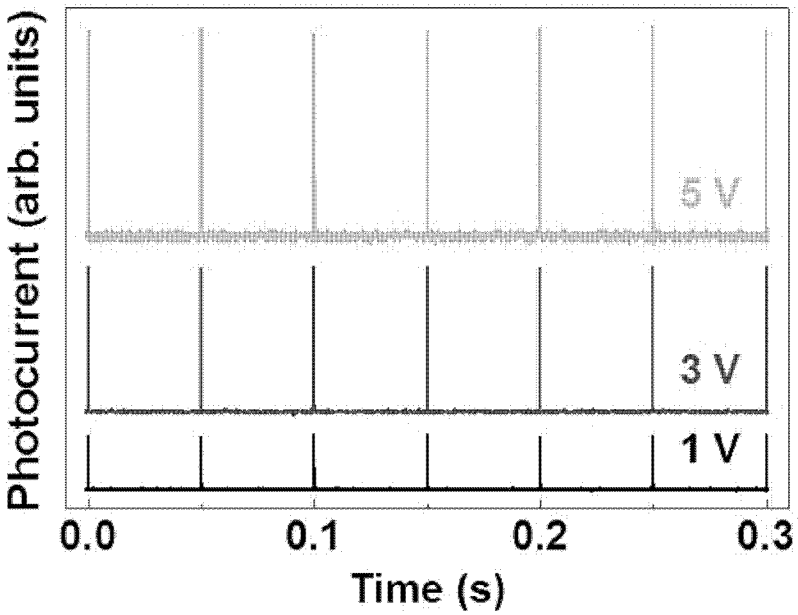
[Fig. 11]



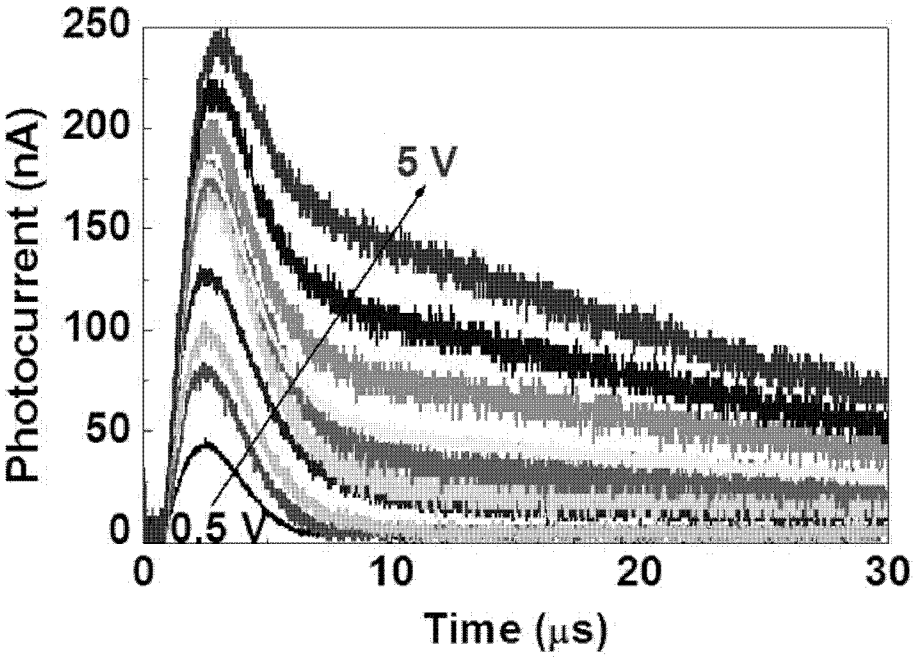
[Fig. 12]


(a)
Responsivity (A/W)
Frequency (Hz)
3-dB
V_a
5 V
4 V
3 V
2 V
1 V
(b)
3dB-frequency (Hz)
Voltage (V)

[Fig. 13]


Photocurrent (arb. units)
5 V
3 V
1 V
Time (s)

[Fig. 14]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2013/005886

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L 31/09(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)

H01L 31/09; H01L 31/028; H01L 51/42; H01L 21/04; H01L 31/18; H01L 33/04; H01L 29/872; H01L 27/30; H01L 31/0256; H01L 33/22

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: optical detecting apparatus, graphene, quantum dot, heat treatment, contact electrode

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2011-041421 A1 (RESEARCH TRIANGLE INSTITUTE, INTERNATIONAL) 07 April 2011 See paragraphs [0062]-[0084]; and figure 4.	1-11
A	KR 10-2012-0029332 A (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.) 26 March 2012 See paragraphs [0038]-[0103]; and figures 1-12d.	1-11
A	US 2011-0042650 A1 (AVOURIS, Phaedon et al.) 24 February 2011 See paragraphs [0015]-[0026]; and figures 1-7.	1-11
A	US 2012-0153119 A1 (PATIL, Vikram Arvind et al.) 21 June 2012 See paragraphs [0020]-[0036]; and figures 1-12.	1-11
A	US 2012-0193610 A1 (KIM, Eui-Tae) 02 August 2012 See paragraphs [0020]-[0043]; and figures 1-5.	1-11

☐ 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	Date of mailing of the international search report
25 FEBRUARY 2014 (25.02.2014)	**26 FEBRUARY 2014 (26.02.2014)**
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.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 2009)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2013/005886

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
WO 2011-041421 A1	07/04/2011	EP 2483925 A1	08/08/2012
		EP 2483926 A1	08/08/2012
		JP 2013-506302 A	21/02/2013
		JP 2013-506303 A	21/02/2013
		US 2012-0223291 A1	06/09/2012
		US 2012-0241723 A1	27/09/2012
		WO 2011-041407 A1	07/04/2011
KR 10-2012-0029332 A	26/03/2012	US 2012-0068154 A1	22/03/2012
US 2011-0042650 A1	24/02/2011	CN 102473844 A	23/05/2012
		EP 2438635 A2	11/04/2012
		JP 2013-502735 A	24/01/2013
		TW 201133910 A	01/10/2011
		US 8053782 B2	08/11/2011
		WO 2011-023603 A2	03/03/2011
		WO 2011-023603 A3	03/11/2011
US 2012-0153119 A1	21/06/2012	NONE	
US 2012-0193610 A1	02/08/2012	KR 10-1284059 B1	26/07/2013
		KR 10-2012-0087486 A	07/08/2012
		US 8288190 B2	16/10/2012

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2013/005886

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01L 31/09(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

H01L 31/09; H01L 31/028; H01L 51/42; H01L 21/04; H01L 31/18; H01L 33/04; H01L 29/872; H01L 27/30; H01L 31/0256; H01L 33/22

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: 광검출 장치, 그래핀, 양자점, 열처리, 접촉 전극

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	WO 2011-041421 A1 (RESEARCH TRIANGLE INSTITUTE, INTERNATIONAL) 2011.04.07 단락 [0062]-[0084]; 및 도면 4 참조.	1-11
A	KR 10-2012-0029332 A (삼성엘이디 주식회사) 2012.03.26 단락 [0038]-[0103]; 및 도면 1-12d 참조.	1-11
A	US 2011-0042650 A1 (PHAEDON AVOURIS et al.) 2011.02.24 단락 [0015]-[0026]; 및 도면 1-7 참조.	1-11
A	US 2012-0153119 A1 (VIKRAM ARVIND PATIL et al.) 2012.06.21 단락 [0020]-[0036]; 및 도면 1-12 참조.	1-11
A	US 2012-0193610 A1 (EUI-TAE KIM) 2012.08.02 단락 [0020]-[0043]; 및 도면 1-5 참조.	1-11

☐ 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

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

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

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

"P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

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

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

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

"&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일	국제조사보고서 발송일
2014년 02월 25일 (25.02.2014)	2014년 02월 26일 (26.02.2014)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소
대한민국 특허청
(302-701) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사)
팩스 번호 +82-42-472-7140

심사관
김도원
전화번호 +82-42-481-5560

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2013/005886

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
WO 2011-041421 A1	2011/04/07	EP 2483925 A1	2012/08/08
		EP 2483926 A1	2012/08/08
		JP 2013-506302 A	2013/02/21
		JP 2013-506303 A	2013/02/21
		US 2012-0223291 A1	2012/09/06
		US 2012-0241723 A1	2012/09/27
		WO 2011-041407 A1	2011/04/07
KR 10-2012-0029332 A	2012/03/26	US 2012-0068154 A1	2012/03/22
US 2011-0042650 A1	2011/02/24	CN 102473844 A	2012/05/23
		EP 2438635 A2	2012/04/11
		JP 2013-502735 A	2013/01/24
		TW 201133910 A	2011/10/01
		US 8053782 B2	2011/11/08
		WO 2011-023603 A2	2011/03/03
		WO 2011-023603 A3	2011/11/03
US 2012-0153119 A1	2012/06/21	없음	
US 2012-0193610 A1	2012/08/02	KR 10-1284059 B1	2013/07/26
		KR 10-2012-0087486 A	2012/08/07
		US 8288190 B2	2012/10/16