



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0020353

(43) 공개일자 2016년02월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C01B 31/04 (2006.01) *B01J 19/12* (2006.01)

C23C 16/26 (2006.01) *C23C 16/56* (2006.01)

H01B 1/04 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C01B 31/0446 (2013.01)

B01J 19/121 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2015-0106575

(22) 출원일자 2015년07월28일

심사청구일자 2015년07월28일

(30) 우선권주장

1020140104341 2014년08월12일 대한민국(KR)

(71) 출원인

울산과학기술원

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

(72) 발명자

기형선

울산 울주군 범서읍 대리2길 46, 206동 1403호 (구영푸르지오2단지아파트)

이근희

울산 울주군 언양읍 유니스트길 50, 학생기숙사 (울산과학기술대학교)

(74) 대리인

유미특허법인

전체 청구항 수 : 총 12 항

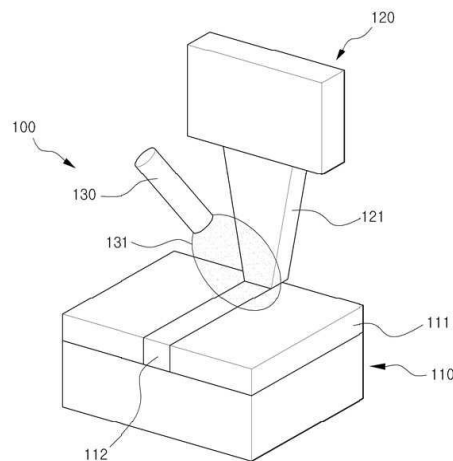
(54) 발명의 명칭 레이저를 이용한 그래핀 필름 제조장치 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 상층에 무정형 탄소가 증착되는 기관; 상기 기관의 상층에 구비되어 상기 무정형 탄소에 레이저 빔을 조사하는 레이저 발생부; 및 상기 레이저 발생부 측면 또는 주위에 배치되어 상기 무정형 탄소에 실드 가스를 분사하는 가스공급부를 포함하는 레이저를 이용한 그래핀 형성 장치를 제공한다.

따라서 무정형 탄소가 증착된 기관 상에 레이저를 조사하여 다양한 패턴을 가지는 그래핀을 균일하게 형성할 수 있다. 투명한 기관에 대면적으로 그래핀 필름을 형성하는 경우에 투명 전극, 투명 발열 필름 및 전자기와 차폐용 투명 필름 등의 용도로 사용할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C23C 16/26 (2013.01)

C23C 16/56 (2013.01)

H01B 1/04 (2013.01)

C01B 2204/22 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711012600

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 신진연구자지원

연구과제명 피코초 레이저 펄스 레이저 증착을 이용한 극한환경용 기능성 코팅 제작기술 개발

기 여 율 1/1

주관기관 국립대학법인 울산과학기술대학교 산학협력단

연구기간 2014.06.01 ~ 2015.05.31

명세서

청구범위

청구항 1

상측에 에 무정형 탄소가 증착되는 기관;

상기 기관의 상측에 구비되어 상기 무정형 탄소에 레이저 빔을 조사하는 레이저 발생부; 및

상기 레이저 발생부 측면 또는 주위에 배치되어 상기 무정형 탄소에 실드 가스를 분사하는 가스공급부를 포함하는 레이저를 이용한 그래핀 필름 제조장치.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 기관이 유리, 절연체 또는 레이저 빔에 투명한 소재로 이루어지는 군에서 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는 레이저를 이용한 그래핀 필름 제조장치.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 기관 상에 증착되는 무정형 탄소는 DLC(diamond like carbon) 층인 것을 특징으로 하는 레이저를 이용한 그래핀 필름 제조장치.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 레이저 빔은 200 nm 내지 2000 nm의 파장 또는,

무정형 탄소에 흡수되어 상기 무정형 탄소를 가열하면서 상기 기관을 통과하는 파장을 갖는 것을 특징으로 하는 레이저를 이용한 그래핀 필름 제조장치.

청구항 5

청구항 1에 있어서,

상기 레이저 빔은 연속파(continuous-wave) 레이저이고, 에너지 분포를 균일하게 만들기 위해 탑햇 에너지 밀도 프로파일(top-hat intensity profile)인 것을 특징으로 하는 레이저를 이용한 그래핀 필름 제조장치.

청구항 6

청구항 1에 있어서, 상기 레이저 빔은 라인 레이저 빔 형상인 것을 특징으로 하는 레이저를 이용한 그래핀 필름 제조장치.

청구항 7

기관을 준비하고 상기 기관 상에 무정형 탄소를 증착하는 단계(제1단계); 및

상기 무정형 탄소가 증착된 기관에 레이저 빔을 조사함과 동시에 상기 레이저 빔이 조사되는 부위에 실드 가스를 분사하여 어닐링(annealing)하는 단계(제2단계)를 포함하는 레이저를 이용한 그래핀 필름 제조방법.

청구항 8

청구항 7에 있어서,

상기 기관은 유리, 절연체 및 레이저 빔에 투명한 소재로 이루어지는 군에서 선택된 어느 하나이고,

무정형 탄소는 펄스 레이저 증착 장치를 사용하여 DLC (Diamond Like Carbon) 층으로 증착되는 것을 특징으로

하는 레이저를 이용한 그래핀 필름 제조방법.

청구항 9

청구항 7에 있어서,

상기 레이저 빔은 연속파(continuous-wave) 레이저이고, 에너지 분포를 균일하게 하기 위해 탑햇 에너지 밀도 프로파일(top-hat intensity profile)인 것을 특징으로 하는 레이저를 이용한 그래핀 필름 제조방법.

청구항 10

청구항 7에 있어서,

상기 레이저 빔에 의하여 어닐링되는 어닐링 면적에 따라 빔의 조사면적을 조절하는 레이저를 이용한 그래핀 필름 제조방법.

청구항 11

청구항 7에 있어서,

상기 레이저 빔은 200 nm 내지 2000 nm의 파장 또는,

무정형 탄소에 흡수되어 상기 무정형 탄소를 가열하면서 상기 기판을 투과하는 파장을 갖는 것을 특징으로 하는 레이저를 이용한 그래핀 필름 제조방법.

청구항 12

청구항 7에 있어서,

상기 실드 가스는 헬륨, 아르곤 및 질소로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 이상인 것을 특징으로 하는 레이저를 이용한 그래핀 필름 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 그래핀 기반의 전도성 투명 필름(이하 그래핀 필름)을 제조하는 장치 및 이의 제조방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 전기저항과 빛의 투과도를 조절할 수 있는 전도성 투명 필름을 레이저를 사용하여 전사 과정 없이 유리기판 위에 직접 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

그래핀(Graphene)은 탄소원자들이 서로 연결되어 벌집모양의 2차원 평면 구조를 갖는 소재이다. 그래핀을 실험적으로 얻는 방법은, 2004년 맨체스터 대학(University of Manchester)의 안드레 가임(Andre Geim)과 콘스탄틴 노보셀로프(Konstantin Novoselov)가 그래파이트로부터 그래핀을 역학적으로 분리해낸 것이 최초로 알려져 있으며, 그 이후 그래핀의 물리적, 화학적 성질에 대한 연구가 이어지고 있다.

[0003]

그래핀은 열 및 전기 전도도가 매우 우수하고, 화학적/기계적 안정성이 뛰어나며, 투명하다. 또한, 그래핀은 전자 이동도가 높고, 비저항이 낮으며, 표면적이 넓고, 상업적인 면에서도 탄소나노튜브(Carbon Nanotube)보다 유리하다. 또한, 그래핀 또는 그래핀을 포함하는 층상 구조의 그래파이트는 원래의 기판으로부터 분리되어 다른 기판으로 전사(transfer)될 수 있다. 면저항이 작아 전도성 물질, 예를 들면 ITO와 같은 투명전도성 산화막을 대체할 수 있는 전극물질로 여겨지고 있다. 또한, 고품질의 단일층 그래핀을 성장시키고, 그 밴드 갭을 제어할 수 있다면, 그래핀은 실리콘을 대체할 수 있는 차세대 반도체 소자로서도 활용될 수 있다.

[0004]

대한민국공개특허공보 제2011-0136340호에서는 패터닝된 그래핀을 원하는 위치에 전사할 수 있고, 그래파이트화 촉매의 식각에 따른 오염 문제가 없는 그래핀 패턴 형성 방법을 개시한다. 상기 발명은 그래핀 패턴 형성 방법에 있어서, 마스터 기판 상에 패턴이 형성되어 있는 임프린트 스탬프를 준비하고, 상기 임프린트 스탬프 상에 그래파이트화 촉매를 포함하는 금속막을 형성하여, 상기 금속막이 형성된 임프린트 스탬프 상에 그래핀을 형성할 수 있다. 그러나 종래의 그래핀 형성방법은 패턴이 미리 식각된 마스터 기판을 준비해야하고, 상기 금속막이 형성된 임프린트 스탬프 상에 그래핀을 전사하여 패턴을 형성하기 때문에, 패턴이 형성된 마스터 기판과 추가적

인 전사공정이 필요하므로, 전사공정 없이 단일 공정으로 기판 상에 그래핀 패턴을 직접 형성할 수 있는 방법이 필요한 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명은 상기 종래의 그래핀 필름 제조방법의 문제점인 전사과정을 배제하고 그래핀 필름을 기판에 직접 형성하는 것과, 면저항 및 투과도가 조절될 수 있는 그래핀 필름을 대면적으로, 그리고 고속으로 제조하는데 그 목적이 있다.

과제의 해결 수단

[0006] 본 발명은 상층에 무정형 탄소(amorphous carbon)가 증착되는 기판; 상기 기판의 상층에 구비되어 상기 무정형 탄소에 레이저 빔을 조사하는 레이저 발생부; 및 상기 레이저 발생부 측면 또는 주위에 배치되어 상기 무정형 탄소에 실드 가스를 분사하는 가스공급부를 포함하는 레이저를 이용한 그래핀 필름 제조장치를 제공한다.

[0007] 상기 기판은 유리, 절연체 및 레이저 빔에 투명한 소재로 이루어지는 군에서 선택된 어느 하나일 수 있다.

[0008] 상기 기판 상에 증착되는 무정형 탄소는 DLC(diamond-like carbon) 층으로 형성될 수 있다.

[0009] 상기 레이저 빔은 200 nm 내지 2000 nm 파장 또는 무정형 탄소층에 흡수되어 상기 무정형 탄소층을 가열하면서도 상기 기판을 투과하여 흡수가 되지 않는 다른 파장영역의 레이저도 가능하다.

[0010] 상기 레이저 빔은 연속파(continuous-wave) 레이저 일 수 있으며, 에너지 분포를 균일하게 하기 위해 탑햇 에너지 밀도 프로파일(top-hat intensity profile)을 가질 수 있다.

[0011] 상기 레이저 빔은 일반적인 레이저 집속 광학계를 사용하여 조사할 수 있고, 빔 셰이핑(beam shaping) 광학계를 사용하여 다양한 형상으로 만들어 조사할 수 있으며, 본 발명의 다른 구체예에서처럼 긴 라인(line) 형태의 라인 레이저 빔(line laser beam)으로 만들어 사용할 수 있다.

[0012] 본 발명의 다른 측면에 의하면, 기판을 준비하고 상기 기판 상에 무정형 탄소를 증착하는 단계(제1단계); 및 상기 무정형 탄소가 증착된 기판에 레이저 빔을 조사함과 동시에 상기 레이저 빔이 조사되는 부위에 실드 가스를 분사하여 어닐링(annealing)하는 단계(제2단계)를 포함하는 레이저를 이용한 그래핀 필름 형성방법을 제공한다.

[0013] 상기 기판은 유리, 절연체 및 레이저 빔에 투명한 소재로 이루어지는 군에서 선택된 어느 하나일 수 있고, 무정형 탄소는 펄스 레이저 증착 장치 또는 CVD (Chemical Vapor Deposition) 장치를 사용하여 DLC(Diamond like carbon) 층으로 증착될 수 있다.

[0014] 상기 레이저 빔은 연속파(continuous-wave) 레이저이고, 에너지 분포를 균일하게 하기 위해 탑햇 에너지 밀도 프로파일(top-hat intensity profile)일 수 있다.

[0015] 또한 상기 레이저 빔에 의하여 어닐링되는 어닐링 면적에 따라 빔의 조사면적을 조절할 수 있다.

[0016] 상기 레이저 빔은 200 nm 내지 2000 nm의 파장 또는 무정형 탄소에 흡수되어 상기 무정형 탄소를 가열하면서 상기 기판을 투과하는 파장일 수 있다.

[0017] 상기 실드 가스는 헬륨, 아르곤 및 질소로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 이상일 수 있다.

발명의 효과

[0018] 본 발명에 의한 레이저를 이용한 그래핀 필름 제조장치 및 이의 제조방법에 의하면 무정형 탄소가 증착된 기판 상에 레이저를 조사하여 다양한 패턴을 가지는 그래핀을 균일하게 형성할 수 있다. 상기 레이저의 조사 패턴에 따라 원하는 패턴 및 회로를 구성할 수 있으므로 미리 패턴이 식각된 마스터 기판과 전사공정이 필요하지 않으며, 면저항과 투명도를 조절하여 대면적으로 그래핀 필름을 형성하는 경우에 ITO와 같은 투명한 도전막을 형성하여 플렉서블 디스플레이, 액정 패널 등에 다양하게 사용될 수 있고, 전기 저항이 조절된 그래핀 필름을 제조할 수 있어서 발열체 및 전자파 차폐층으로 응용이 가능하다.

도면의 간단한 설명

- [0019] 도 1은 본 발명의 일실시예에 따른 레이저를 이용한 그래핀 필름 제조장치를 도시한 개략도이다.
- 도 2는 본 발명의 일실시예에 따른 레이저를 이용한 그래핀 필름 제조장치에서 라인 레이저 빔의 구성을 도시한 개략도이다.
- 도 3은 본 발명의 일실시예에 따른 레이저를 이용한 그래핀 필름 제조방법의 공정 순서를 도시한 공정흐름도이다.
- 도 4는 본 발명의 일실시예에 따른 그래핀 제조방법을 간략하게 나타낸 한 구성도이다.
- 도 5는 본 발명의 일실시예에 따른 그래핀 필름의 제조방법의 각 단계에 제조된 유리 기판 상의 DLC 층과 그래핀 필름의 광학 사진이다.
- 도 6은 본 발명의 일실시예에 따른 그래핀 필름 제조방법에 의한 DLC 층 및 그래핀 필름의 XPS, 라만 스펙트럼 및 투과율 분석 그래프이다.
- 도 7은 본 발명의 일실시예에 따른 그래핀 필름의 면저항과 투과도의 변화를 공정변수의 변화에 따라서 나타낸 그래프이다.
- 도 8은 본 발명의 일실시예에 따른 그래핀 필름의 면저항과 투과도의 관계를 나타낸 그래프이다.
- 도 9는 본 발명의 일실시예에 따른 그래핀 필름의 라만 스펙트럼과 투과도를 나타낸 그래프이다.
- 도 10은 본 발명의 다른 실시예에 따른 대면적 그래핀 필름의 제조방법을 간략하게 나타낸 구성도이다.
- 도 11은 본 발명의 다른 실시예에 따른 대면적 그래핀 필름의 사진 및 투명도를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0020] 이하 첨부된 도면을 참조하면서 본 발명에 따른 바람직한 실시예를 상세히 설명하기로 한다. 이에 앞서, 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여, 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.
- [0021] 도 1은 본 발명의 일실시예에 따른 레이저를 이용한 그래핀 필름 제조장치(100)를 도시한 개략도이다.
- [0022] 도 1을 참조하면, 본 발명의 일실시예에 따른 레이저를 이용한 그래핀 필름 제조장치(100)는 무정형 탄소가 증착된 기판(110), 레이저 발생부(120) 및 가스공급부(130)로 이루어진다.
- [0023] 상기 무정형 탄소가 증착된 기판(110)은 기판 상에 무정형 탄소를 펄스 레이저 증착(pulsed laser deposition: PLD)방법으로 형성할 수 있으나, 동일하게 무정형 탄소를 증착할 수 있는 것이라면 이에 제한되지 않는다.
- [0024] 여기서 상기 무정형 탄소는 DLC(Diamond-like carbon) 층으로 형성되며, 수 nm 내지 수 μm 의 평균 두께로 증착될 수 있다.
- [0025] 상기 기판은 유리, 절연체 또는 레이저 빔에 투명한 소재로 구비될 수 있다. 상기 기판을 유리로 하는 경우 ITO와 같은 투명한 전도성 박막을 제조하여 스마트폰 등의 전자장치의 디스플레이를 구성할 수 있으며, 절연체로 하는 경우에는 플렉서블 디스플레이(Flexible display)의 회로를 용이하게 구성할 수 있다.
- [0026] 상기 레이저 발생부(120)는 기판 상측에 구비되어 레이저 빔을 발생시킨다.
- [0027] 상기 레이저 발생부(120)는 상기 기판 일측에서 타측으로 이동하며 레이저 빔을 조사할 수 있다.
- [0028] 상기 레이저 발생부(120)가 이동하는 대신 기판이 이동할 수도 있음은 물론이다.
- [0029] 상기 레이저 발생부(120)가 이동되는 속도 및 레이저의 출력에 따라 생성되는 그래핀 필름의 면저항(sheet resistance) 및 투과도(transmittance)를 조절할 수 있다.
- [0030] 상기 구동모터는 기판 상의 X축 또는 Y축을 따라 상기 레이저 발생부(120)를 이동시킬 수 있으며, 이 경우 기판 상에 목적 좌표를 따라 하기의 그래핀을 형성하여 다양한 패턴을 가지는 회로를 구성할 수 있다.
- [0031] 상기 레이저 발생부(120)는 연속파 레이저(continuous-wave laser)를 사용할 수 있으며, 레이저 발생부(120)에서 발생하는 레이저 빔(121)은 에너지 분포를 일정하게 하기 위해 균일한 탑햇 에너지 밀도 프로파일(top-hat

intensity profile)의 에너지 분포를 가질 수 있다.

- [0032] 상기 레이저 빔은 200 nm 내지 2000 nm파장을 가진 레이저 빔 일 수 있으나, 무정형 탄소층에 흡수되어 상기 무정형 탄소층을 가열하는 다른 파장영역의 레이저도 가능하다.
- [0033] 상기 무정형 탄소가 증착된 기관(110)에 상기 조건의 레이저 빔(121)이 집중 조사되는 경우에 무정형 탄소가 그래핀 또는 산화그래핀으로 변환될 수 있다.
- [0034] 상기 레이저 빔의 출력은 무정형 탄소층이 그래핀으로 변화되는 온도까지 올라갈 수 있도록 레이저 빔의 크기, 이송속도 및 무정형 탄소층의 두께를 고려하여 결정하여야 한다.
- [0035] 상기 레이저 빔의 출력 및 이송속도가 변화함에 따라서 제조되는 그래핀 필름의 면저항과 투명도가 변화될 수 있으며, 면저항과 투명도를 조절하여 다양한 용도의 전도성 투명 필름, 즉, 투명전극, 발열 투명 필름 또는 전자파 차폐 투명 필름 등을 제조할 수 있다.
- [0036] 상기 레이저 빔은 기관 위를 이동하면서 조사될 수 있으며, 레이저 빔이 고정되고 기관이 이동될 수도 있다.
- [0037] 상기 레이저 빔의 출력은 상기 레이저 빔의 스폿 크기 및 상기 레이저 빔의 이동속도를 고려하여, 상기 무정형 탄소가 그래핀 필름으로 변환하도록 유도할 수 있는 값을 사용한다.
- [0038] 상기 레이저 빔은 기관 위의 같은 위치를 1 내지 10회 반복해서 조사하며 이동시킴으로써 그래핀의 필름의 면저항 및 투명도를 변화시킬 수 있다.
- [0039] 한편 상기 무정형 탄소층은 상기 실드 가스를 사용하지 않거나 상기 실드가스의 분사량을 줄임으로써 산화그래핀으로 형성될 수 있다.
- [0040] 상기 무정형 탄소층은 상기 조건의 레이저 빔(121)을 다양한 궤적으로 이동시키면서 다양한 그래핀 패턴으로 형성될 수 있으며, 이 경우에 그래핀의 패턴을 형성하기 위한 마스터 기관 및 추가적인 전사공정이 필요 없는 장점이 있다.
- [0041] 도 2는 본 발명의 일실시예에 따른 레이저를 이용한 그래핀 필름 형성 장치(100)에서 라인 레이저 빔의 구성을 도시한 개략도이다.
- [0042] 도 2를 참조하면, 상기 레이저 빔(121)은 빔 웨이핑 광학계를 사용하여 라인 레이저 빔(Line laser beam; 141)의 형태가 될 수도 있다.
- [0043] 상기 레이저 빔(121)의 직경은 15 mm일 수 있다.
- [0044] 상기 라인 레이저 빔(141)은 기관 상에 증착된 무정형 탄소를 대면적 그래핀으로 변화시킬 수 있다.
- [0045] 상기 가스공급부(130)는 상기 레이저 빔(121, 141)이 조사되는 위치에 실드 가스(Shield gas)를 분사한다.
- [0046] 상기 실드 가스(131)는 헬륨, 아르곤 및 질소로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 이상일 수 있다.
- [0047] 상기 실드 가스(131)는 상기 레이저 빔(121, 141)이 조사되는 위치에 분사하되, 상기 실드 가스(131)의 공급 유량을 조절함으로써 그래핀 또는 산화그래핀을 얻을 수 있다.
- [0048] 즉, 충분한 유량의 상기 실드 가스(131)를 분사할 경우, 레이저 조사 영역이 대기 중의 산소 등과 반응하여 산화그래핀이 형성되는 것을 막을 수 있고, 상기 실드 가스(131)의 공급 유량을 줄이거나 분사하지 않음으로써 산화그래핀의 함량을 늘릴 수 있다. 또한 충분한 양의 실드 가스(131)를 분사하며 레이저를 조사하는 경우에는 진공 챔버가 필요 없는 장점이 있다.
- [0049] 상기 실드 가스(131)가 분사되는 부분에 레이저 빔(121, 141)이 조사되면, 상기 무정형 탄소는 그래핀 또는 산화그래핀으로 변환된다.
- [0050] 상기 무정형 탄소는 불투명하고 전기적으로 절연체이나, 생성된 그래핀(112)은 투명하며 전기적으로 도체이므로, 투명전극, 발열 투명 필름, 전자파 차폐용 투명 필름 등으로 사용될 수 있다.
- [0051] 본 발명의 다른 측면에 의하면 본 발명은 레이저를 이용한 그래핀 필름 형성방법을 제공한다.
- [0052] 도 3은 본 발명의 실시예에 따른 레이저를 이용한 그래핀 필름 형성방법의 공정 순서를 도시한 흐름도이다.
- [0053] 도면을 참조하면, 우선 기관을 준비하고 상기 기관 상에 무정형 탄소를 증착한다(S100).

- [0054] 상기 기판은 유리, 절연체 또는 레이저 빔에 투명한 소재일 수 있으며, 무정형 탄소를 펄스 레이저 증착법을 이용하여 증착하되, 증착된 무정형 탄소는 DLC일 수 있다.
- [0055] 상기 DLC 층이 형성된 기판에 실드 가스(131)를 분사하며, 레이저 빔을 조사하여 레이저 빔이 조사되는 부위를 어닐링할 수 있다. 이 경우에 레이저 조사 부위에서 그래핀 필름을 형성할 수 있다(S200).
- [0056] 상기 어닐링하는 단계에서 레이저 빔이 조사되는 부위의 무정형 탄소가 그래핀으로 변환될 수 있다.
- [0057] 상기 레이저 빔은 연속파 레이저(continuous-wave laser)이고, 에너지 분포를 균일하게 하기 위해 탑햇 에너지 밀도 프로파일(top-hat intensity profile)을 나타내며, 빔 직경이 200 μm 내지 15 mm일 수 있다.
- [0058] 상기 레이저 빔은 200 nm 내지 2000 nm의 파장을 가진 레이저 빔 일 수 있으나, 무정형 탄소층에 흡수되어 가열을 가능하게 하면서 상기 기판을 투과하여 흡수되지 않는 다른 파장영역의 레이저도 가능하다.
- [0059] 또한 상기 레이저 빔은 출력은 빔의 이송속도, 빔의 크기 및 무정형 탄소층의 두께를 고려하여 무정형 탄소층이 그래핀으로 변환되는 온도까지 올라갈 수 있는 영역에서 결정된다.
- [0060] 상기 레이저 빔의 크기, 출력 및 이송속도를 변경함으로써 제조되는 그래핀 필름의 면저항 및 투과도를 조절할 수 있으며, 이렇게 면저항 값이 조절된 전도성 그래핀 필름은 투명 발열체, 전자파 차폐용 투명 필름 또는 투명 전극으로 사용할 수 있다.
- [0061] 상기 레이저 빔은 일반적인 레이저 집속 광학계를 사용하여 조사할 수 있고(121), 빔 셰이핑(beam shaping) 광학계를 사용하여 다양한 형상으로 만들 수 있는데, 본 발명의 다른 구체예에서 긴 라인(line) 형태의 라인 레이저 빔(141)으로 만들어 사용할 수 있다.
- [0062] 또한 상기 레이저 빔을 1 내지 10회 반복 조사함으로써 형성된 그래핀 필름의 특성을 변화시킬 수 있다.
- [0063] 상기 라인 레이저 빔(141)은 기판 상에 대면적의 균일한 그래핀을 형성할 수 있는 장점을 가진다.
- [0064] 상기 실드 가스(131)는 헬륨, 아르곤 및 질소로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 이상일 수 있으며, 상기 가스공급부(130)에서 분사된다.
- [0065] 상기 실드 가스는 레이저 빔이 조사되는 위치에 분사하되, 레이저 조사 영역이 대기 중의 산소 등과 반응하여 산화그래핀 등이 형성되는 것을 막을 수 있으며, 레이저 조사 영역을 충분히 덮을 수 있는 양을 분사하는 것이 바람직하다.
- [0066] 상기 무정형 탄소는 실드 가스(131)를 사용함으로써 레이저 빔(121, 141)이 조사되는 부위를 대기와 차단시킬 수 있으므로 급격하게 산화되는 것을 방지될 수 있다. 또한 상기 실드 가스(131)의 공급 유량을 줄이거나 분사하지 않음으로써 산화그래핀을 형성할 수도 있다.
- [0067] 상기 기판(110) 상에 증착된 무정형 탄소는 기판에 레이저 빔(121, 141)을 조사하고, 레이저 빔이 조사되는 부위에 실드 가스(131)를 분사하는 과정이 하나의 공정으로 동시에 수행되어 그래핀으로 변화된다.
- [0068] 또한 상기 레이저 발생부(120)가 이동함에 따라 연속적으로 그래핀(112)이 형성될 수 있으므로, 복잡한 구성의 회로의 패턴을 단일 공정으로 용이하게 구성할 수 있다.
- [0070] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0072] <실시예 1> 그래핀 필름 제조

[0073] 1. DLC 층 제조

[0074] DLC 층은 피코초 레이저(Coherent Talisker 355-4)를 사용하여 PLD 방법으로 증착하였다. 레이저의 펄스 폭 및 펄스 반복율은 각각 10 ~ 15 ps 및 200 kHz로 하였다. 고순도 흑연(99.999%)을 타겟 물질로 하여 붕규산유리 및 용융실리카 유리를 기판으로 사용하였다. 붕규산유리는 선형 그래핀 필름의 제조에 사용하였으며, 용융실리카 유리는 15 mm $\times$ 15 mm 크기의 그래핀 필름의 제조에 사용하였다. 선형 DLC 층을 제조하기 위해 폭 140 μm 의 선형 홀이 형성된 50 μm 의 PET 필름을 마스크로 사용하였다. 상기 홀의 패턴은 피코초 레이저를 사용하여 커팅

하는 과정으로 형성하였으며, 상기 기판은 탈이온수와 아세톤을 사용하여 초음파로 세척하여 사용하였다. 상기 레이저 빔을 타겟 표면에 초점을 맞추어 진공챔버 내에서 회동시켜 균일한 DLC 층을 형성하였다.

2. 고속 선형 그래핀 필름 제조

선형 그래핀 필름을 제조하기 위해 6 W의 피코초 레이저로 유리 기판 상에 DLC 층을 증착하고, 2 kW의 화이버 레이저를 사용하여 DLC층을 어닐링 하였다. DLC 층은 붕규산 유리 기판에 PLD 방법으로 형성되었으며, 355 nm의 파장인 피코초 레이저를 흑연 타겟의 제거를 위한 에너지원으로 사용하였다. PLD 과정은 상온에서 10^{-5} Torr 이하의 압력인 진공챔버에서 수행되었으며, 투명 전도성 그래핀 필름을 제조하기 위해 200 μ m 빔 직경의 원형 레이저 빔을 사용하였다.

패턴이 형성된 DLC 층은 직선 이송 스테이지에 배치하여 탑햇 에너지 밀도 프로파일(top-hat intensity profile)을 가지는 1070 nm의 파장의 연속파 레이저를 사용하여 어닐링 하였다. 상기 방법으로 일정한 이송 속도로 길이 방향을 따라 DLC층을 어닐링 함으로써 선 형태의 전도성 투명 필름을 형성하였다.

한편 상기 유리 기판이 1070 nm의 파장에 대해 투과성이 있으므로, 오직 DLC 층만 레이저 빔으로부터 에너지를 흡수하여 유리 기판에 영향을 주지 않고 어닐링될 수 있었다. 또한 레이저 빔이 조사되는 부위에 헬륨가스를 분사하여 증가되는 온도에서 탄소의 산화를 방지하였다.

선형의 그래핀 필름은 투명한 전도성 필름으로 주사속도 1 m/s의 고속으로 제조되었다.

<실험예 1> 그래핀 필름의 물성

도 4는 본 발명의 일실시예에 따른 그래핀 제조방법의 간략하게 나타낸 한 구성도이다.

도면을 참조하면 유리 기판 상에 선형 DLC 층을 형성하고 실드 가스를 분사하면서 레이저 빔을 조사하여 투명하고 전도성의 그래핀 필름을 제조하였다.

변화된 탄소 구조를 확인하기 위해 라만 분광 분석(Raman Spectroscopy)을 532 nm 여기 파장(2.33 eV)과 0.1 mW의 레이저 출력을 가지는 라만 시스템(WiTec alpha 300R)을 사용하여 실시하였다. 레이저의 스팟 크기는 640 nm 이하로 측정하였다. 그래핀 필름의 중앙부에서 측정하고, 10회 반복 측정결과를 축적하여 WiTec 컨트롤 프로그램 사용하여 하나의 결과를 도출하였다. 측정된 라만 스펙트럼은 OriginPro 8 소프트웨어를 사용하여 분석하였다.

DLC 층에 대한 어닐링 전과 후의 화학적 결합의 변화를 조사하기 위해 X선 광전자 분광분석(X-ray Photoelectron spectroscopy; XPS)을 실시하였고, XPS 분석은 패스 에너지가 50 eV인 알루미늄 K α 가 구비되고, 에너지 스텝 크기가 0.1 eV이며 측정 스팟 크기가 0.2 mm인 K-알파 분광계(Thermo Fisher)를 사용하여 측정하였다. C1s 및 O1s의 스펙트럼을 분석하였으며, 피크는 XPSPEAK 소프트웨어를 사용하여 피팅하였다.

도 6은 본 발명의 일실시예에 따른 그래핀 필름 제조방법에 의한 DLC 층 및 그래핀 필름의 XPS, 라만 스펙트럼 및 투과율 분석 그래프이다.

도 6을 참조하면, 도 5의 d의 적색 박스로 표시된 지점에서 측정하여 라만 스펙트럼 및 투명도를 도 5의 h 및 k에 나타내었다.

0.17의 2D-to-G의 강도비(I_{2D}/I_G) 및 1.05의 D-to-G 강도비(I_D/I_G)를 가지는 1349 cm^{-1} (D 밴드), 1589 cm^{-1} (G 밴드), 및 2686 cm^{-1} (2D 밴드)에서 각각 3개의 피크가 관찰되었다. I_D/I_G 는 구조적 결함을 나타낼 수 있으며, I_{2D}/I_G 는 그래핀 층의 수를 나타낼 수 있다. 따라서 DLC 층의 레이저 어닐링을 통해 생성된 그래핀 필름은 다수의 구조적 결함을 가지는 다층의 그래핀 필름인 것을 확인하였다.

도 6의 f, g, i, 및 j에서 어닐링 전과 후의 XPS 결과를 나타내었다. 도 6의 f와 i는 C1s 스펙트럼은 sp^2 결합이 43.6 %에서 70.7 %로 증가하는 반면에 sp^3 결합이 43.1 %에서 8.1 %로 감소하는 것을 보여주며, 상기 결과는 탄소의 ta-C 구조가 어닐링 과정을 통해 흑연의 구조로 변화한 것을 나타내었다.

- [0091] 도 6의 g 및 j는 그래핀 필름의 어닐링 전과 후의 O1s 스펙트럼을 각각 나타낸다.
- [0092] 도 5는 본 발명의 일실시예에 따른 그래핀 필름의 제조방법의 각 단계에 제조된 유리 기판 상의 DLC 층과 그래핀 필름의 광학 사진이다.
- [0093] 도면을 참조하면, DLC 층은 거의 검은 색으로 형성되는 것을 확인하였으며, 이후 어닐링 과정에서 투명해지고, 투명함의 정도는 어닐링 공정의 여러 가지 조건에 따라 달라지는 것이 확인되었다.
- [0094] 제조된 그래핀 필름은 전기적으로 전도성이 있는 것을 확인하였으며, 이것은 어닐링 단계에서 그래핀으로 변화되는 것을 확인한 것이다. 510 nm 두께의 DLC 필름에 레이저 빔의 초점이 200 μm 으로 조절하고, 110 W로 1 m/s의 주사속도로 레이저를 조사하였을 때 면저항이 2050 Ω/sq 이하이고 투명도가 80%인 그래핀 필름을 수득하였다.
- [0095] 도 5의 d 및 e에서 제조된 그래핀 필름의 윗면과 아랫면의 광학적 미세 사진을 나타내었는데 이를 참조하면, 그래핀 필름이 매우 투명한 것으로 확인되었다. 또한 도 5의 e에서 표면에 청색의 수평한 선이 인쇄된 투명한 플라스틱 플레이트 상에 그래핀 필름을 배치하였을 때 그래핀 필름의 투명도를 확인하였다.
- [0096] 도 7은 본 발명의 일실시예에 따른 그래핀 필름의 면저항과 투과도의 변화를 공정변수의 변화에 따라서 나타낸 그래프이다.
- [0097] 도 7을 참조하면, 면저항과 투과도는 어닐링 단계의 조건을 변경하여 조절할 수 있는 것을 확인하였다.
- [0098] 도 7에서 70, 130, 175, 210, 230, 350 및 510 nm의 각각 다른 두께를 가지는 필름의 면저항과 투과도를 $I_0 t_i^{1/2}$ 에 대하여 나타내었다.
- [0099] 여기서 I_0 는 레이저의 출력을 레이저 빔의 조사 면적으로 나눈 레이저 출력밀도이고, t_i 는 빔의 직경을 레이저 빔의 주사 속도로 나눈 인터랙션 시간이다.
- [0100] 상기 인터랙션 시간을 2×10^{-4} s으로 고정하고, 다른 조건은 레이저의 출력으로 조절되었다. 상기 $I_0 t_i^{1/2}$ 는 레이저 조사를 통한 가열 과정에서 표면 온도에 비례하고 레이저 가열도(degree of laser heating)로 해석될 수 있는 변수이므로, 그래핀 필름의 면저항과 투과도는 모두 필름의 두께와 상관없이 표면온도의 증가에 따라 증가하는 것으로 나타났다.
- [0101] 따라서 어닐링 과정에서 표면의 온도는 탄소가 겪는 변화의 정도를 결정하고 어떤 레이저를 통한 어닐링 과정에서도 중요한 조건임을 확인하였다.
- [0102] 도 8은 본 발명의 일실시예에 따른 그래핀 필름의 면저항과 투과도의 관계를 나타낸 그래프이다.
- [0103] 도 8의 흑색의 선은 Beer-Lambert 법칙을 나타내며, 도 7에 표시된 측정 데이터가 원으로 표시되었다. 80 %까지 투명도에서 최소한도로 획득할 수 있는 면저항은 2050 Ω/sq 이하이고, 투명도가 상기 범위를 넘어서 증가되는 경우에 면저항은 급속하게 증가하였다. 100 %의 투명도에서 면저항은 $10^5 \Omega/\text{sq}$ 보다 큰 것으로 나타났다. $I_0 t_i^{1/2}$ 값을 더욱 증가시키는 경우에는 그래핀 필름이 실질적으로 절연체가 될 수 있는 것을 확인하였다.
- [0104] 상기 결과를 응용하는 경우에 면저항 값을 조절함으로써 투명 전극, 투명 발열 필름 및 전자기 차폐 투명 필름 등을 제조할 수 있다.
- [0105] 도 9는 본 발명의 일실시예에 따른 그래핀 필름의 라만 스펙트럼과 투과도를 나타낸 그래프이다.
- [0106] 35, 65, 110, 195, 및 340 W 각각 다른 출력의 레이저를 사용하여 어닐링 하였으며, 그래핀 필름의 두께 및 레이저 빔의 이송 속도는 각각 510 nm와 1 m/s으로 고정되었다. 가장 낮은 레이저 출력인 35 W에서 I_{2D}/I_G 가 약 0.53으로 2D 피크가 가장 강하게 나타났으며, 레이저의 출력이 증가함에 따라 2D 피크가 감소되었다.
- [0107] <실시예 2> 대면적 그래핀 필름의 제조
- [0108] 본 발명의 다른 구체예에 따라 레이저 빔의 폭이 15 mm인 라인 빔 레이저를 사용하여 15 mm $\times$ 15 mm 크기의 대면적 그래핀 필름을 제조하였다.
- [0109] 도 2는 본 발명의 다른 실시예에 따른 그래핀 제조장치의 사시도이다.

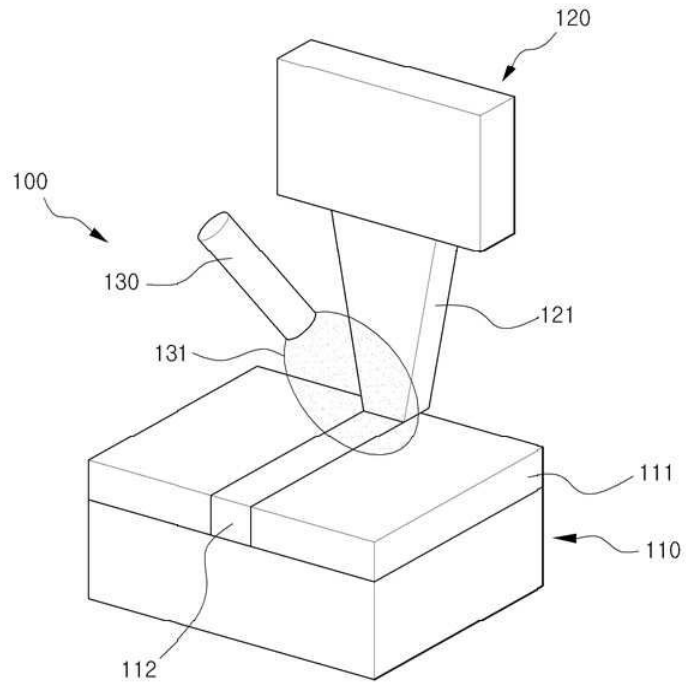
- [0110] 그래핀 필름의 크기는 PLD 공정으로 균일하게 DLC층을 증착할 수 있는 최대 크기로 제한되었고, 레이저 빔의 이송방향 폭은 187.5 μm 이었다. 빔의 면적은 200 μm 직경의 원형 레이저 빔 보다 89.5 배 넓은 면적을 가진다.
- [0111] 도 10은 본 발명의 다른 실시예에 따른 대면적 그래핀 필름의 제조방법을 간략하게 나타낸 구성도이다.
- [0112] 도 10을 참조하면, 라인 빔 레이저는 빔 조사 면적이 200 μm 직경의 원형 레이저 빔 보다 89.5 배 넓으므로 실시예 1에서 제조된 선형 그래핀 필름의 면저항과 투명도를 달성하기에 레이저의 출력이 충분하지 않으므로, 80%의 투명도에서 가장 작은 면저항을 갖도록 대면적 그래핀 필름을 제조하였다.
- [0113] 250 nm의 DLC 층을 증착하고 레이저의 출력을 최대한으로 올릴 수 있는 1830 W에서 75 mm/s의 이송 속도로 어닐링하였다.
- [0114] 도 11은 본 발명의 다른 실시예에 따른 대면적 그래핀 필름의 사진 및 투명도를 나타낸 그래프이다.
- [0115] 도 11을 참조하면 불투명한 필름이 투명해진 것을 확인하였으며, 면저항이 22 k Ω /sq으로 나타났다.
- [0117] 이상으로 본 발명에 의하면, 무정형 탄소를 유리, 절연체 또는 레이저 빔에 투명한 소재로 제작된 기판에 증착하고 단일 공정으로 실드 가스를 분사하며, 레이저를 조사하여 상기 무정형 탄소를 변화시켜 그래핀 필름을 형성할 수 있다. 레이저 빔의 출력, 빔의 이송속도, 무정형 탄소층의 두께 등을 조절함으로써 형성된 그래핀 필름의 면저항 및 투명도를 조절하는 것이 가능하기 때문에 다양한 목적의 필름을 제작할 수 있다.
- [0119] 본 발명은 도면에 도시된 실시예를 참고로 설명되었으나 이는 예시적인 것에 불과하며, 본 기술 분야의 통상의 지식을 가진 자라면 이로부터 다양한 변형 및 균등한 다른 실시예가 가능하다는 점을 이해할 것이다. 따라서, 본 발명의 진정한 기술적 보호 범위는 첨부된 특허청구범위의 기술적 사상에 의하여 정해져야 할 것이다.

부호의 설명

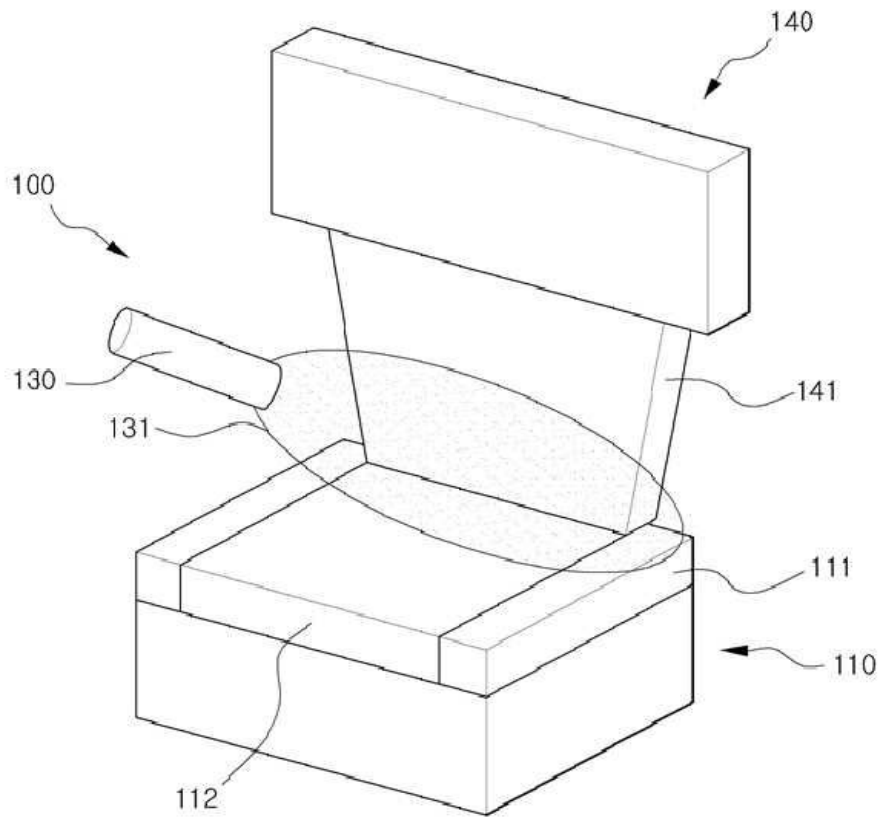
- [0120] 110 : 무정형 탄소가 증착된 기판 111 : 무정형 탄소층
112 : 그래핀 필름 120 : 레이저 발생부
121, 141 : 레이저 빔 130 : 가스공급부
131 : 실드 가스

도면

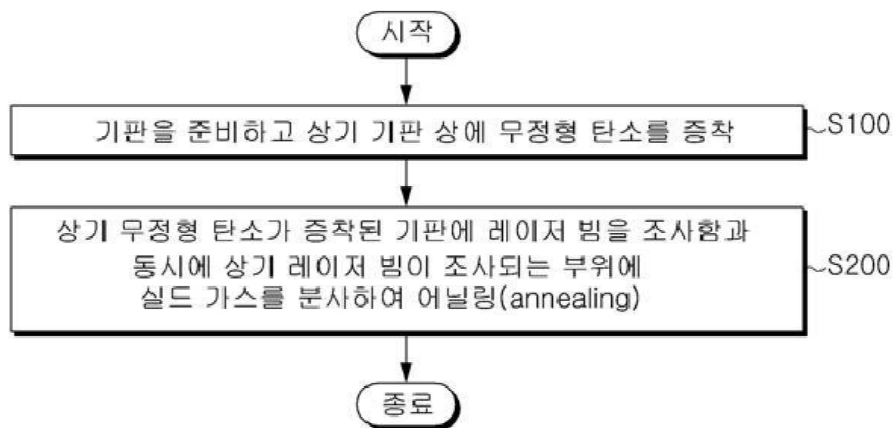
도면1



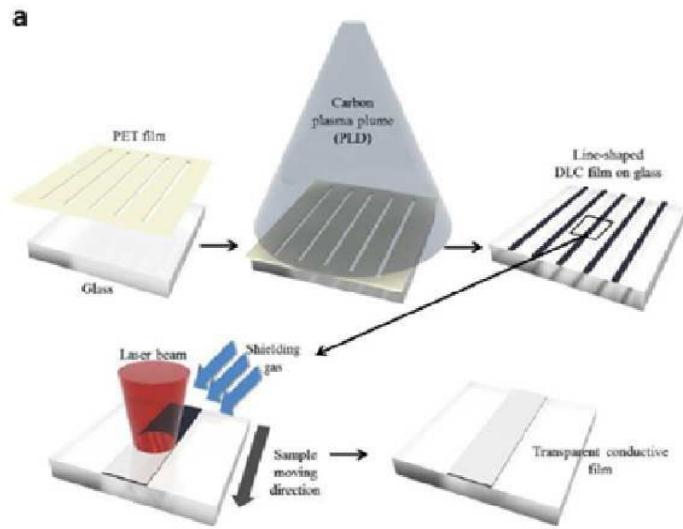
도면2



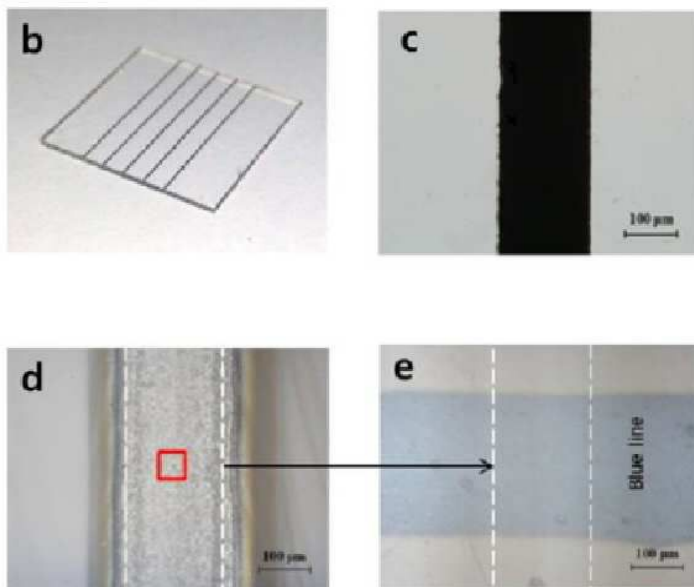
도면3



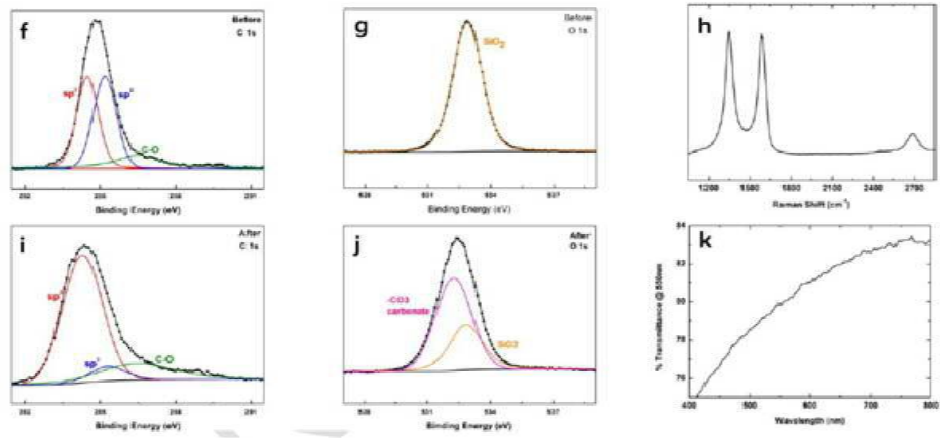
도면4



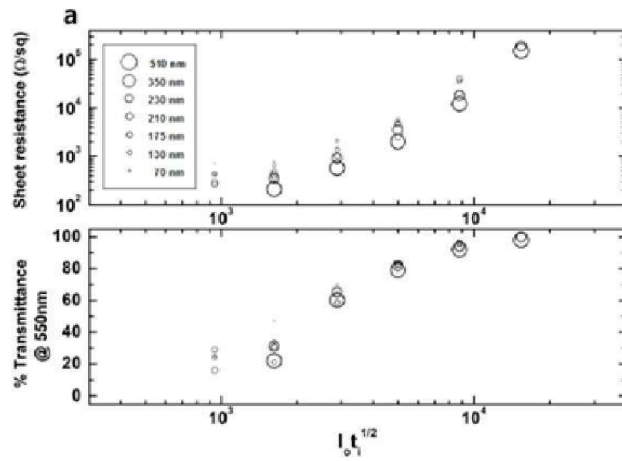
도면5



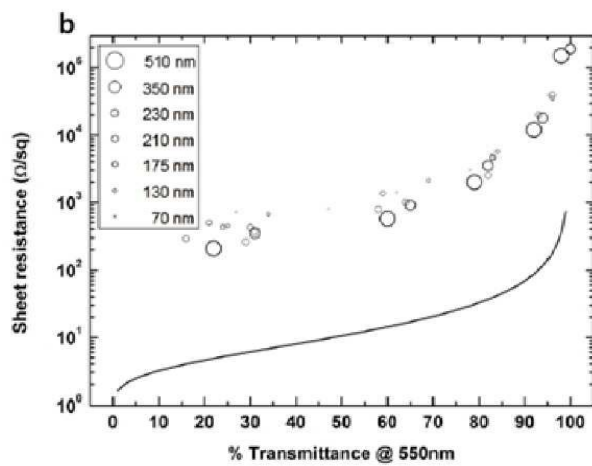
도면6



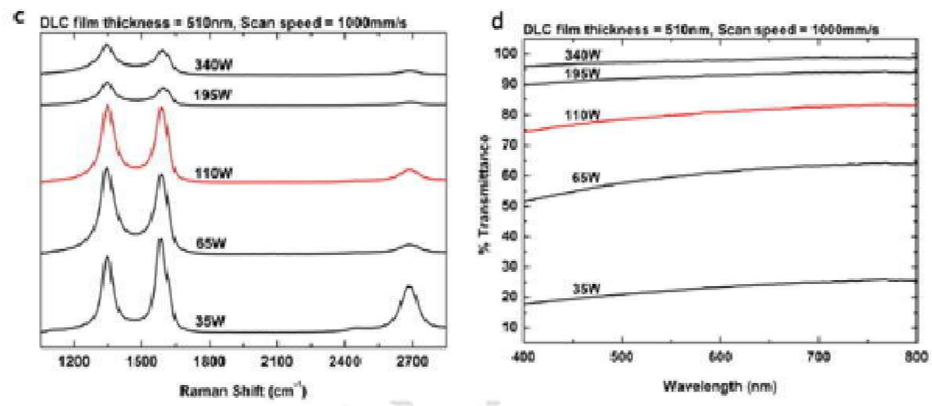
도면7



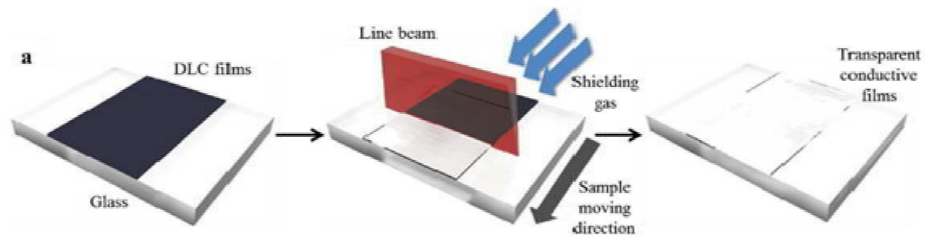
도면8



도면9



도면10



도면11

