(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2014 년 10 월 2 일 (02.10.2014)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2014/157772 A2

(51) 국제특허분류:
H01L 33/36 (2010.01) *H01L 33/40* (2010.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2013/005490

(22) 국제출원일: 2013 년 6 월 21 일 (21.06.2013)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2013-0034581 2013 년 3 월 29 일 (29.03.2013) 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). **김창오 (KIM, Chang Oh)**; 110-840 서울시 종로구 창신 1 동 140-5 호 13 통 4 반, Seoul (KR). **김성 (KIM, Sung)**; 443-472 경기도 수원시 영통구 영통 2 동 E 편한세상 아파트 101 동 1103 호, Gyeonggi-do (KR).

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

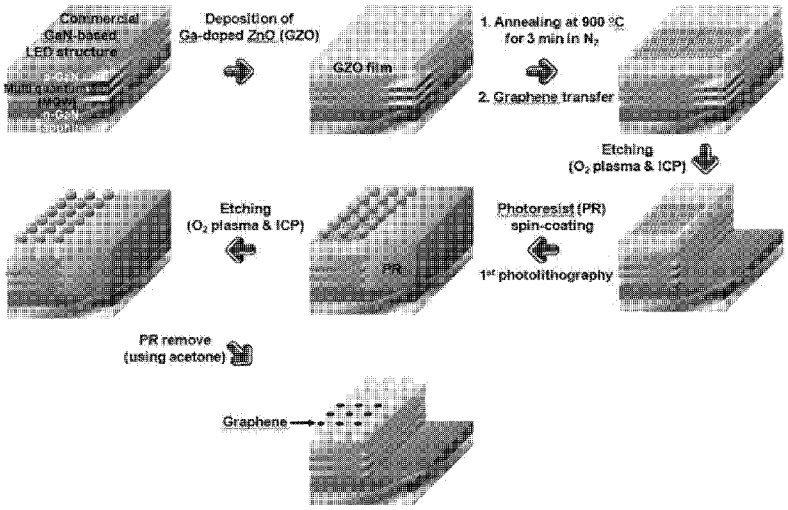
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA,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

(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**: LIGHT EMITTING DEVICE LIGHT-AMPLIFIED WITH GRAPHENE AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) **발명의 명칭** : 그래핀에 의하여 광증폭된 발광 소자 및 이의 제조방법



(57) **Abstract**: The purpose of the present invention is to provide a method for manufacturing a light-amplified optoelectronic device, on which pristine or doped graphene is transferred. Specifically, the method includes the steps of: depositing a first electrode, as a thin film, on the light emitting device; transferring pristine or doped graphene on the electrode thin film; etching the light emitting device in contact with the electrode thin film on which the transferred graphene has been transferred, thereby removing a part of the electrode thereon; spin-coating photoresist on the etched light emitting device; removing the photoresist from the spin-coated light emiting device, thereby forming an electrode thin film in a spin form and the pristine transferred to or graphene doped to the electrode thin film; and depositing metal on a second electrode.

(57) 요약서:

[다음 쪽 계속]

WO 2014/157772 A2

공개:

— 국제조사보고서 없이 공개하며 보고서 접수 후 이를 별도 공개함 (규칙 48.2(g))

상기 프리스틴 또는 도핑된 그래핀이 전사된 광증폭 광전자소자의 제조 방법을 제공하는 것이다. 구체적으로, 발광소자 상에 제 1 전극을 박막으로 증착시키는 단계, 상기 전극 박막 상에 프리스틴 또는 도핑된 그래핀을 전사시키는 단계, 상기 그래핀이 전사된 전극 박막이 접촉된 발광 소자를 에칭시켜 상부 전극의 일부를 제거하는 단계, 상기 에칭된 발광 소자에 포토레지스트, 스핀 코팅하는 단계, 상기 포토레지스트, 스핀 코팅된 발광 소자에 포토레지스트를 제거하여 스핀형태의 전극 박막 및 전극 박막에 전사된 프리스틴 또는 도핑된 그래핀을 형성시키는 단계 및, 제 2 전극 상에 금속을 침착시키는 단계를 포함한다.

명세서

발명의 명칭: 그래핀에 의하여 광증폭된 발광 소자 및 이의 제조방법

기술분야

[1] 본 발명은 그래핀 금속층을 포함하는 발광 소자 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

[2] 발광 다이오드 소자는 전류를 광으로 변환시키는 고체 전자 소자 중 하나로, p형 반도체층, n형 반도체층 사이에 반도체 물질의 활성층이 포함된 것으로 p형 반도체층과 n형 반도체층 양단에 구동 전류를 인가하면, p형 반도체층과 n형 반도체층으로부터 활성층에 전자 및 정공이 주입되어 주입된 전자와 정공이 활성층에서 재결합하여 빛을 생성시킨다.

[3] 1962년 가시광선 발광 다이오드(LED)가 개발된 것을 시작으로 하여 적색 발광 다이오드, 녹색 발광 다이오드가 차례대로 개발되었고, 1995년 GaN을 이용한 청색 발광 다이오드가 개발되면서, 총천연색의 구현이 가능하게 되었다. 이로 인하여 발광 다이오드의 개발이 촉진되어 다양한 분야에서 발광다이오드가 사용되어 천연색 대형 전광판, 교통 신호등, 자동차 계기판 및 라이트, 디스플레이 백라이트로 이용되었다.

[4] GaN을 소재로 하여 인듐 또는 알루미늄과 갈륨의 성분 비를 변화시켜, 자외선, 청색부터 적색까지 빛의 삼원색을 구현할 수 있는 발광다이오드를 제작할 수 있게 되었고 보다 고효율의 발광다이오드를 구현할 수 있도록 많은 연구가 진행되고 있다.

[5] 발광다이오드의 효율을 증대시키는 방법 중에 하나로 표면 플라즈몬(surface plasmon) 효과를 이용할 수 있다. 금속 표면에서 발휘되는 표면 플라즈몬 효과를 통해 금속 표면에서의 전자기장의 세기가 증폭될 수 있다. 보통 표면 플라즈몬의 금속으로는 값비싼 귀금속인 금 또는 은을 사용해야 하므로 고비용이 드는 문제가 있다.

[6] 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.

[7] 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.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[8] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는, 발광 다이오드의 최대 목표인 조명 산업 공정에 적용하기 위해, 저전력이면서도 고효율의 광전자 소자를 제작하고자 표면에 전사된 프리스틴 그래핀 또는 도핑된 그래핀을 이용한 광증폭 광전자 소자를 제공하는 것이다.

[9] 본 발명이 해결하고자 하는 다른 과제는, 상기 프리스틴 그래핀 또는 도핑된 그래핀을 이용한 광증폭 광전자소자의 제조 방법을 제공하는 것이다.

[10] 본 발명이 해결하고자 하는 과제들은 이상에서 언급한 과제들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제 해결 수단

[11] 상기 과제를 해결하기 위한 본 발명의 일 실시예에 따른 발광 소자는 발광 다이오드 상부에 접촉하는 금속층 및 금속층 상에 도핑된 그래핀층을 포함한다.

[12] 상기 과제를 해결하기 위한 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 발광 소자의 제조 방법은 발광소자 상에 제 1 전극 박막을 증착시키는 단계, 상기 제 1 전극 박막 상에 프리스틴 그래핀 또는 도핑된 그래핀을 전사하는 단계, 상기 그래핀/제 1 전극 박막이 접촉된 발광 소자를 에칭시켜 상부 전극의 일부를 제거하는 단계, 상기 에칭된 발광 소자에 포토레지스트, 스핀 코팅하는 단계, 상기 포토레지스트, 스핀 코팅된 발광 소자에 포토레지스트를 제거하여 원형 형태의 전극 박막 및 전극 박막에 전사된 프리스틴 그래핀 또는 도핑된 그래핀을 형성시키는 단계 및 제 2 전극인 하부 전극 상에 금속을 침착시키는 단계를 포함한다.

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

발명의 효과

[14] 프리스틴 그래핀 또는 도핑된 그래핀을 활용하여 그래핀의 광증폭 작용을 GaN 기반의 청색 발광다이오드 소자와 같은 광전자 소자에 접목하여 발광효율을 증대시키는 기술을 제공하여, 다양한 적용 가능성을 제시하고 있다.

[15] 또한, 낮은 비용으로 고효율의 광전자소자의 제작이 가능하여 현 산업에 직접적으로 적용할 수 있는 기반을 마련할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[16] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따르는 발광 소자를 제조하는 공정을 나타낸 개요도이다.

[17] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따르는 발광 소자를 제조하는 공정을 나타낸 개요도이다.

[18] 도 3은 본 발명의 일 실시예의 p형 또는 n형 불순물을 그래핀에 도핑시키는 과정을 보여주는 그림이다.

[19] 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 산화아연 금속판에 대한 그래핀 도핑 유무 여부에 따른 라만 스펙트럼 데이터이다.

[20] 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 산화 아연 금속판 및 그래핀이 도핑된 산화아연 금속판에 대한 광루미네센스 세기를 나타낸 그래프이다.

[21] 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 n-형 그래핀에 도핑된 BV의 농도에 따른 광루미네센스 세기를 나타낸 그래프이다.

[22] 도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 p-형 그래핀에 도핑된 $AuCl_3$의 농도에 따른 광루미네센스 세기를 나타낸 그래프이다.

[23] 도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 n형 그래핀과 p형 그래핀에 도핑된 불순물의 농도에 따른 광 루미네센스 세기를 나타낸 그래프이다.

[24] 도 9는 본 발명의 일 실시예에 따른 n형 그래핀에서 불순물이 도핑된 양에 대한 빛의 투과도를 나타낸 그래프이다.

[25] 도 10은 본 발명의 일 실시예에 따른 p형 그래핀에서 불순물이 도핑된 양에 대한 빛의 투과도를 나타낸 그래프이다.

[26] 도 11는 본 발명의 일 실시예에 따른 p형 그래핀/Ga-도핑된 산화아연 구조에서의 라만 스펙트럼 데이터이다.

[27] 도 12은 본 발명의 일 실시예에 따른 그래핀이 없는 Ga-도핑된 산화아연에서의 라만 스펙트럼 데이터이다.

[28] 도 13는 본 발명의 일 실시예에 따른 p형 그래핀/Ga-도핑된 산화아연의 전극이 사용된 GaN 발광소자 (LED)의 전류 전압 곡선이다.

[29] 도 14는 본 발명의 일 실시예에 따른 그래핀이 없이 Ga-도핑된 산화아연의 전극이 사용된 GaN 발광소자의 전류 전압 곡선이다.

[30] 도 15은 본 발명의 일 실시예에 따른 p형 그래핀/Ga-도핑된 산화아연의 전극이 사용된 GaN 발광소자의 전계루미네센스 스펙트럼이다.

[31] 도 16은 본 발명의 일 실시예에 따른 그래핀이 없이 Ga-도핑된 산화아연의 전극이 사용된 GaN 발광소자의 전계루미네센스 스펙트럼이다.

[32] 도 17은 본 발명의 일 실시예에 따른 p형 그래핀이 Ga 도핑된 산화아연 금속 위에 있는 경우와 없는 경우의 GaN 발광소자에 대한 인가 전류의 세기에 따른 전계루미네센스(electroluminescence, EL)의 세기와 광증폭 비율을 30개 소자에 대해서 평균한 결과의 도표이다.

발명의 실시를 위한 형태

[33] 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.

[34] 비록 제1, 제2 등이 다양한 소자, 구성요소 및/또는 섹션들을 서술하기 위해서 사용되나, 이들 소자, 구성요소 및/또는 섹션들은 이들 용어에 의해 제한되지 않음은 물론이다. 이들 용어들은 단지 하나의 소자, 구성요소 또는 섹션들을 다른 소자, 구성요소 또는 섹션들과 구별하기 위하여 사용하는 것이다. 따라서, 이하에서 언급되는 제1 소자, 제1 구성요소 또는 제1 섹션은 본 발명의 기술적 사상 내에서 제2 소자, 제2 구성요소 또는 제2 섹션일 수도 있음은 물론이다.

[35] 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.

[36] 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.

[37] 본 명세서에서 사용된 용어는 실시예들을 설명하기 위한 것이며 본 발명을 제한하고자 하는 것은 아니다. 본 명세서에서, 단수형은 문구에서 특별히 언급하지 않는 한 복수형도 포함한다. 명세서에서 사용되는 "포함한다(comprises)" 및/또는 "포함하는(comprising)"은 언급된 구성요소, 단계, 동작 및/또는 소자는 하나 이상의 다른 구성요소, 단계, 동작 및/또는 소자의 존재 또는 추가를 배제하지 않는다.

[38] 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.

[39] 상기 과제를 해결하기 위한 일 실시예로 발광 다이오드 상부에 접촉하는 금속층 및 상기 금속층 상에 프리스틴 그래핀 또는 도핑된 그래핀층을 포함하는

발광 소자를 제공한다.

[40] 상기 과제를 해결하기 위한 다른 실시예로 발광소자 상에 제 1 전극 박막을 증착시키는 단계; 상기 제 1 전극 박막 상에 프리스틴 그래핀 또는 도핑된 그래핀을 전사하는 단계; 상기 그래핀/제 1 전극 박막이 접촉된 발광 소자를 에칭시켜 상부 전극의 일부를 제거하는 단계; 상기 에칭된 발광 소자에 포토레지스트, 스핀 코팅하는 단계; 상기 포토레지스트, 스핀 코팅된 발광 소자에 포토레지스트를 제거하여 원형 형태의 전극 박막 및 전극 박막에 전사된 프리스틴 그래핀 또는 도핑된 그래핀을 형성시키는 단계 및 제 2 전극인 하부 전극 상에 금속을 침착시키는 단계를 포함하는 그래핀이 도핑된 발광 소자를 제조할 수 있다.

[41] 상기 그래핀이 도핑된 발광 소자를 제조하는 단계에 추가적으로 포토리소그래피 (photolithography) 공정을 통해 그래핀의 일부를 제거해서 제 1 전극 박막의 일부를 드러내는 단계; 및 제 2 전극인 하부 전극 상에 금속을 침착시키는 단계를 포함하는 그래핀이 도핑된 발광 소자를 제조할 수 있다.

[42] 본 발명의 일 실시예에 따르는 발광 소자는 발광 다이오드이며, n-GaN 및 p-GaN의 층이 포함되어 있으며, 그 사이에 멀티양자우물층(Multi quantum well)층이 포함될 수 있다. 상기 발광 다이오드 층 상부에 접촉되도록 제 1 전극층을 접촉시킨다. 제 1 전극층은 그 위에 그래핀을 전사할 수 있는 박막에 해당하며, 일반적으로 빛이 방출되는 투명전극으로 이용될 수 있는 금속은 모두 포함한다. 그래핀의 플라즈몬 효과를 불러 일으켜 광증폭 효과를 나타낼 수 있는 박막은 이에 해당되며, 바람직하게는 산화아연 금속을 투명전극 층으로 이용할 수 있다. 보다 바람직하게는 산화 아연 금속에 Ga을 도핑시키면 보다 큰 광증폭효과가 나타난다.

[43] 일 실시예에 있어서, 제 1 전극층은 스퍼터링(sputtering), 전기도금(Electro-plating) 방식, 전자선증착(E-beam evaporator), 열 증착 형성법 등 다양한 형성법을 이용할 수 있다. 본 발명의 일 실시예에서는 산화 아연층을 스퍼터링 방식을 이용하여 p-GaN에 증착시켰다.

[44] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 발광 다이오드 소자는 일반적인 발광 다이오드 소자를 모두 포함하며, 보다 구체적으로는 p형 전극인 제 1 전극층, p형 전극 하면에 형성된 p형 질화갈륨층, p형 질화갈륨층 하면에 형성된 활성층, 활성층 하면에 형성된 n형 질화갈륨층, n형 질화갈륨층에서 노출된 부분의 상면에 형성된 제 2 전극인 금속층, 상기 p형 전극인 제 1 전극층 상면에 도핑된 그래핀을 포함할 수 있다. 또한 포토리소그래피 방식을 사용하여 그래핀의 일부가 에칭되어 제 1 전극층의 일부가 드러날 수 있다.

[45] 포토리소그래피(Photolithography)는 기판 또는 반도체 표면 위에 감광 성질이 있는 포토레지스트(Photoresist)를 얇게 형성한 후, 원하는 마스크 패턴을 설치하고 빛을 가해 노광(Exposure) 사진을 찍는 것과 같은 방법으로 패턴을 현상(Develope)하는 것이다.

[46] 일 실시예에 있어서, 발광 다이오드 상부에 갈륨이 도핑된 산화 아연층을 부착시키고, 그래핀을 전사시킨 후 도핑과 열불림을 한 후에, 에칭시켜 일부를 식각시키고, 포토레지스트(Photoresist)를 얇게 형성시킨 후 산소 플라즈마 및 ICP를 이용하여 에칭하여 패턴을 형성시킬 수 있다.

[47] 일 실시예에 있어서, 활성층은 광을 생성하여 방출하기 위한 층으로서, 일반적으로 InGaN을 우물로 하며, GaN 층을 벽층으로 하는 다중양자우물(Multi-Quantum Well)을 형성하여 이루어진다. 활성층은 하나의 양자 우물층 또는 양자 우물층이 밴드갭 에너지가 큰 p형 및 n형 재료에서 좁아진 더블헤테로 구조로 구성될 수 있다.

[48] 일 실시예에 있어서, 소자 영역 이외의 질화 갈륨층을 제거하는 단계는 식각(Etching) 공정을 이용할 수 있어, 일부 영역이 노출되도록 질화갈륨층을 제거할 수 있다.

[49] 산화 아연은 3.37 eV의 넓은 직접 띠 간격을 가지고 있어 가시광선 및 적외선 영역에서 투과율이 우수하여 투명 전극 층으로 이용하기 바람직하다. 그러나 전극으로 이용할 수 있는 박막은 반드시 산화 아연으로 한정되는 것은 아니며, 투명 전극 층으로 이용할 수 있는 모든 금속들을 포함할 수 있으나 그래핀의 광증폭 효과가 수반되어야 한다.

[50] 플라즈몬 효과는 전하 운반자(전자 또는 정공)의 밀도와 관련이 있다. 이에 전하 운반자의 밀도를 조절하여 광효율을 증가시킬 수 있다. 그래핀에서 전하 운반자의 조절은 이온 주입법(ion implantation) 또는 화학적 방식을 이용하여 그래핀에 n형 또는 p형 불순물을 도핑 또는 주입하는 방식을 이용하여 진행할 수 있다.

[51] 본 발명의 일 실시예에 있어서, n형 그래핀은 n형 불순물이 도핑된 그래핀이며, n 형 불순물은 N, F, Mn로 구성된 군으로부터 선택된 하나 이상의 원소를 포함하며, 암모니아, 벤질 비올로겐(BV) 또는 이들의 혼합물로부터 선택될 수 있다.

[52] 본 발명의 일 실시예에 있어서, n형 그래핀에 도핑되어 있는 불순물의 농도에 따라 발광 효율이 달라질 수 있다. 도핑되어 있는 불순물의 양이 많아질수록 선형적으로 발광효율이 증가하는 것은 아니며, n형 불순물의 농도는 1 내지 50 mM 사이에서 도핑시키는 것이 좋다. 보다 바람직하게는 발광효율이 나타나는 n형 불순물의 농도는 3 내지 15 mM 범위에서 나타난다.

[53] 본 발명의 일 실시예에 있어서, p형 그래핀은 p형 불순물이 도핑된 그래핀이며, p 형 불순물은 O, Au, Bi로 구성된 군으로부터 선택된 하나 이상의 원소를 포함하며, CH_3NO_2, HNO_3, $HAuCl_4$, H_2SO_4, HCl, $AuCl_3$ 로 이루어진 그룹 중 적어도 하나의 화합물 또는 이들의 혼합물로부터 선택될 수 있다.

[54] 본 발명의 일 실시예에 있어서, p형 그래핀에 도핑되어 있는 불순물의 농도에 따라 발광 효율이 달라질 수 있다. 상기 n형 그래핀에서와 마찬가지로 p형 불순물의 농도는 1 내지 50 mM 사이에서 도핑시키는 것이 좋다. 보다

바람직하게는 발광효율이 나타나는 p형 불순물의 농도는 3 내지 15 mM 범위에서 나타난다.

[55] 구체적으로 발광 소자의 상부에 산화 아연과 같은 전극층을 부착시키고, 그래핀을 전사한 후에 화학물의 흡착과 열불림(Annealing)을 통해 그래핀을 도핑시킨다. 열불림의 온도는 700 내지 1200도에서 1분 내지 10분 동안 진행시킬 수 있으며, 보다 바람직하게는 800 내지 1000도 2분 내지 5분 사이에서 진행시킬 수 있다.

[56] 이 때 그래핀은 불순물이 첨가되지 않은 프리스틴 그래핀이거나, n형 불순물 또는 p형 불순물을 포함하는 그래핀일 수 있다. 그래핀의 형태는 단층 그래핀이거나 다층 그래핀을 모두 사용할 수 있다. 보다 바람직하게는 단층 그래핀을 이용할 수 있다. n형 또는 p형 불순물은 불순물이 포함되어 있는 도핑 용액으로 도포된 상태로 일정한 시간 동안 유지할 수 있다. n형 또는 p형 불순물이 포함되어 있는 도핑 용액으로 도포된 시간 동안 도핑 용액의 일부는 프리스틴 그래핀에 흡착되므로, 흡착시간이 길수록 그래핀에 흡착되는 도핑 용액의 양은 증가하게 된다. 따라서, 상기의 농도를 조절하기 위한 n형 또는 n형 불순물이 프리스틴 그래핀에 흡착되는 양은 불순물의 농도 또는 도핑 시간을 달리하여 조절할 수 있다.

[57] 프리스틴 그래핀 또는 도핑된 그래핀을 전산된 발광 소자를 산소 플라즈마 및 ICP 조건에서 에칭시키고, 포토레지스트(Photoresist) 스핀-코팅을 통한 포토리소그래피 공정을 진행시킨다. 프리스틴 그래핀 또는 도핑된 그래핀이 전사된 산화아연 전극층 상부에 스핀-코팅에 의한 포토레지스트로 보호되는 부분 이외에는 에칭되며, 스핀 형태 원통형 산화아연 전극 상만 남게 된다. 상기 프리스틴 그래핀 또는 도핑된 그래핀이 전사되어 있는 원통형 산화 아연은 투명 전극층으로 활용될 수 있다. 이는 본 발명의 일 실시예 중 하나의 예시에 불과하며, 스핀-코팅을 포함하지 않은 상태에서 포토리소그라피를 진행하여 전극층 상에 프리스틴 그래핀 또는 도핑된 그래핀이 전사되도록 하여 전극층상 구조를 유지한 상태의 발광 다이오드를 제작할 수 있다.

[58] 본 발명의 일 실시예로, 포토레지스트 패턴을 제거하는 단계에서, 기판 표면의 포토레지스트 패턴이 아세톤이나 포토레지스트 스트리퍼(PR striper)를 이용하여 제거됨으로서 포토레지스트 패턴이 있던 영역의 나노 물질이 제거될 수 있다.

[59] **실시예**

[60] **1. 제조예 1: 그래핀/산화아연 박막 시료 제작**

[61] 실리콘 기판에 산화아연(ZnO) 박막을 제작한 후에 화학적 기상 증착법(Chemical Vapor Deposition, CVD)을 이용하여 제작된 그래핀을 전사하였다. 산화 아연 박막은 고주파 스퍼터링(Sputtering)을 이용하여 증착하였고, 증착을 마친 후 산화 아연의 결정성을 증대시키기 위하여 900℃에서 5 분 동안 열처리하여 그래핀/산화아연 박막 시료를 제작하였다.

[62] **2. 실험예 1: 제조예 1의 라만 스펙트럼**

[63] 상기 제조한 그래핀/산화아연 박막 시료가 증착된 실리콘에 대한 라만 스펙트럼 결과를 확인하였다. 도 4의 패널 (a)에서는 그래핀이 전사되지 않은 산화아연/실리콘 기판과 그래핀이 전사된 산화아연/실리콘 기판을 비교하였고 이에 대한 결과를 패널 (b)에 나타내었다. 이에 그래핀이 전사된 산화아연/실리콘 기판에서는 1590 cm-1 부근의 G 봉우리와 2700 cm-1 부근에서의 2D 봉우리가 라만 피크로 나타났다. 반면에 그래핀이 전사되지 않은 산화아연/실리콘 기판에서는 두 위치에서 어떠한 신호도 확인되지 않는다.

[64] G와 2D의 피크에서 봉우리의 라만 세기 비가 0.4 정도로 나타났는데, 증착된 그래핀이 단층 그래핀임을 확인할 수 있다.

[65] **3. 실험예 2: 제조예 1의 광증폭 현상**

[66] 그래핀이 전사된 산화아연의 광증폭 정도를 확인하기 위해, 그래핀이 전사되지 않은 산화아연과 그래핀이 전사된 산화아연 박막에 대하여 각각 광루미네센스의 세기 및 최대 세기가 나타나는 파장을 확인하였다. 실험 결과 그래핀이 전사되지 않은 산화아연 박막 대비 그래핀이 전사된 산화아연 박막에서 광루미네센스의 크기가 20% 이상 증가한 것을 확인할 수 있었다. (도 5) 광루미네센스 세기의 최고점이 나타나는 파장은 그래핀의 전사 여부와는 무관하게 최고점의 위치는 동일하였다. 그래핀을 전사하는 것을 통해 광루미네센스의 파장의 이동 없이 그 크기만을 증폭시키는 것을 확인할 수 있었다.

[67] **4. 실험예 3: 도핑된 n형 그래핀의 광증폭 현상 및 투과도**

[68] **(1) n형 그래핀의 광증폭 현상**

[69] 프리스틴 그래핀에 벤질 비올로겐(Benzyl Viologen, BV)을 0 mM, 5 mM 및 30 mM으로 달리하여 도핑시켜 n형 그래핀을 제작하였고, 프리스틴 그래핀 또는 n형 그래핀/산화아연에 대한 광루미네센스 스펙트럼을 나타내었다. 도 6에서 나타났듯이 벤질 비올로겐의 농도 세기에 비례하지 않고, 5 mM의 BV가 도핑된 산화아연에서 광루미네센스의 광증폭율이 가장 컸으며, 30 mM의 농도를 처리한 후 테스트한 결과 증폭율이 떨어지는 것을 확인할 수 있었다. 그러나 광루미네센스의 세기에 차이가 나타나는 것과는 독립적으로 광루미네센스의 최고점의 파장은 달라지지 않음을 확인하였다.

[70] **(2) p형 그래핀의 광증폭 현상**

[71] 프리스틴 그래핀에 $AuCl_3$를 0 mM, 5 mM 및 30 mM으로 달리하여 도핑시켜 p형 그래핀을 제작하였고, 프리스틴 그래핀 또는 p형 그래핀/산화아연에 대한 광루미네센스 스펙트럼을 나타내었다. 도 7에서 나타났듯이 $AuCl_3$의 농도 세기에 비례하지 않고, 5 mM의 $AuCl_3$가 도핑된 산화아연에서 광루미네센스의 광증폭율이 가장 컸으며, 30 mM의 농도를 처리한 후 테스트한 결과 증폭율이 떨어지는 것을 확인할 수 있었다. 실험예 3과 마찬가지로 농도와 무관하게 광루미네센스의 최고점의 파장은 달라지지 않음을 확인하였다.

[72] **(3) n형 그래핀과 p형 그래핀에서의 광증폭 현상**

[73] 프래스틴, n형, 및 p형 그래핀을 가지는 모든 시료에 대해 그래핀/산화아연 광루미네센스의 세기는 그래핀이 부존재하는 산화아연 박막에서의 광루미네센스 세기와 비교하여 최소 20% 이상 증가하였다. 또한 도핑된 농도의 변화에 따라 광루미네센스의 크기가 달라지는데, 도핑 농도가 5 mM에서 광루미네센스의 증가율이 가장 크며 약 80%의 광증폭 효과가 나타남을 확인할 수 있었다(도 8).

[74] **(4) 도핑 농도에 따른 그래핀의 투과도 실험**

[75] 도 9 및 도 10에서 나타난 바와 같이 BV가 도핑된 n형 그래핀과 $AuCl_3$가 도핑된 p형 그래핀에서 도핑 농도가 증가함에 따른 그래핀의 빛의 투과도를 측정하였다. 일반적으로 이상적인 그래핀의 가시광선 영역에서의 투과도는 약 97.2% 정도이며, n형 그래핀과 p형 그래핀 모두 도핑 농도에 따라 빛의 투과도가 감소하는 경향을 보이지만, 도핑 농도가 10 mM 이하에서는 모두 투과율이 90% 이상으로 나타남을 확인할 수 있었다.

[76] **5. 실험예 4: 그래핀이 존재하는 발광소자의 특성 분석**

[77] **(1) 그래핀의 유무에 따른 라만 스펙트럼 분석**

[78] 발광 다이오드의 공정이 완료된 상부 전극에서의 라만 스펙트럼의 결과를 도 11 및 도 12에서 나타나었다. 투명 전극으로 사용되는 산화아연 박막에 대하여 전기 전도도를 높이기 위해 2 mole%의 갈륨(Ga)을 도핑하여 산화 아연의 전기 전도도를 높이고, Ga이 도핑된 산화아연 위에 그래핀이 존재할 때와 존재하지 않을 때의 광학 현미경의 이미지 및 라만 스펙트럼의 이미지를 나타내었다. 분석 결과 도 11에서는 p형 그래핀에서 나타나는 D, G 및 2D에서 그래핀의 존재시 나타나는 스펙트럼이 뚜렷하게 나타나는 것이 확인되었다. 반면에 도 12에서는 그래핀이 존재하지 않는 경우에는 특징적인 피크가 나타나지 않으며 스펙트럼의 강도가 불규칙하게 나타나는 것이 확인되었다.

[79] **(2) 그래핀이 존재하는 발광소자의 전류-전압 곡선 비교**

[80] 도 13 및 도 14에서는 Ga이 도핑된 산화아연 전극위에 그래핀이 있는 경우에 전류 전압 곡선에 대한 비교도를 나타내었다. 그래핀이 존재하는 경우인 도 13과 그래핀이 존재하지 않는 산화아연인 도 14에서 모두 그래핀의 유무와는 관계없이 두 소자 모두 다이오드의 특성인 정류 곡선이 관찰되었다. 이를 통해 그래핀 자체에 의해서 발광 소자의 전기적 특성이 저하되지 않은 것을 확인할 수 있다.

[81] **(3) 그래핀이 존재하는 전계 루미네센스 스펙트럼 비교**

[82] 도 15 및 도 16에서는 전극에 그래핀이 있는 발광 소자와 전극에 그래핀이 없는 소자에 대한 전계 루미네센스(Elecroluminescence, EL)의 스펙트럼을 확인하였다. 그래핀이 있는 소자(도 15)와 그래핀이 없는 소자(도 16) 모두 425 nm에서 전계 루미네센스의 최고점이 나타나는 것을 확인하였다. 이를 통해 그래핀의 유무와 무관하게 주입 전류에 상관없이 전계루미네센스의 최고점이 나타나는 파장에는 영향을 주지 않는 것을 확인할 수 있다.

[83] 이상 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예를 설명하였지만, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 그 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

[84] **(4) 주입 전류별 전계 루미네센스의 세기**

[85] 투명전극으로 갈륨이 도핑된 산화아연(GZO)을 이용하여 소자 30개를 제작하였고, 해당 소자에 주입 전류의 세기를 달리(1 내지 10 mA)하여 발생하는 광루미네센스의 세기를 측정하여 평균값을 도 17에 나타내었다. 주입 전류의 세기가 증가할수록 광루미네센스의 세기는 선형적으로 증가하였으며, 그래핀이 전사된 발광소자의 발광의 세기는 그래핀이 없는 소자보다 더 크게 측정되었다. 그래핀에 의한 광루미네센스의 증폭율이 증가하며, 최소 1.2배 내지 최대 1.8배 정도 증폭이 됨을 확인할 수 있었다.

청구범위

[청구항 1] 발광 다이오드 상부에 접촉하는 전극층; 및
상기 전극층 상에 프리스틴 또는 도핑된 그래핀층;
을 포함하는 발광 소자.

[청구항 2] 제 1항에 있어서,
상기 전극층은 산화아연 박막층인 발광 소자.

[청구항 3] 제 1항에 있어서,
상기 도핑된 그래핀은 n형 그래핀인 발광 소자.

[청구항 4] 제 3항에 있어서,
상기 n형 그래핀은 그래핀에 질소, 플루오르 및 망간 중에서 선택된 적어도 하나의 원소나 암모니아, 벤질 비올로겐 또는 이들의 혼합물을 포함하는 발광 소자.

[청구항 5] 제 4항에 있어서,
상기 n형 그래핀에 포함되어 있는 화합물의 농도가 1 내지 50 mM인 발광 소자.

[청구항 6] 제 1항에 있어서,
상기 그래핀은 p형 그래핀인 발광 소자.

[청구항 7] 제 6항에 있어서,
상기 p형 그래핀은 그래핀에 산소, 금, 비스무트 중에서 적어도 하나의 원소나, CH_3NO_2, HNO_3, $HAuCl_4$, H_2SO_4, HCl, $AuCl_3$로 이루어진 그룹 중 적어도 하나의 화합물 또는 이들의 혼합물을 포함하는 발광 소자.

[청구항 8] 제 7항에 있어서,
상기 그래핀에 포함되어 있는 화합물의 농도가 1 내지 50 mM인 발광 소자.

[청구항 9] 발광소자 상부에 제 1 전극을 박막으로 증착시키는 단계;
상기 제 1 전극 박막 상에 그래핀을 전사시키고 도핑하는 단계;
상기 그래핀이 도핑된 제 1 전극 박막에 접촉된 발광 소자를 에칭시켜 제 1 전극의 일부를 제거하는 단계;
상기 에칭된 발광 소자에 포토레지스트, 스핀 코팅하는 단계;
상기 포토레지스트, 스핀 코팅된 발광 소자에 포토레지스트를 제거하여 스핀형태의 전극 박막 및 전극 박막에 도핑된 그래핀을 형성시키는 단계; 및
제 2 전극 상에 금속을 침착시키는 단계;
를 포함하는 도핑된 그래핀/산화아연 전극의 발광 소자의 제조 방법.

[청구항 10] 제 9항에 있어서,

상기 제 2 전극 상에 금속을 침착시키는 단계 전에 추가적으로 포토리소그래피 (photolithography) 공정을 통해 그래핀의 일부를 제거하여 전극 박막의 일부를 드러내는 단계를 포함하는 그래핀이 도핑된 발광 소자의 제조방법.

[청구항 11] 제 9항에 있어서,
상기 제 1 전극은 그래핀/산화아연 전극 박막이고, 금속은 금인 제조 방법.

[청구항 12] 제 9항에 있어서,
상기 그래핀은 n형 그래핀인 제조방법.

[청구항 13] 제 12항에 있어서,
상기 n형 그래핀은 그래핀에 질소, 플루오르 및 망간 중의 적어도 하나의 원소나, 암모니아, 벤질 비올로겐 또는 이들의 혼합물을 포함시키는 제조방법.

[청구항 14] 제 13항에 있어서,
상기 n형 그래핀에 포함되어 있는 화합물의 농도가 1 내지 50 mM을 포함시키는 제조방법.

[청구항 15] 제 9항에 있어서,
상기 그래핀은 p형 그래핀인 제조방법.

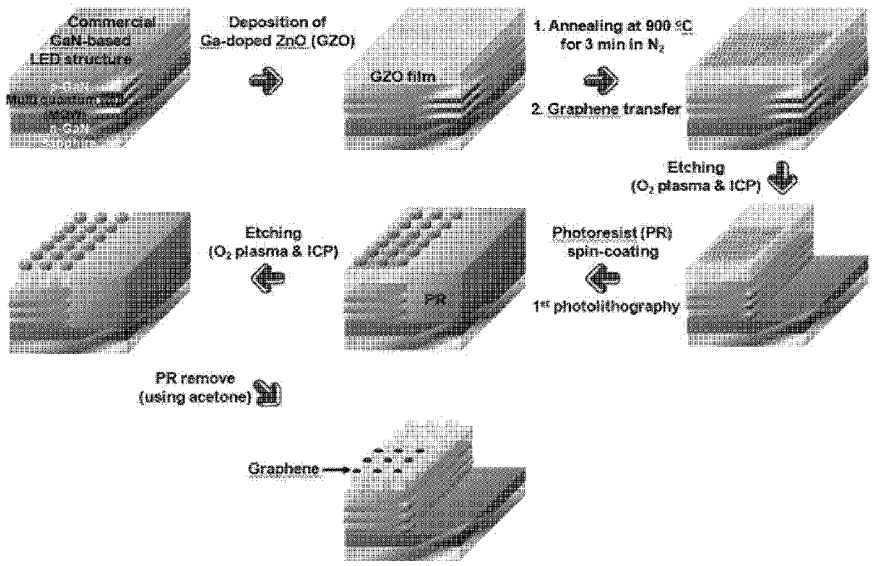
[청구항 16] 제 15항에 있어서,
상기 p형 그래핀은 그래핀에 산소, 금, 비스무트 중에서 하나의 원소나 CH_3NO_2, HNO_3, $HAuCl_4$, H_2SO_4, HCl, HF 및 $AuCl_3$ 로 이루어진 그룹 중 적어도 하나의 화합물 또는 이들의 혼합물을 포함시키는 제조방법.

[청구항 17] 제 16항에 있어서,
상기 그래핀에 포함되어 있는 화합물의 농도가 1 내지 50 mM인 제조방법.

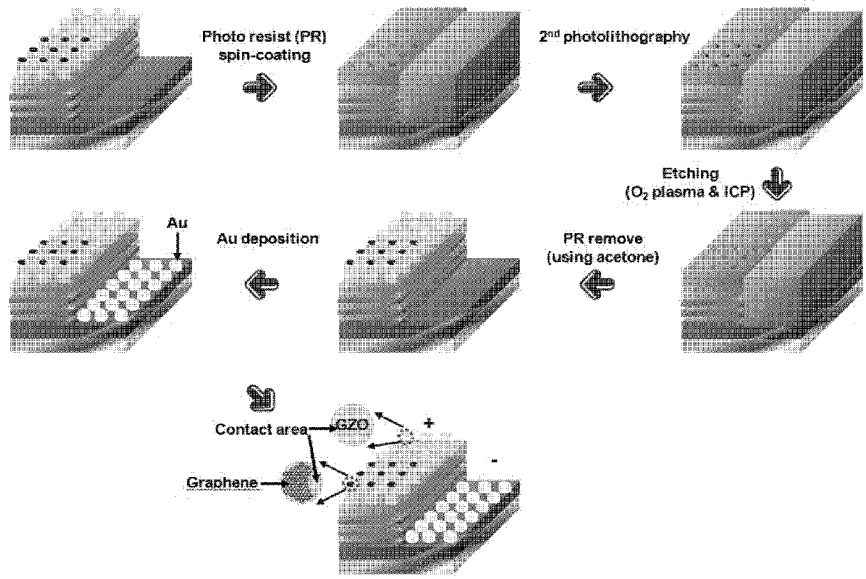
[청구항 18] 제 9항에 있어서, 그래핀의 도핑은 질소 분위기에서 열불림을 통해 도핑시키는 제조방법.

[청구항 19] 제 18항에 있어서,
상기 열불림은 온도 700 내지 1200도 사이에서, 3 내지 10분 동안 진행하는 제조방법.

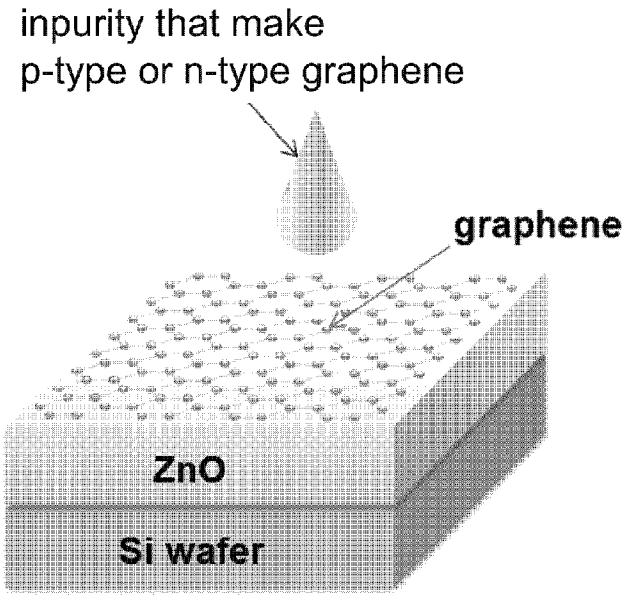
[Fig. 1]



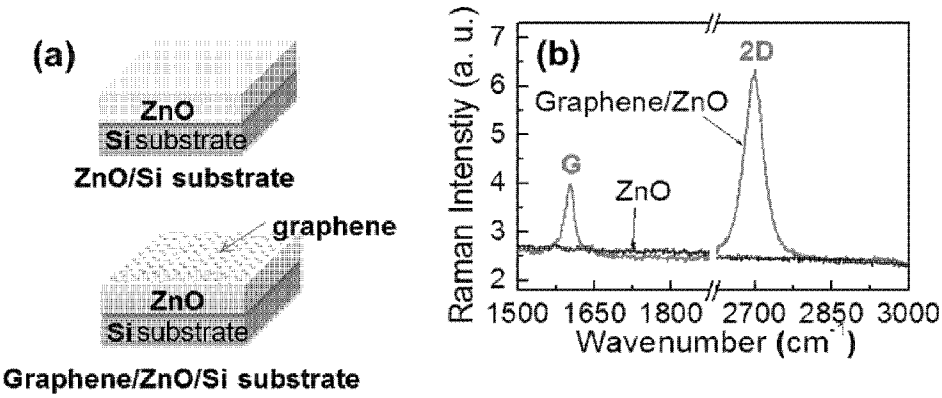
[Fig. 2]



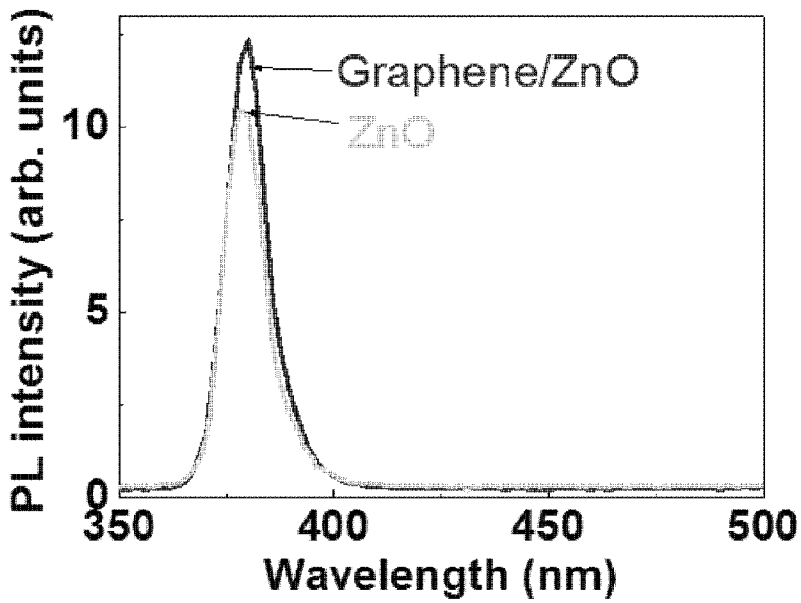
[Fig. 3]



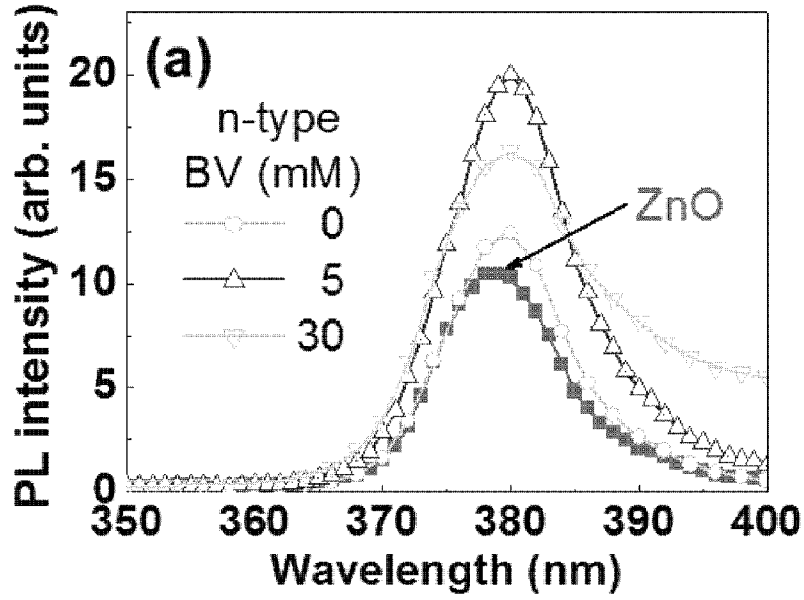
[Fig. 4]



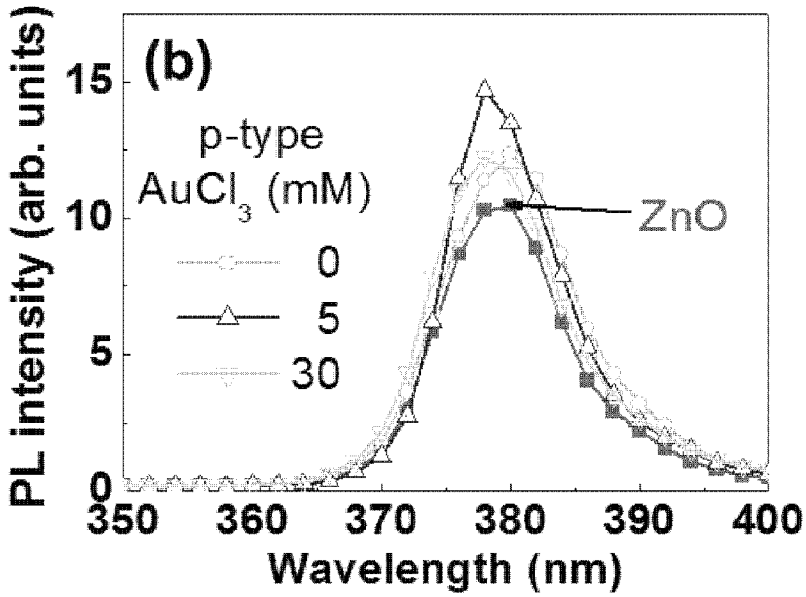
[Fig. 5]



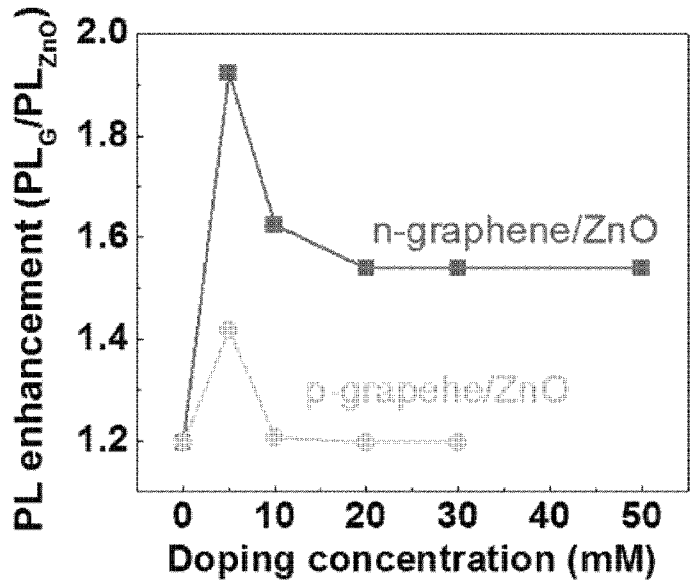
[Fig. 6]



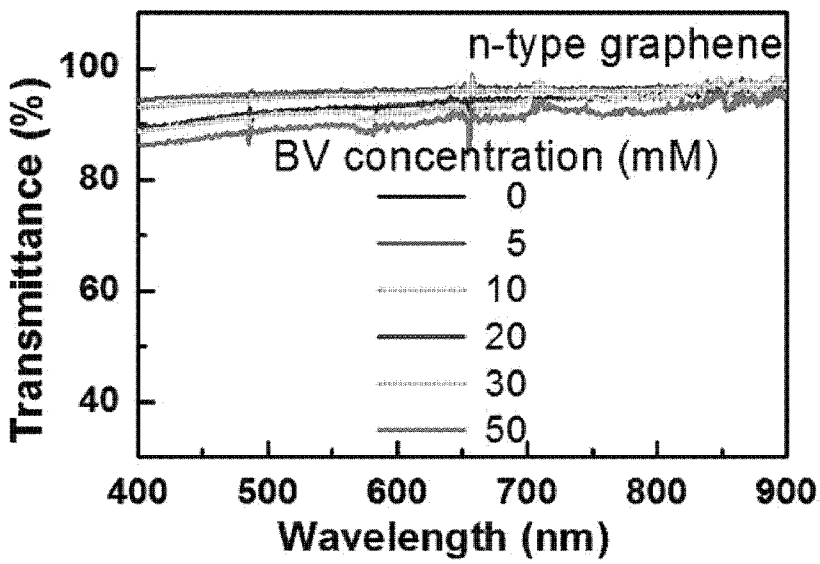
[Fig. 7]



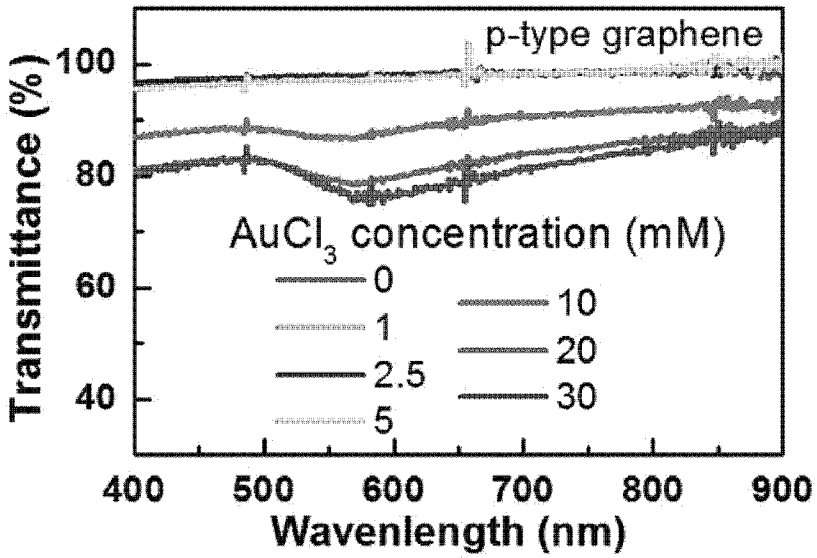
[Fig. 8]



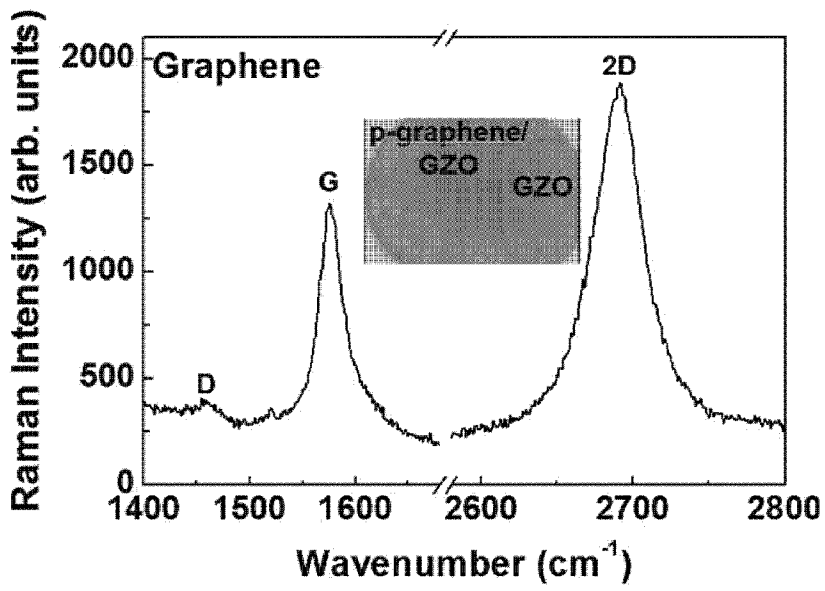
[Fig. 9]



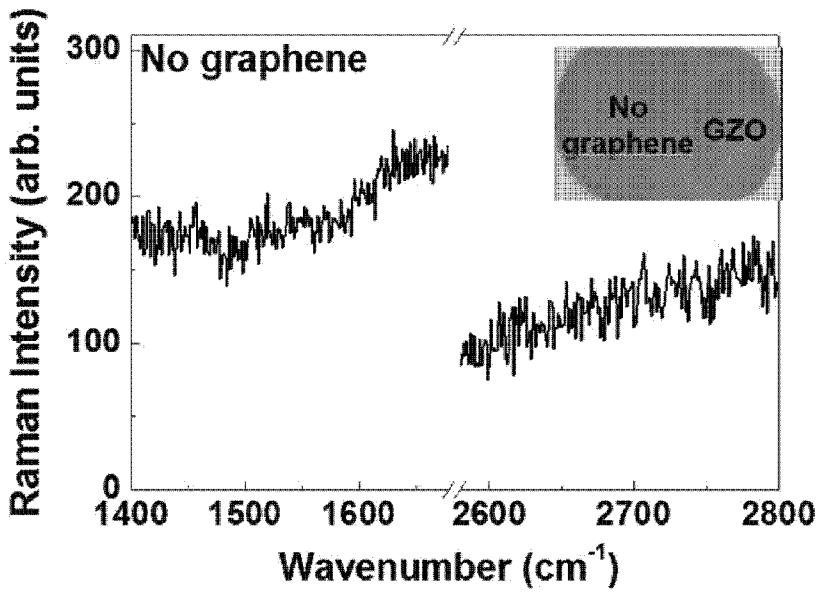
[Fig. 10]


p-type graphene
Transmittance (%)
100
80
60
40
AuCl3 concentration (mM)
0
1
2.5
5
10
20
30
400
500
600
700
800
900
Wavenlength (nm)

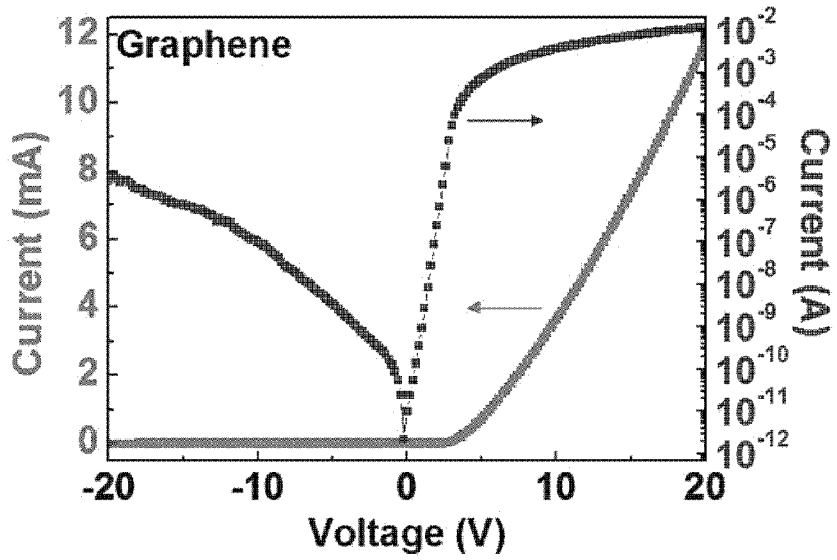
[Fig. 11]


Graphene
2D
G
D
p-graphene/
GZO
GZO
Raman Intensity (arb. units)
2000
1500
1000
500
0
1400
1500
1600
2600
2700
2800
Wavenumber (cm-1)

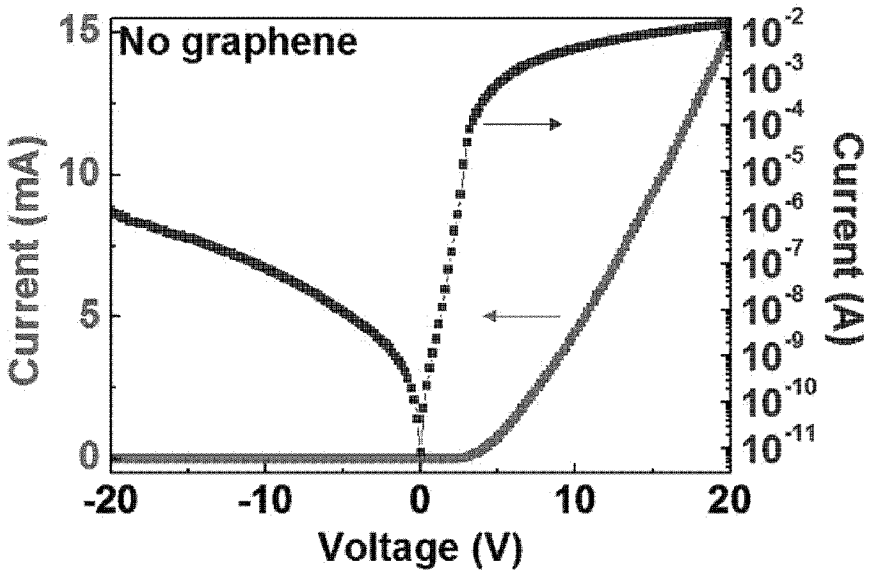
[Fig. 12]


No graphene
No graphene
GZO
Raman Intensity (arb. units)
300
200
100
0
1400
1500
1600
2600
2700
2800
Wavenumber (cm-1)

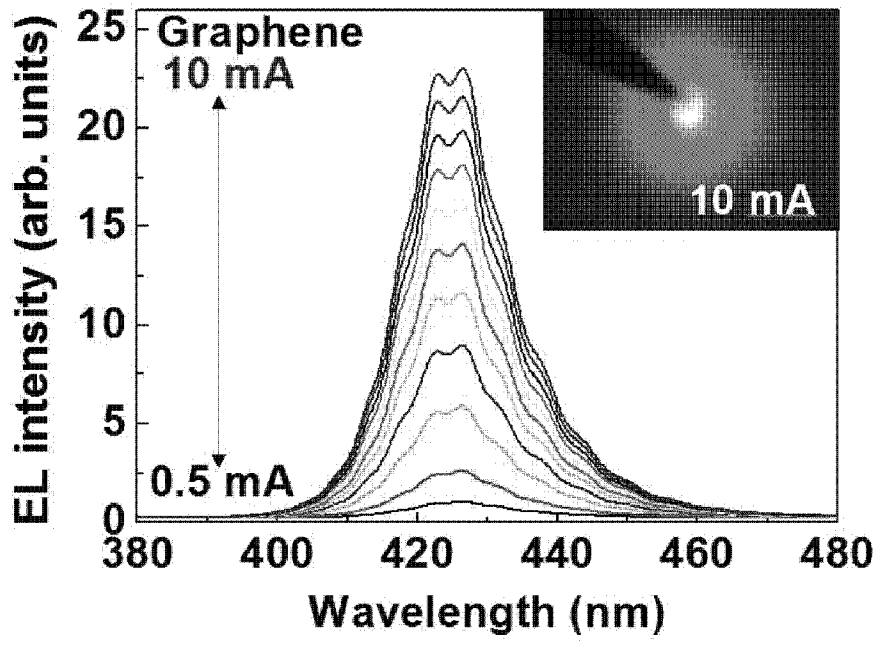
[Fig. 13]


Graphene
Current (mA)
12
10
8
6
4
2
0
-20
-10
0
10
20
Voltage (V)
Current (A)
10-2
10-3
10-4
10-5
10-6
10-7
10-8
10-9
10-10
10-11
10-12

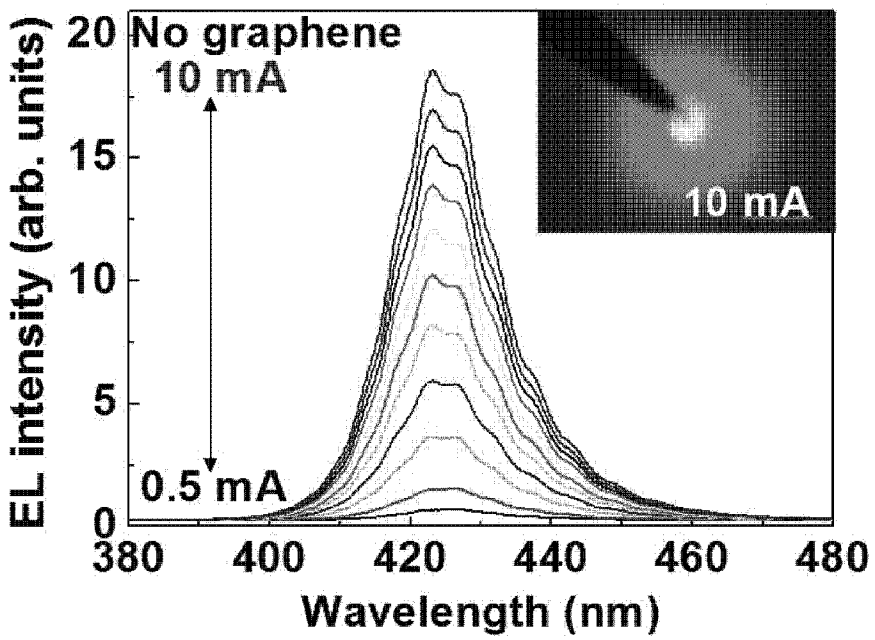
[Fig. 14]


No graphene
Current (mA)
Current (A)
Voltage (V)
15
10
5
0
-20
-10
0
10
20
10^-2
10^-3
10^-4
10^-5
10^-6
10^-7
10^-8
10^-9
10^-10
10^-11

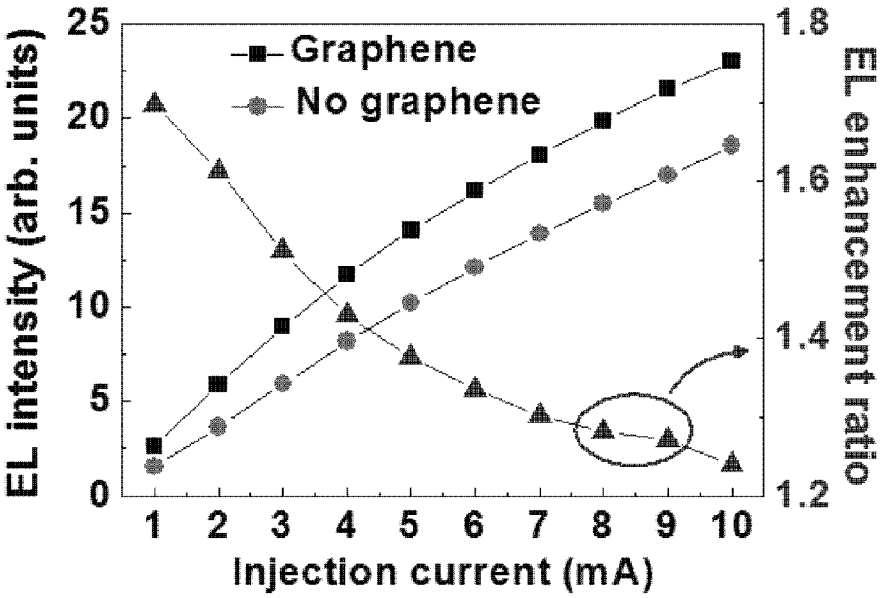
[Fig. 15]


Graphene
10 mA
0.5 mA
10 mA
EL intensity (arb. units)
Wavelength (nm)
25
20
15
10
5
0
380
400
420
440
460
480

[Fig. 16]


No graphene
10 mA
0.5 mA
10 mA
EL intensity (arb. units)
Wavelength (nm)
0
5
10
15
20
380
400
420
440
460
480

[Fig. 17]


Graphene
No graphene
EL intensity (arb. units)
EL enhancement ratio
Injection current (mA)
0
5
10
15
20
25
1.2
1.4
1.6
1.8
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10