



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년12월05일
 (11) 등록번호 10-1469450
 (24) 등록일자 2014년12월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C01B 31/02 (2006.01) C23C 16/26 (2006.01)
 H01L 29/861 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2011-0018425
 (22) 출원일자 2011년03월02일
 심사청구일자 2013년05월28일
 (65) 공개번호 10-2012-0099910
 (43) 공개일자 2012년09월12일
 (56) 선행기술조사문헌
 KR1020090059871 A*
 KR1020110006644 A*
 KR1020110061909 A*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
 그래핀스퀘어 주식회사
 서울특별시 금천구 벚꽃로 298, 제3층 제313호(가산동, 대림포스트타워6차)
 (72) 발명자
 홍병희
 서울특별시 강남구 봉은사로72길 18, 202호 (삼성동)
 김은선
 경기도 수원시 장안구 서부로 2066, 성균관대학교 화학과 (천천동)
 (74) 대리인
 특허법인엠에이피에스

전체 청구항 수 : 총 11 항

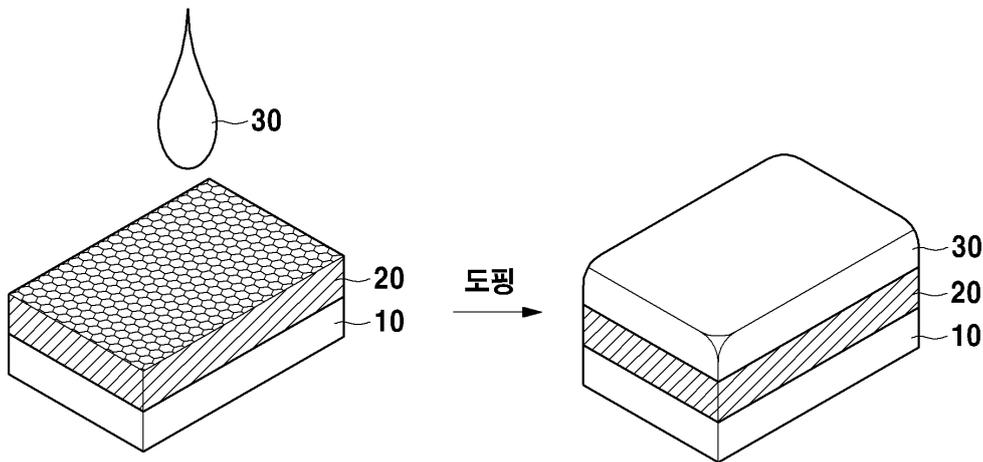
심사관 : 임도경

(54) 발명의 명칭 **그래핀의 n-도핑 방법**

(57) 요약

본원은, 기재 상에 탄소 소스를 포함하는 반응 가스 및 열을 제공하여 반응시킴으로써 상기 기재 상에 그래핀을 성장시키는 단계; 및, n-형 도펀트를 포함하는 도핑 용액 또는 n-형 도펀트를 포함하는 증기에 의해 상기 그래핀을 n-도핑하는 단계를 포함하는, 그래핀의 n-도핑 방법, 이에 의해 제조되는 n-도핑된 그래핀 및 상기 n-도핑된 그래핀을 포함하는 소자를 제공한다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

기재 상에 탄소 소스를 포함하는 반응 가스 및 열을 제공하여 반응시킴으로써 상기 기재 상에 그래핀을 성장시키는 단계; 및,

n-형 도펀트를 포함하는 도핑 용액 또는 n-형 도펀트를 포함하는 증기에 의해 상기 그래핀을 n-도핑하는 단계를 포함하며,

상기 n-형 도펀트는 아민 화합물 또는 환원성 물질을 포함하는 것인,

그래핀의 n-도핑 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 그래핀을 n-도핑하는 단계는,

상기 n-형 도펀트를 포함하는 도핑 용액을 상기 그래핀 상에 적하하여 액상 도핑층을 형성하는 것을 포함하는, 그래핀의 n-도핑 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 그래핀을 n-도핑하는 단계는,

상기 기재 상에 성장된 그래핀을 반응 챔버 내에 장착하고, 상기 반응 챔버 내에 n-형 도펀트를 포함하는 증기를 공급하는 것을 포함하는 것인, 그래핀의 n-도핑 방법.

청구항 4

삭제

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 아민 화합물은 암모니아(NH_3), 히드라진(NH_2NH_2), 피리딘($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$), 피롤($\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$), 아세토니트릴(CH_3CN), 트리 에타놀아민, 아닐린 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것인, 그래핀의 n-도핑 방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 환원성 물질은 NaBH_4 , LiAlH_4 , 하이드로퀴논(Hydroquinones) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것인, 그래핀의 n-도핑 방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 기제는 투명성, 유연성, 및 연신 가능성 중 하나 이상의 특성을 가지는 것인, 그래핀의 n-도핑 방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 기제는 촉매층을 추가 포함하는 것인, 그래핀의 n-도핑 방법.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 그래핀은 단일층 또는 복수층의 그래핀을 포함하는 것인, 그래핀의 n-도핑 방법.

청구항 10

제 1 항 내지 제 3 항 및 제 5 항 내지 제 9 항 중 어느 한 방법에 의해 제조되며,

상기 n-형 도펀트는 아민 화합물 또는 환원성 물질을 포함하는 것인,

n-도핑된 그래핀.

청구항 11

제 10 항에 따른 n-도핑된 그래핀을 포함하는 소자.

청구항 12

제 10 항에 따른 n-도핑된 그래핀을 포함하는, p-n 접합 다이오드.

명세서

기술분야

[0001] 본원은 n-형 도펀트를 포함하는 도핑 용액 또는 n-형 도펀트를 포함하는 증기에 의해 그래핀을 n-도핑하는 방법, 그에 의해 제조되는 n-도핑된 그래핀, 및 이를 이용한 소자에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 탄소 원자들로 구성된 저차원 나노물질로는 풀러렌(fullerene), 탄소나노튜브(Carbon Nanotube), 그래핀(graphene), 흑연(Graphite) 등이 존재한다. 즉, 탄소 원자들이 6각형 모양의 배열을 이루면서 공 모양이 되면 0 차원 구조인 풀러렌, 1 차원적으로 말리면 탄소나노튜브, 2 차원 상으로 원자 한 층으로 이루어지면 그래핀, 3 차원으로 쌓이면 흑연으로 구분을 할 수 있다.

[0003] 특히, 그래핀은 전기적, 기계적, 화학적인 특성이 매우 안정적이고 뛰어난 뿐 아니라 우수한 전도성 물질로서 실리콘보다 100 배 빠르게 전자를 이동시키며 구리보다도 약 100 배 가량 더 많은 전류를 흐르게 할 수 있는데, 이는 2004년 흑연으로부터 그래핀을 분리하는 방법이 발견되면서 실험을 통하여 증명되었으며 현재까지 많은 연구가 진행이 되고 있다.

[0004] 그래핀은 상대적으로 가벼운 원소인 탄소만으로 이루어져 1차원 또는 2차원 나노패턴을 가공하기가 매우 용이하다는 장점이 있으며, 이를 활용하면 반도체-도체 성질을 조절할 수 있을 뿐 아니라 탄소가 가지는 화학결합의

다양성을 이용해 센서, 메모리 등 광범위한 기능성 소자의 제작도 가능하다.

[0005] 상기 언급한 다양한 기능성 소자에 그래핀을 적용하기 위해서는, 그래핀의 면저항, 전하 이동성 등의 전기적 특성을 개선시킬 수 있는 도핑 공정이 필수적이다. 종래 그래핀 도핑 분야는 주로 p-형 도펀트를 활용한 표면처리 분야에 대해 많은 연구가 진행되고 있으며, n-형 도펀트를 이용한 n-도핑된 그래핀은 p-도핑된 그래핀에 비해 알려진 것이 거의 없다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 이에, 본원은 가스관 또는 증착 기기 등 별도의 도핑 장치를 사용하지 않고, n-형 도펀트를 포함하는 도핑 용액 또는 n-형 도펀트를 포함하는 증기를 이용하는 간단한 공정에 의해 대면적의 그래핀을 용이하게 n-도핑하는 방법을 제공하고자 한다.

[0007] 그러나, 본원이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 기술한 과제로 제한되지 않으며, 기술되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 상기과 같은 목적을 달성하기 위하여, 본원의 일 측면은, 기재 상에 탄소 소스를 포함하는 반응 가스 및 열을 제공하여 반응시킴으로써 상기 기재 상에 그래핀을 성장시키는 단계; n-형 도펀트를 포함하는 도핑 용액 또는 n-형 도펀트를 포함하는 증기에 의해 상기 그래핀을 n-도핑하는 단계를 포함하는, 그래핀의 n-도핑 방법을 제공한다.

[0009] 본원의 다른 측면은, 상기 언급한 방법에 의해 제조되는 n-도핑된 그래핀을 제공한다.

[0010] 본원의 다른 측면은, 상기 언급한 방법에 의해 제조되는 n-도핑된 그래핀을 포함하는 소자를 제공한다. 상기 소자는 p-n 접합 다이오드를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

발명의 효과

[0011] 본원은 도핑을 위한 별도의 설비 없이, 아민 화합물 또는 환원성을 가지는 물질을 n-형 도펀트로서 사용하고, 상기 도펀트를 포함하는 도핑 용액 또는 증기를 이용한 간단한 방법에 의하여 대면적의 그래핀을 용이하게 도핑할 수 있다. 이러한 n-도핑된 그래핀은 전기적 특성이 향상되어 다양한 소자로서 응용될 수 있으며, 특히, p-n 접합 다이오드에 유용하게 적용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0012] 도 1은 본원의 일 구현예에 따른 n-형 도펀트를 포함하는 도핑 용액을 이용하여 그래핀을 n-도핑하는 방법을 설명하는 모식도이다.

도 2는 본원의 일 구현예에 따른 n-형 도펀트를 포함하는 증기를 이용하여 그래핀을 n-도핑하는 방법을 설명하는 모식도이다.

도 3은 본원의 일 실시예에 따른 NaBH₄ 도펀트에 의해 n-도핑된 그래핀의 라만 스펙트럼을 관찰한 그래프이다.

도 4는 본원의 일 실시예에 따른 NH₂NH₂ 도펀트에 의해 n-도핑된 그래핀의 라만 스펙트럼을 관찰한 그래프이다.

도 5는 본원의 일 구현예에 따른 디랙(Dirac) 포인트 측정을 위한 그래핀 전극의 제조 공정을 설명하는 단면도이다.

도 6은 본원의 일 실시예에 따른 n-도핑된 그래핀의 디랙포인트 변화를 나타내는 그래프이다.

도 7은 본원의 일 실시예에 따른 n-도핑된 그래핀의 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy) 분석 결과를 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0013] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수

있도록 본원의 구현에 및 실시예를 상세히 설명한다.

- [0014] 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 구현에 및 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.
- [0015] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [0016] 본 명세서에서 사용되는 정도의 용어 "약", "실질적으로" 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다. 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 "~(하는) 단계" 또는 "~의 단계"는 "~를 위한 단계"를 의미하지 않는다.
- [0017] 본원의 일 구현예에 따른 그래핀의 n-도핑 방법은 기재 상에 탄소 소스를 포함하는 반응 가스 및 열을 제공하여 반응시킴으로써 상기 기재 상에 그래핀을 성장시키는 단계; 및, n-형 도펀트를 포함하는 도핑 용액 또는 n-형 도펀트를 포함하는 증기에 의해 상기 그래핀을 n-도핑하는 단계를 포함한다.
- [0018] 일 구현예에서, 상기 그래핀을 n-도핑하는 단계는 상기 n-형 도펀트를 포함하는 도핑 용액을 상기 그래핀 상에 적하하여 액상 도핑층을 형성하는 것을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0019] 일 구현예에서, 상기 그래핀을 n-도핑하는 단계는 상기 기재 상에 성장된 그래핀을 반응 챔버 내에 장착하고, 상기 반응 챔버 내에 n-형 도펀트를 포함하는 증기를 공급하는 것을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0020] 일 구현예에서, 상기 n-형 도펀트는 아민 화합물 또는 환원성 물질을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 아민 화합물은 당업계에서 도핑을 위해 통상적으로 사용되는 아민 화합물이라면 제한 없이 사용 가능하며, 예를 들어, 암모니아(NH₃), 히드라진(NH₂NH₂), 피리딘(C₅H₅N), 피롤(C₄H₅N), 아세토니트릴(CH₃CN), 트리 에타놀아민, 아닐린 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다. 또한, 상기 환원성 물질은 도핑을 위해 당업계에서 통상적으로 사용되는 것이라면 제한 없이 사용 가능하며, 예를 들어, 상기 환원성 물질은 NaBH₄, LiAlH₄, 하이드로퀴논(Hydroquinone) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0021] 일 구현예에서, 상기 기재는 투명성, 유연성, 및 연신 가능성 중 하나 이상의 특성을 가지는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [0022] 일 구현예에서, 상기 기재는 실리콘, Ni, Co, Fe, Pt, Au, Al, Cr, Cu, Mg, Mn, Mo, Rh, Si, Ta, Ti, W, U, V, Zr, 황동(brass), 청동(bronze), 백동(white brass), 스테인레스 스틸(stainless steel) 및 Ge 로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 금속 또는 합금을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [0023] 일 구현예에서, 상기 기재는 촉매층을 추가 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다. 상기 촉매는, 예를 들어, Ni, Co, Fe, Pt, Au, Al, Cr, Cu, Mg, Mn, Mo, Rh, Si, Ta, Ti, W, U, V, Zr, 황동(brass), 청동(bronze), 백동(white brass), 스테인레스 스틸(stainless steel) 및 Ge 로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 금속 또는 합금을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [0024] 일 구현예에서, 상기 그래핀은 단일층 또는 복수층의 그래핀을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0025] 본원의 다른 측면은, 상기 언급한 본원에 따른 그래핀의 n-도핑 방법 중 어느 한 방법에 의해 제조되는 n-도핑된 그래핀을 제공한다.
- [0026] 본원의 또 다른 측면은, 상기 언급한 본원에 따른 그래핀의 n-도핑 방법 중 어느 한 방법에 의해 제조되는 n-도핑된 그래핀을 포함하는 소자를 제공한다. 상기 소자는 다양한 전기/전자 소자를 포함할 수 있으며, 예를 들어, p-n 접합 다이오드일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 일 구현예에 있어서, 상기 소자는 상기 언급한 본원에 따른 그래핀의 n-도핑 방법 중 어느 한 방법에 의해 제조되는 n-도핑된 그래핀을 포함하는 p-n 접합 다이오드일 수 있다. 예시적 구현예에서, 상기 p-n 접합 다이오드는 p 타입 실리콘 옥사이드와 상기 n-도핑된 그래핀을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

- [0027] 본원에 따른 상기 n-도핑된 그래핀, 및 상기 n-도핑된 그래핀을 포함하는 소자 및 p-n 접합 다이오드는, 본원에 따른 상기 그래핀의 n-도핑 방법에 기재된 내용을 모두 포함하며, 편의상 중복기재를 생략한다.
- [0028] 이하, 도면을 참조하여, 본원의 일 구현예에 따른 그래핀의 n-도핑 방법, 이에 의해 제조되는 n-도핑된 그래핀 및 이를 이용한 소자에 대해 구체적으로 설명하도록 한다. 그러나, 본원이 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0029] 일 구현예에 있어서, 그래핀을 도핑하기 위해서는 먼저 기재 상에 그래핀을 성장시켜야 한다.
- [0030] 기재 상에 그래핀을 형성하는 방법은 당업계에서 그래핀 성장을 위해 통상적으로 사용되는 방법이라면 특별히 제한없이 사용가능하다. 예를 들어, 상기 그래핀은 화학기상증착법에 의해 성장 될 수 있으며, 상기 화학기상증착법의 비제한적인 예시로 고온 화학기상증착(rapid thermal chemical vapour deposition; RTCVD), 유도결합 플라즈마 화학기상증착(inductively coupled plasma-chemical vapor Deposition; ICP-CVD), 저압 화학기상증착(low pressure chemical vapor deposition; LPCVD), 상압 화학기상증착(atmospheric pressure chemical vapor deposition; APCVD), 금속 유기화학기상증착(metal organic chemical vapor deposition; MOCVD) 또는 플라즈마 화학기상증착(plasma-enhanced chemical vapor deposition; PECVD)을 포함할 수 있으나, 이제 제한되는 것은 아니다.
- [0031] 일 구현예에 있어서, 상기 그래핀을 성장시키는 공정은 상압, 저압 또는 진공 하에서 수행 가능하다. 예를 들어, 상압 조건 하에서 상기 공정을 수행하는 경우 헬륨(He) 등을 캐리어 가스로 사용함으로써 고온에서 무거운 아르곤(Ar)과의 충돌에 의해 야기되는 그래핀의 손상(damage)을 최소화시킬 수 있다. 또한 상압 조건 하에서 상기 공정을 수행하는 경우, 저비용으로 간단한 공정에 의하여 대면적 그래핀을 제조할 수 있는 이점이 있다. 또한, 상기 공정이 저압 또는 진공 조건에서 수행되는 경우, 수소(H₂)를 분위기 가스로 사용하며, 온도를 올리면서 처리하여 주변 금속 촉매의 산화된 표면을 환원시킴으로써 고품질의 그래핀을 합성할 수 있다.
- [0032] 일 구현예에 있어서, 그래핀이 성장되는 기재의 재료는 특별히 제한 되지 않으며, 예를 들어, 실리콘, Ni, Co, Fe, Pt, Au, Al, Cr, Cu, Mg, Mn, Mo, Rh, Si, Ta, Ti, W, U, V, Zr, 황동(brass), 청동(bronze), 백동(white brass), 스테인레스 스틸(stainless steel) 및 Ge 로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 금속 또는 합금을 포함할 수 있다. 상기 기재가 금속인 경우는 기재 자체로 그래핀 층이 형성되기 위한 촉매 역할을 할 수 있다. 다만, 상기 기재가 반드시 금속일 필요는 없다. 예를 들어, 상기 기재로 실리콘을 사용할 수 있으며, 상기 실리콘 기재 상에 촉매층의 형성을 위해 실리콘 기재를 산화시켜 실리콘 산화물층이 추가 형성된 기재를 사용할 수 있다.
- [0033] 일 구현예에 있어서, 상기 기재 상에 그래핀의 성장을 용이하게 하기 위하여 촉매층을 추가로 형성할 수 있다. 상기 촉매층은 재료, 두께, 및 형태에 있어, 제한 없이 사용될 수 있으며, 예를 들어, 상기 촉매층은 Ni, Co, Fe, Pt, Au, Al, Cr, Cu, Mg, Mn, Mo, Rh, Si, Ta, Ti, W, U, V, Zr, 황동(brass), 청동(bronze), 백동, 스테인레스 스틸(stainless steel) 및 Ge 로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 금속 또는 합금일 수 있으며, 상기 기재와 동일하거나 상이한 재료에 의해 형성될 수 있다. 또한, 상기 촉매층의 두께는 제한되지 않으며, 박막 또는 후막일 수 있다.
- [0034] 일 구현예에 있어서, 상기 언급한 방법에 의해 형성되는 그래핀은 횡방향 또는 종방향 길이가 약 1 mm 이상 내지 약 1000 m 에 이르는 대면적일 수 있다. 또한, 결함이 거의 없는 균질한 구조를 갖는 그래핀을 포함한다. 상기 언급한 방법에 의해 제조되는 그래핀은 그래핀의 단일층 또는 복수층을 포함할 수 있다. 비제한적 예로서, 상기 그래핀의 두께는 1 층 내지 100 층 범위에서 조절할 수 있다.
- [0035] 상기 언급한 방법에 의하여 기재 상에 그래핀이 성장된 후에는 상기 성장된 그래핀을 n-도핑하는 공정을 수행한다. 이하, 도 1을 참조하여 그래핀의 n-도핑 방법에 대해 보다 구체적으로 서술한다.
- [0036] 일 구현예에 있어서, 우선, n-형 도펀트는 당업계에서 통상적으로 도핑을 위해 사용되는 n-형 도펀트라면 특별히 제한 없이 사용이 가능하며, 상기 n-형 도펀트의 비제한적인 예시로 아민 화합물 또는 환원성 물질을 사용할 수 있다. 예를 들어, 상기 아민 화합물은 암모니아(NH₃), 히드라진(NH₂NH₂), 피리딘(C₅H₅N), 피롤(C₄H₅N), 아세토니트릴(CH₃CN), 트리에타놀아민, 아닐린 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 사용할 수 있으나 이에 제한되지 않는다. 상기 아민 화합물의 구조를 살펴보면, 질소 원자는 평면구조가 아니라 삼각뿔 구조를 가지며 정사면체의 중심에 있는 질소원자로부터 3개의 결합이 3개의 꼭지점으로 향하고 나머지 꼭지점에는 고립전자쌍이 외부로 노출되어 있는 구조를 가지고 있다. 이와 같이, 노출된 고립전자쌍은 친핵체로써 작용할 수

있으며 상기 고립전자쌍을 그래핀과 공유하거나 그래핀에 주면서 결합을 하게 되므로, 전자를 받은 그래핀은 결국 n-도핑된 효과를 가지게 된다.

[0037] 또한, 본원의 일 구현예에서 사용하는 n-형 도펀트로는 환원성 물질을 사용할 수 있다. 환원성 물질이란 자기 자신은 산화되면서 다른 물질을 환원시키는 물질을 말하며, 이는 결국 자신의 전자를 다른 물질에 전달하는 성질이 강한 물질을 의미하는 바, 본원에서는 이와 같은 환원성 물질의 전자를 그래핀에 전달함으로써 그래핀을 n-도핑시키고자 한다. 상기 환원성 물질의 비제한적인 예시로서, NaBH_4 , LiAlH_4 , 하이드로퀴논(Hydroquinone) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 사용할 수 있다. 상기 언급한 바와 같이, 본원에서는 고립전자쌍이 외부로 노출되어 있는 아민 화합물이나 환원성 물질을 도펀트로 사용하여, 상기 도펀트가 잃어버린 전자를 그래핀에 전달함으로써 상기 그래핀에 잉여 전자를 생성하고, 페르미 준위가 높아지게 되므로 결국 n-형 그래핀을 형성할 수 있다.

[0038] 도 1은 본원의 일 구현예에 있어서 n-형 도펀트를 포함하는 도핑 용액을 사용하여 그래핀을 도핑하는 방법을 설명하는 그림이다. 보다 구체적으로, n-형 도펀트를 포함하는 도핑 용액을 그래핀 상에 적하하여 액상 도핑층을 형성함으로써 상기 그래핀을 도핑할 수 있다. 예시적 구현예에 있어서, 상기 도펀트가 NaBH_4 인 경우, 상기 NaBH_4 도펀트를 용해하기 위하여 디메톡시에틸에테르와 같은 용매를 사용하여 도핑 용액을 제조할 수 있다. 적하되는 도핑 용액은 상기 그래핀과의 표면 장력에 의하여 상기 그래핀을 충분히 덮을 때까지 떨어뜨려 반응시키며, 사용되는 도펀트의 환원성 정도에 따라 상기 도핑 시간을 수 초 내지 수 분간 조절하여 수행한다.

[0039] 또한, 본원의 일 구현예에 있어서, 도 2에서와 같이 n-형 도펀트 증기를 이용하여 그래핀을 도핑할 수 있다. 보다 구체적으로, 기체 상에 성장된 그래핀을 반응 챔버 내에 장착하고, 상기 반응 챔버 내에 n-형 도펀트를 포함하는 증기를 공급함으로써, 상기 그래핀을 도핑시킬 수 있다. 상기 n-형 도펀트를 포함하는 증기를 이용하여 그래핀을 도핑하는 비제한적인 예로서, 도핑 시킬 n-형 도펀트를 약 3 내지 약 5방울 정도 티슈나 거즈에 떨어뜨려 밀폐된 반응챔버에 그래핀과 함께 놓는다. 상기 도펀트는 밀폐된 챔버 내에서 증기화 되었다가 응결 되는 것을 반복하면서 동적 평형 상태를 이루며, 상기 과정 동안에 그래핀 표면은 도핑될 수 있다. 상기 언급한 도펀트를 포함하는 증기를 이용하는 방법은 도핑 용액을 이용하는 습식 도핑 방법에 비해 도펀트가 그래핀 표면에 직접적으로 닿지 않는 간접적인 도핑방법인 바, 도핑되는 그래핀의 손상을 줄일 수 있는 장점이 있다.

[0040] 그래핀의 도핑 정도를 측정하기 위하여 다양한 방법이 활용될 수 있다. 예를 들어, 홀 바 소자 제작을 통해 디락 포인트의 변화를 측정하여 도핑 여부 및 도핑 정도를 확인할 수 있으며, 라만 분석법을 이용하면 peak의 강도와 이동방향을 통해 도핑 정도를 정성적으로 확인할 수 있다. 보다 구체적으로, p-형 도핑의 경우 2D-band peak가 청색 이동(Blue Shift) 현상이 나타나고, 2D-band peak의 강도(Intensity)가 약해지는 경향을 보인다. 한편, n-형 도핑의 경우 2D-band peak는 적색 이동(Red shift)을 보이게 되며, 피크의 강도(Intensity)가 약해지는 경향을 보인다. 마지막으로 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy)를 활용하여 그래핀 표면의 흡착 물질을 선별할 수 있으며, C1s peak의 이동 방향 및 강도를 통해 도핑 정도를 확인할 수 있다.

[0041] 본원에서는 상기 언급한 다양한 방법에 의하여 그래핀의 도핑 여부를 확인하였다. 일 실시예에 있어서, 도핑 실험에 있어서 사용된 그래핀은 화학기상증착 방법을 통해 성장되었다. 성장된 그래핀을 SiO_2/Si 기판 위에 전사시켰으며, 도 1에서와 같이 화학적 습식 방법에 의해 그래핀을 도핑하였다. 도펀트로는 디메톡시에틸에테르 용매에 용해된 NaBH_4 와 NH_2NH_2 (하이드라진)을 사용하였으며, 상기 도펀트를 그래핀의 표면장력에 의하여 상기 그래핀이 덮힐 때까지 떨어뜨려 반응시켰다. 상기 $\text{NaBH}_4/\text{Dimethoxyethylether}$ 도펀트는 2분, 상기 하이드라진 도펀트는 30초 동안 도핑하였다.

[0042] 도 3 및 도 4는 본 실시예에 있어서 n-도핑된 그래핀의 라만 스펙트럼을 관찰한 그래프이다. 흑연계 물질에서 공통적으로 발견되는 G피크는 그래핀의 경우 약 1580 cm^{-1} 부근에서 나타나고 2D피크는 약 2700 cm^{-1} 부근에서 나타난다. D피크는 결정 내의 결함에 의한 피크로 그래핀의 경우에는 시편의 가장자리 부근이나 결함이 많은 경우에 약 1340 cm^{-1} 부근에서 나타난다. 도 3은 본 실시예에 있어서 $\text{NaBH}_4/\text{Dimethoxyethylether}$ 로 도핑한 후 라만 분광기에서 얻어진 라만 스펙트럼으로서, 도핑 후 G피크와 2D피크의 Intensity 비율이 약 1:2 내지 약 1:7 정도로 변화였고, 도핑한 후의 2D피크가 도핑 전의 그래핀의 2D피크보다 낮은 에너지 영역으로 적색 이동(red Shift)하였으며 Intensity 세기는 조금 감소했다(도 3c 참조). G 피크는 도핑 후에 Intensity의 세기가 증가하면서 뾰족해졌다. 상기 언급한 바와 같이 전자나 홀로 도핑이 되면 G피크의 선포이 좁아지고 Intensity는 더 커지게 되는데, 도 3의 G피크는 선포이 좁아지면서 Intensity가 커지고 2D피크는 선포이 좁아지면서 Intensity

가 작아진 것으로 보아, 그래핀이 도핑이 되었다는 것을 알 수 있었으며, 2D피크가 청색 이동(blue Shift) 함으로써 그래핀이 n 도핑 되었음을 추가로 확인할 수 있었다.

[0043] 도 4는 본 실시예에 따른 하이dra진으로 도핑 한 후 라만 분광기에서 얻어진 라만 스펙트럼이다. 2D피크는 낮은 에너지 영역으로 적색 이동(Red shift) 하고 Intensity는 감소했다. G피크도 낮은 에너지 영역으로 적색 이동(Red shift) 하고 Intensity는 증가했다. 하이dra진 도핑 후의 스펙트럼도 NaBH₄/Dimethoxyethylether로 도핑한 후의 라만 스펙트럼과 유사한 것으로 보아, 그래핀이 NaBH₄/Dimethoxyethylether와 같이 하이dra진에 의해 n-도핑 되었음을 알 수 있었다.

[0044] 그래핀의 도핑 여부를 확인하기 위한 다른 방법으로 디락포인트 이동을 측정하였다. 디락 포인트는 가전자대와 전도전자대가 서로 접촉하고 있는 그래핀 밴드 구조로서 도핑하지 않은 그래핀의 페르미 준위는 디락 포인트와 일치 하게 된다. 도핑 시 그래핀으로 전자가 이동됨으로써 디락 포인트가 이동하는 바, 이를 통하여 그래핀의 도핑여부를 분석 할 수 있다.

[0045] 디락포인트 측정을 위하여 본 실시예에 있어서 도 5에서와 같이 그래핀 전극을 제조하였다. 본 실시예에 따른 그래핀 전극의 제조 공정은, 보다 구체적으로, 그래핀에 포토레지스트층을 스핀 코팅하고, 상기 포토레지스트층을 광리소그래피로 에칭하여 전극패턴을 만든 후, 상기 에칭된 포토레지스트 층 상에 Cr 및 Au를 순차적으로 증착시켰다. 이후 아세톤을 사용하여 리프트 오프(lift off) 한 다음 그래핀과 포토레지스트층을 순차적으로 형성하였다. 이후 광리소그래피에 의해 상기 포토레지스트층을 에칭하고, O₂ 플라즈마를 이용한 반응성 이온 에칭에 의해 상기 에칭된 부분의 그래핀을 에칭하였으며, 마지막으로 남아있는 포토레지스트층을 제거하였다.

[0046] 본 실시예에 있어서 도 6a를 참조하면, NaBH₄/Dimethoxyethylether로 도핑 했을 때의 디락 포인트는 도핑 전에 비해 20 V 정도 낮게 이동하였다. 그래프의 양의 방향 기울기를 보면 electron mobility의 변화는 거의 없고, 음의 방향 기울기를 보면 도핑 후에 기울기가 낮아짐으로써 hole mobility는 낮아지는 것을 알 수 있었다. 도 6b를 참조하면, 하이dra진으로 도핑 한 후의 디락 포인트는 도핑 전에 비해 도핑 후 디락 포인트가 130 V 정도 낮게 이동하였다. NaBH₄/Dimethoxyethylether를 사용하여 도핑한 경우와 비교하여 약 7배 가량 정도의 디락 포인트가 이동 되어 페르미 준위가 더 높아진 것으로 보아 NaBH₄/Dimethoxyethylether도펀트에 비해 하이dra진 도펀트로 도핑했을 때 n-도핑이 더 많이 되었음을 알 수 있었다.

[0047] 본 실시예에 있어서, 그래핀의 도핑 여부를 확인하기 위한 마지막 방법으로 X-선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)을 사용하였다. 그래핀의 탄소원자의 결합에너지를 기준으로, 다양한 도펀트를 사용하여 C1s 케도함수의 전자 결합에너지 변화를 관찰하였으며, p-형 도펀트로는 H₂SO₄, HCl, HNO₃, AuCl₃, n-형 도펀트로는 NaBH₄/Dimethoxyethylether를 사용하여 결합에너지를 비교하였다. 본 실시예에 있어서 도 7에서와 같이 산 종류인 H₂SO₄, HCl, HNO₃ 또는AuCl₃는와 같은 p-형 도펀트로 도핑한 경우, 도핑된 그래핀의 결합에너지는 도핑 전보다 작아졌으며, n-형 도펀트인 NaBH₄/Dimethoxyethylether로 도핑한 경우에는, 도핑 후의 그래핀이 도핑 전 보다 전자의 결합에너지가 커지는 것으로 보아 n-도핑 되었음을 확인할 수 있었다.

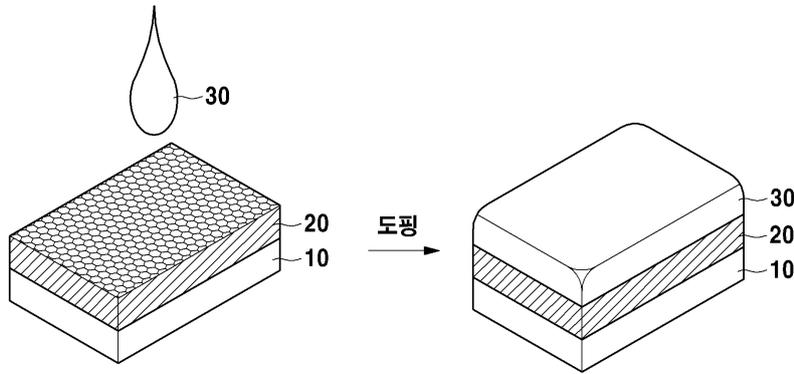
[0048] 상기에서는 본원의 바람직한 실시예를 참조하여 설명하였지만, 해당 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 하기의 특허 청구의 범위에 기재된 본 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.

부호의 설명

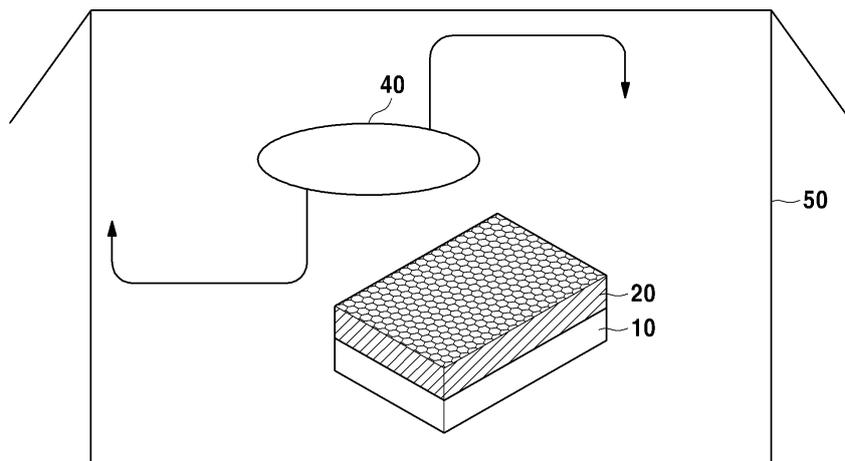
- [0049] 10: 기재
- 20: 그래핀
- 30: n-도펀트를 포함하는 도핑 용액
- 40: n-도펀트를 포함하는 증기
- 50: 반응 챔버

도면

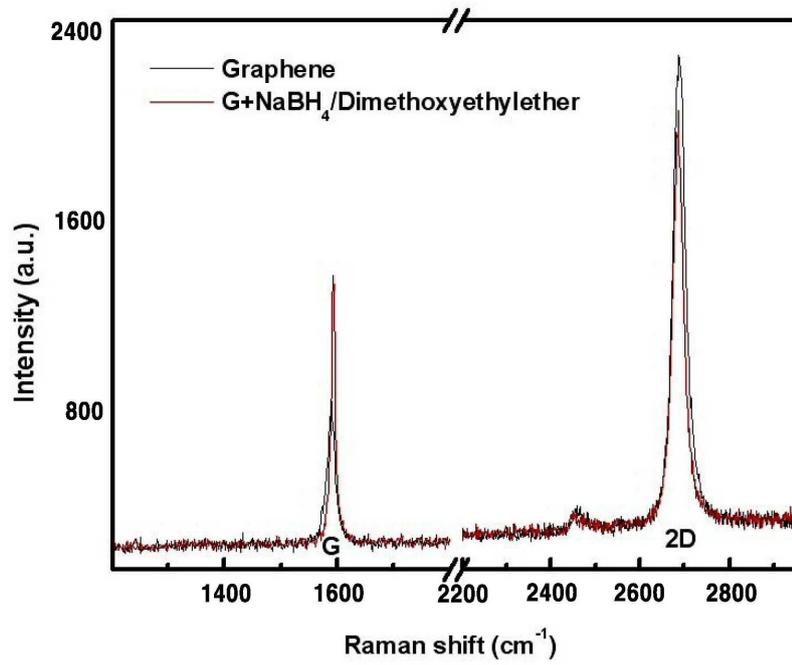
도면1



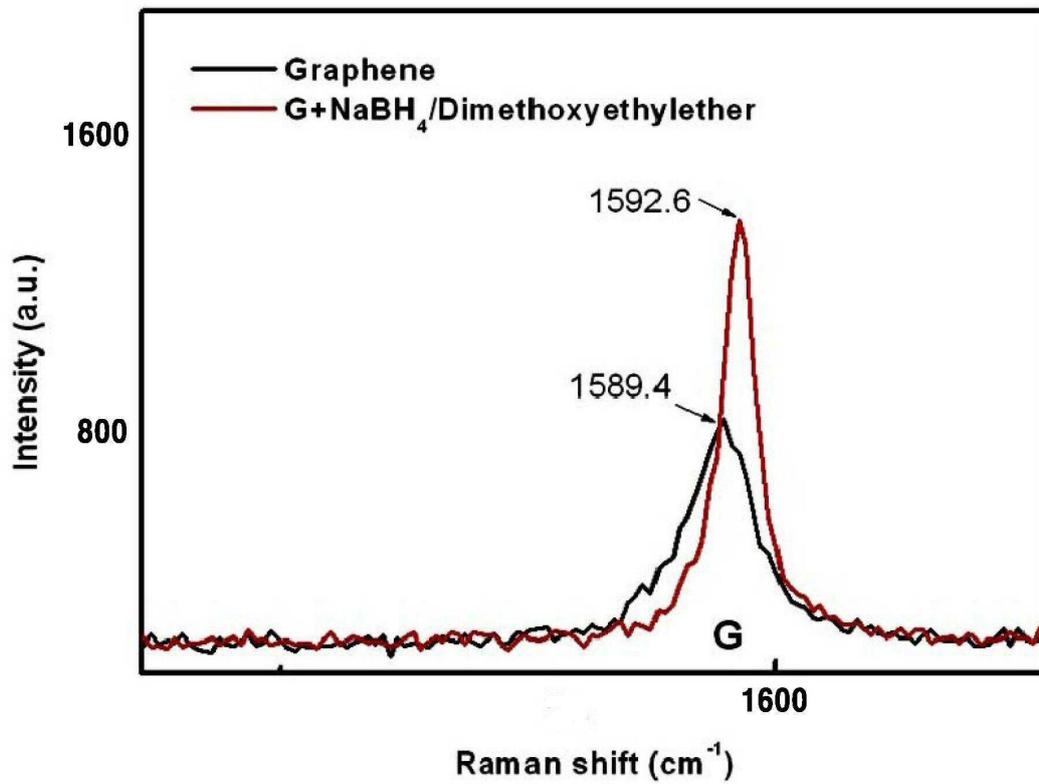
도면2



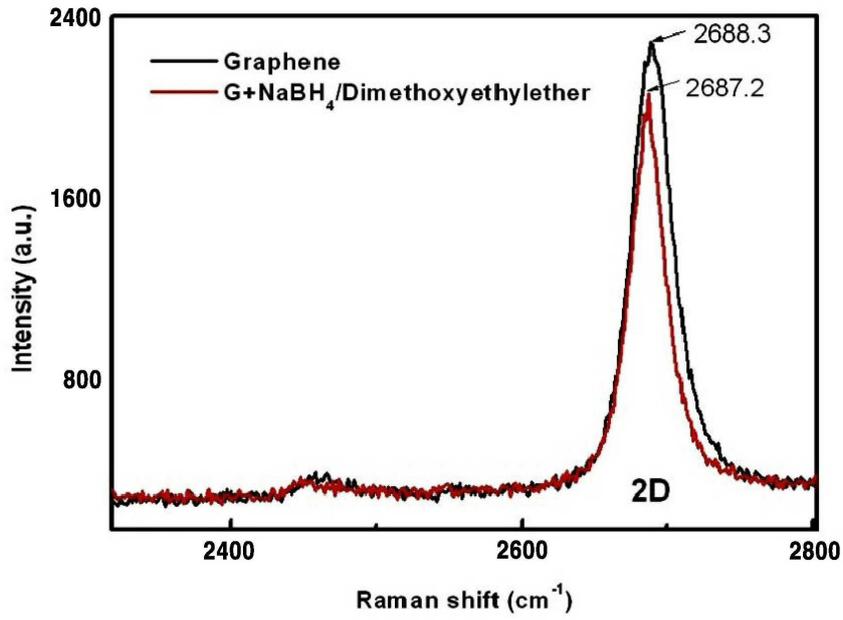
도면3a



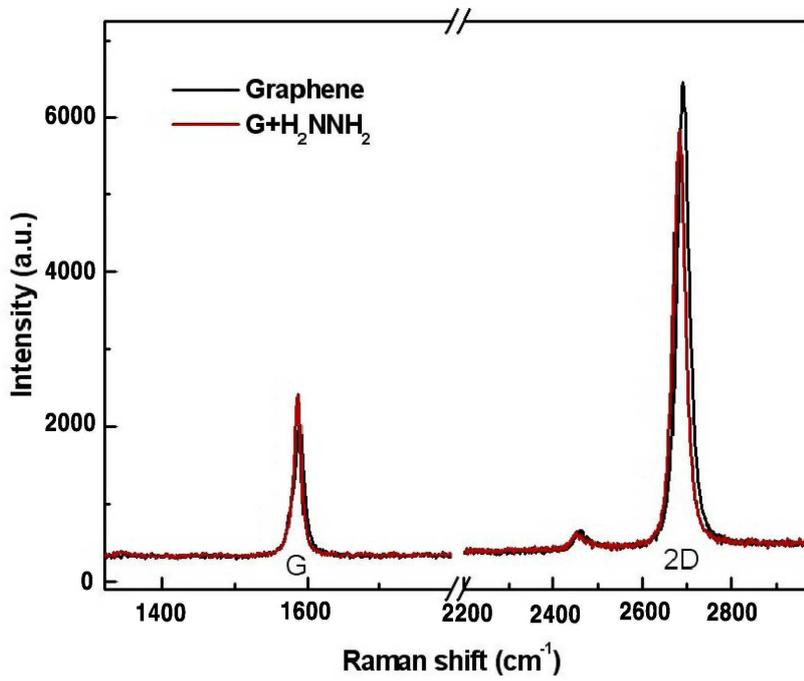
도면3b



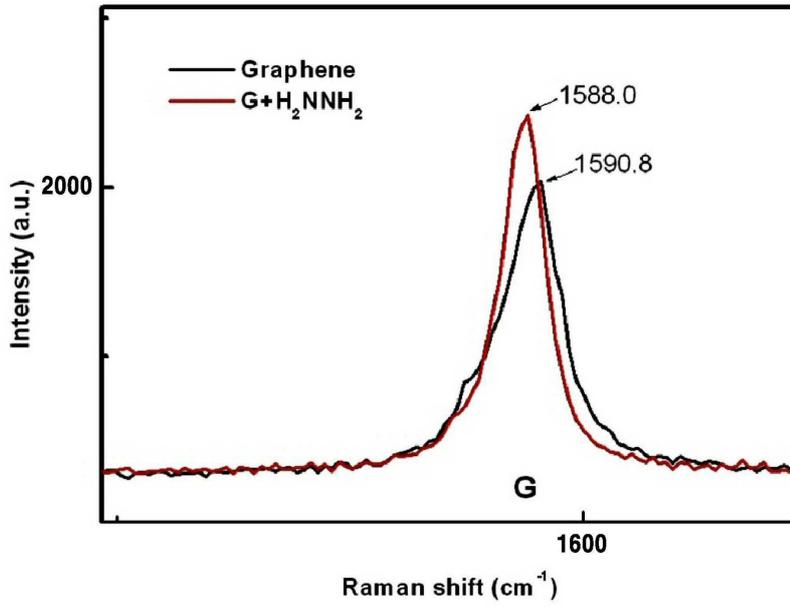
도면3c



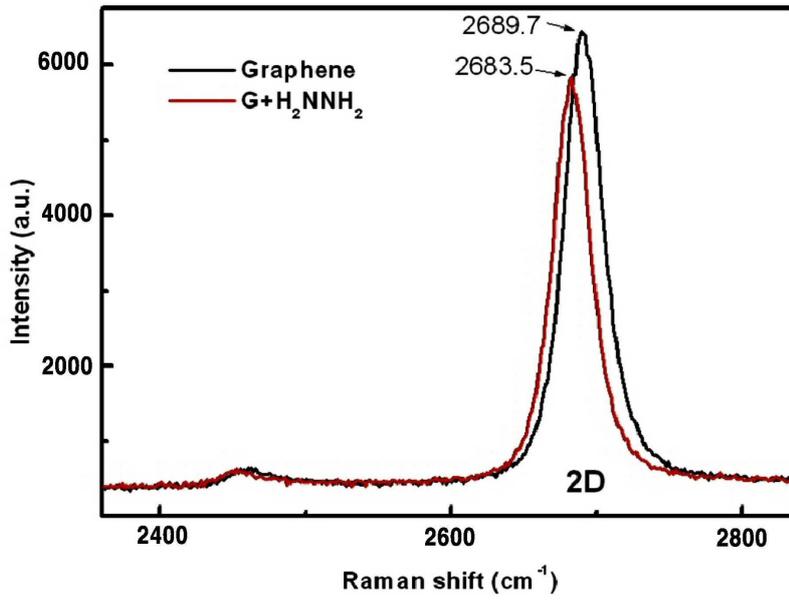
도면4a



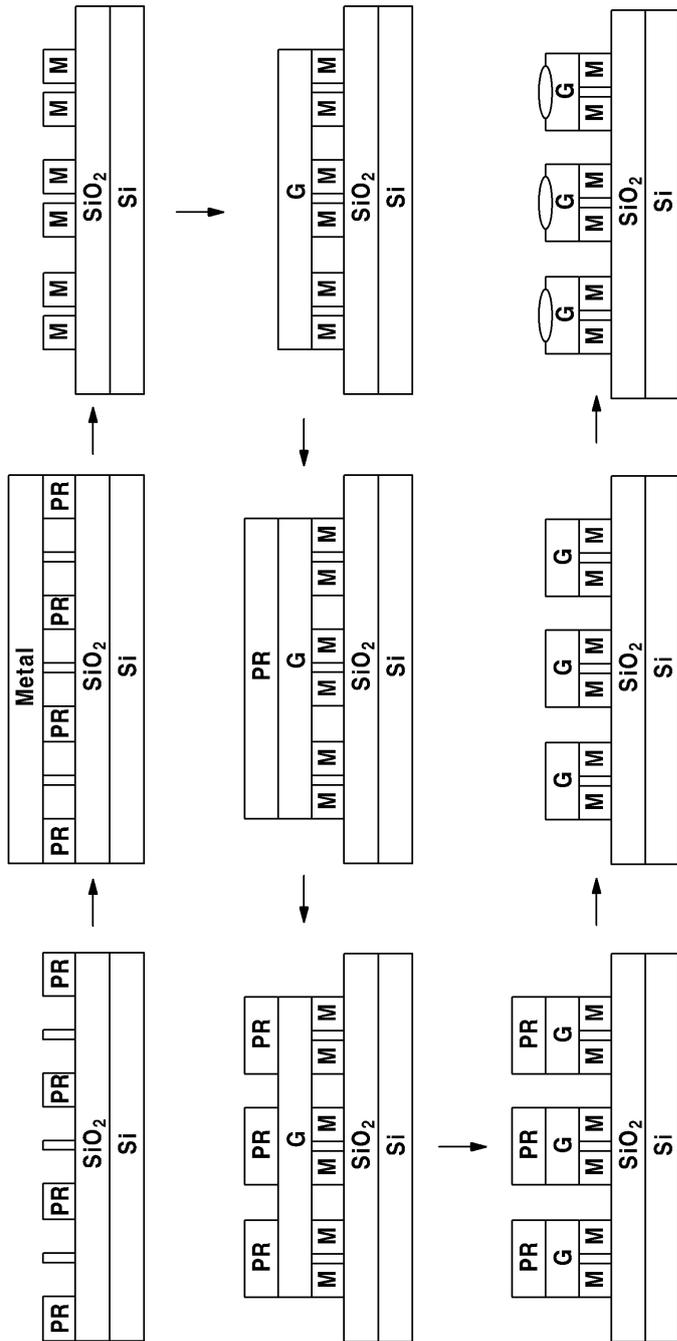
도면4b



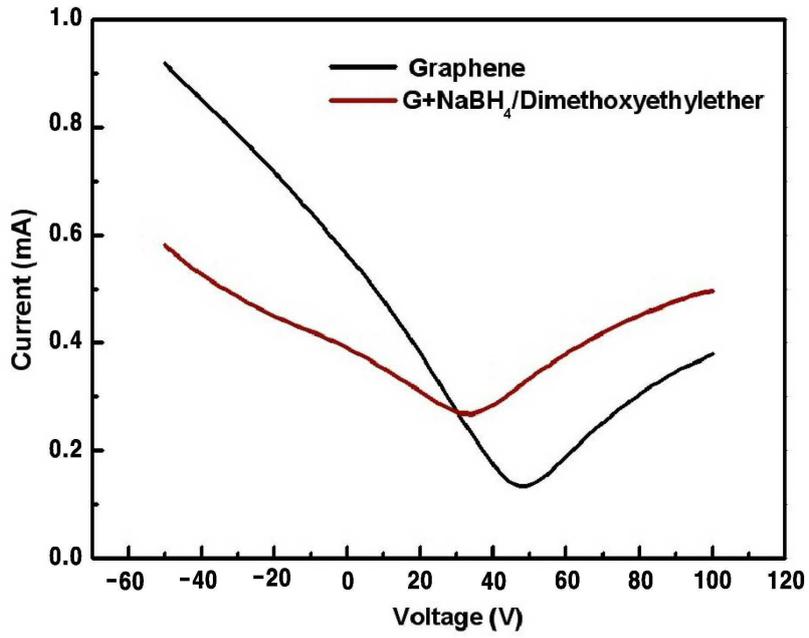
도면4c



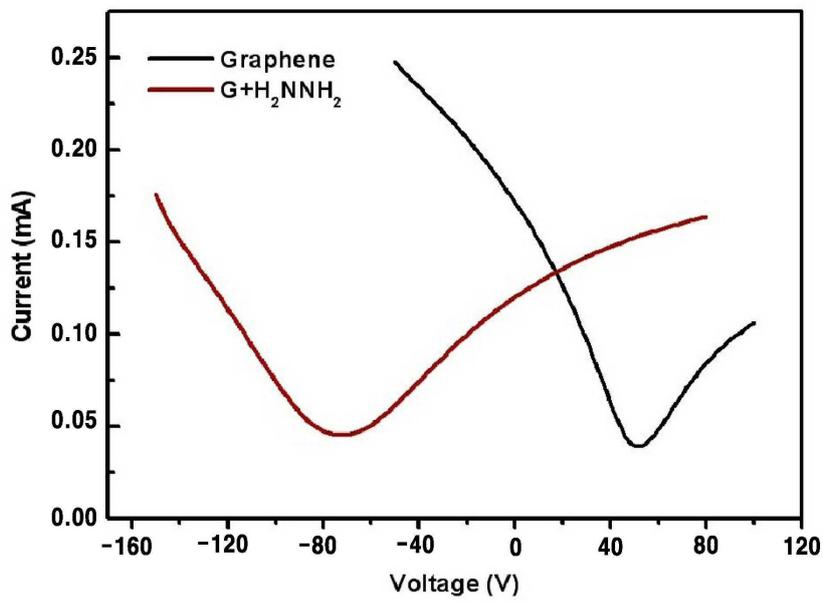
도면5



도면6a



도면6b



도면7

