



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년05월08일
(11) 등록번호 10-1262331
(24) 등록일자 2013년05월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
CO1B 31/02 (2006.01) HO1B 1/06 (2006.01)
HO1B 1/04 (2006.01) HO1L 21/02 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2011-0028025
(22) 출원일자 2011년03월29일
심사청구일자 2011년03월29일
(65) 공개번호 10-2012-0110272
(43) 공개일자 2012년10월10일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020090132874 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
그래핀스퀘어 주식회사
서울특별시 강남구 봉은사로72길 18 ,301(삼성동)
(72) 발명자
홍병희
서울특별시 강남구 봉은사로72길 18, 202호 (삼성동)
안중현
경기도 수원시 팔달구 권광로 246, 래미안노블클래스 101동 1602호 (인계동)
배수강
경기도 수원시 장안구 서부로 2066, 성균관대학교 제2중합연구동 83602호 (천천동)
(74) 대리인
특허법인엠에이피에스

전체 청구항 수 : 총 6 항

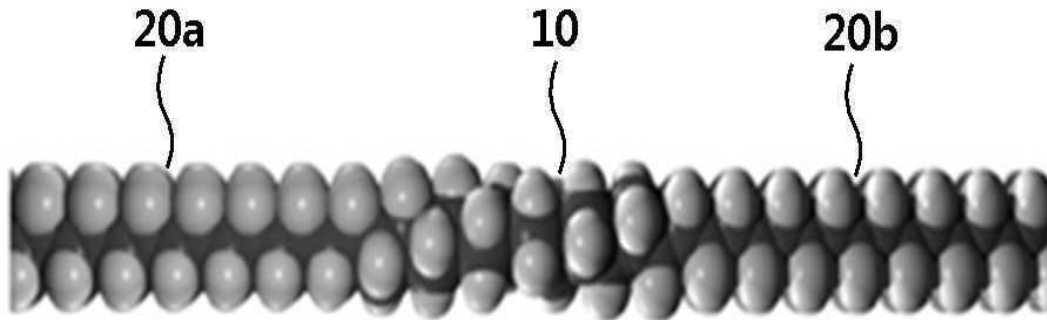
심사관 : 임도경

(54) 발명의 명칭 그래핀 소자의 전기적 특성을 향상시키는 방법 및 이에 의해 전기적 특성이 향상된 그래핀 소자

(57) 요약

그래핀 소자의 전기적 특성을 향상시키는 방법 및 이에 의해 전기적 특성이 향상된 그래핀 소자가 개시된다. 그래핀층을 가지는 그래핀 소자에 강유전체막을 형성하고 일정 전압을 인가함으로써, 분극의 스위칭 현상을 통하여 그래핀에 특정 물질을 도핑한 것과 같은 효과를 주어, 그래핀 소자의 전기적 특성을 향상시킬 수 있다. 또한 상기의 방법을 통해 전기적 특성을 향상시킨 그래핀 소자는 현저하게 감소된 면저항으로 인하여 투명전극의 재료로 활용할 수 있는 효과가 있다.

대표도 - 도1b



특허청구의 범위

청구항 1

기관 상에 그래핀층을 형성하는 단계;

상기 그래핀층 상에 강유전체막을 형성하는 단계;

상기 강유전체막을 열처리하는 단계;

상기 열처리된 강유전체막에 전극을 형성하는 단계; 및

상기 전극을 통해 상기 강유전체막에 전압을 인가하여, 상기 강유전체막 하부에 형성된 그래핀층에 필드를 걸어 줌으로써, 상기 그래핀층의 면저항을 감소시키는 단계를 포함하는 그래핀 소자의 전기적 특성을 향상시키는 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 강유전체막은 강유전 물질을 스핀 코팅법, 롤투롤 코팅법 및 스크린 프린팅법 중에서 선택되는 어느 하나로 형성하는 것을 특징으로 하는 그래핀 소자의 전기적 특성을 향상시키는 방법.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 강유전 물질은 P(VDF-TrFE), PVDF, poly PZT 및 PZT로부터 선택되는 적어도 어느 하나인 것을 특징으로 하는 그래핀 소자의 전기적 특성을 향상시키는 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 강유전체막에 인가되는 전압은 100V 내지 200V인 것을 특징으로 하는 그래핀 소자의 전기적 특성을 향상시키는 방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 열처리의 수행 온도는 130℃ 내지 140℃인 것을 특징으로 하는 그래핀 소자의 전기적 특성을 향상시키는 방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 기관은 가요성 투명기관인 것을 특징으로 하는 그래핀 소자의 전기적 특성을 향상시키는 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 그래핀 소자의 전기적 특성을 향상시키는 방법 및 이에 의해 전기적 특성이 향상된 그래핀 소자에 관한 것으로, 보다 상세하게는 그래핀 소자의 그래핀층 상에 강유전체막을 형성하고 일정 전압을 인가함으로써, 그래핀 소자의 전기적 특성을 향상시키는 방법 및 이에 의해 전기적 특성이 향상된 그래핀 소자에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 그래핀은 전기적, 기계적, 화학적인 특성이 매우 안정적이고 뛰어난 뿐 아니라 우수한 전도성을 가지는 물질로

서, 2004년 흑연으로부터 그래핀을 분리하는 방법이 개발되면서 그에 관한 많은 연구가 진행되어 오고 있다.

- [0003] 종래 그래핀은 대한민국 공개특허 제10-2010-0136576호에 개시된 바와 같이 주로 흑연을 기계적으로 분쇄하여 용액 상에 분산시킨 후, 자기조립 현상을 이용하여 대량으로 합성되었다.
- [0004] 그러나, 상기의 방법은 비교적 저렴한 비용으로 합성할 수 있다는 장점은 있으나, 마이크로 미터(μm) 크기의 미세한 그래핀 조각들 사이의 층간 저항으로 인하여 실용적인 수준의 면저항 특성을 보여주지 못하였다.
- [0005] 한편, 최근 디스플레이 및 반도체 분야의 평판 디스플레이, 터치스크린, 태양전지 등의 수요가 급격히 증가함에 따라, 이에 사용되는 대표적인 투명전극인 ITO(Indium Tin Oxide)의 수요도 급증하고 있다. 그러나, 인듐의 고가로 단가가 상승하여 대체물질의 시급한 개발이 요구되고 있다.
- [0006] 상기의 문제점에 대한 대안으로 신축성, 유연성이 뛰어나 용이하게 파손되지 않고, 최대 90%의 광학적 투명도를 가지는 그래핀을 투명 전극으로 활용하는 연구가 진행되고 있다.
- [0007] 그러나 ITO가 $10\Omega / \square$ 보다 작은 면저항을 가지는 반면, 그래핀은 약 $40 \Omega / \square$ 의 면저항을 가지는 것으로 측정됨에 따라 이에 대한 품질 개선이 여전히 필요한 실정이다.
- [0008] 한편, 강유전체(ferroelectrics)는 외부의 전기장이 없어도 자발 분극(Ps)을 가지는 재료로서, 외부 전기장에 의하여 분극의 방향이 바뀌는 스위칭 특성을 가지며, 상기의 특성으로 인하여 많은 분야에 응용되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0009] 이에 본 발명의 제 1 목적은 그래핀층을 가지는 그래핀 소자에 강유전체막을 형성하고, 일정 전압을 인가하여 강유전체가 가지는 분극의 스위칭 현상을 이용함으로써 그래핀 소자의 면저항을 효과적으로 감소시킬 수 있는 그래핀 소자의 전기적 특성을 향상시키는 방법을 제공하는 데 있다.
- [0010] 또한 본 발명의 제 2 목적은 강유전체막을 포함하는 그래핀 소자에 일정 전압을 인가함으로써 전기적 특성이 향상되어 우수한 전기 전도성을 가지는 투명전극으로 활용할 수 있는 그래핀 소자를 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

- [0011] 상기의 제 1 목적을 달성하기 위한 본 발명은, 그래핀층을 가지는 기판 상에 강유전체막을 형성하여 그래핀 소자를 제작하는 단계 및 상기 그래핀 소자에 일정 전압을 인가하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0012] 또한 상기의 제 2 목적을 달성하기 위한 본 발명은, 기판 상에 형성된 그래핀층 및 상기 그래핀층 상에 형성된 강유전체막을 포함하여 구성되는 그래핀 소자에 있어서, 상기 그래핀 소자에 일정 전압을 인가하여 전기적 특성이 향상된 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

- [0013] 본 발명에 의한 그래핀 소자의 전기적 특성을 향상시키는 방법은 그래핀층을 가지는 기판 상에 강유전체막을 형성하고 일정 전압을 인가함으로써 면저항이 순수그래핀의 약 5% 이내로 감소하는 효과가 있다.
- [0014] 또한, 이에 의해 전기적 특성이 향상된 그래핀 소자는 개선된 면저항으로 인해 투명전극으로 활용할 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

- [0015] 도 1a 는 전압 인가 전, 강유전체막의 상태를 도시하는 도면이다.
 도 1b는 전압을 인가한 후 강유전체막의 분자 내 상태를 도시하는 도면이다.
 도 1c 는 강유전체막에 전압을 인가하였을 때, 분자내 쌍극자가 특정한 한쪽 방향으로 정렬된 형태를 나타내는 도면이다.
 도 2a 는 외부 전기장에 대한 강유전체막의 분극값의 변화를 나타내는 히스테리시스(hysteresis) 곡선이다.
 도 2b 는 인가된 전압의 세기에 대한 그래핀 소자의 면저항값의 변화를 나타내는 그래프이다.

도 3 은 다양한 강유전체 물질에 따른 그래핀 소자의 면저항 감소폭을 계산하여 도식화한 그래프이다.

도 4 는 그래핀 소자의 표면에 다양한 화학적 물질을 도핑하였을 때, 그래핀 소자의 면저항 감소율을 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0016] 본 발명은 다양한 변형을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 본문에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 본 발명을 특정한 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 각 도면을 설명하면서 유사한 참조부호를 유사한 구성요소에 대해 사용하였다.
- [0017] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.
- [0018] 이하, 첨부한 도면들을 참조하여, 본 발명의 바람직한 실시예를 보다 상세하게 설명하고자 한다.
- [0019] 먼저, 그래핀층을 가지는 기판 상에 강유전체막을 형성하여 그래핀 소자를 제작하는 단계에 대하여 설명하기로 한다.
- [0020] 기판 상에 그래핀층을 형성한다. 상기 그래핀층을 형성하는 방법은 공지된 다양한 기술들을 통하여 달성될 수 있으므로 이에 관한 설명을 생략하기로 한다. 상기 형성된 그래핀층은 단일층 또는 다중층일 수 있다. 또한 투명전극으로의 활용을 위하여 기판은 예컨대, 고분자 물질을 이용한 가요성 투명기판이 사용될 수 있다. 즉, 투명하고 유연성이 있는 고분자 물질이라면 가요성 투명기판으로 사용될 수 있으므로, PDMS(polydimethylsiloxane), PET(polyethylene terephthalate), PVDF(polyvinylidene fluoride) 등의 물질도 가능하다. 상기의 PDMS가 가요성 투명기판으로 사용되는 경우, 높은 접착력을 가지므로, 그래핀층에 용이하게 접착할 수 있다.
- [0021] 이후, 상기 그래핀층이 형성된 기판에 강유전 물질을 이용하여 강유전체막을 형성한다.
- [0022] 상기 강유전체막을 형성하기 위한 강유전 물질은 예컨대, 공중합체인 P(VDF-TrFE) 고분자 이외에도 폴리비닐리덴 플루오라이드-트라이플루오로에틸렌(이하, P(VDF-TrFE)), 폴리플루오린화비닐리덴(PVDF), PZT(Pb(Zr,Ti)O₃), poly PZT(Pb(Zr,Ti)O₃) 등이 사용될 수 있다. 그러나 이에 한정되는 것은 아니며 강유전 특성을 가지는 물질이면 어떤 것이든 사용가능하다.
- [0023] 상기 강유전체막은 스펀코팅법, 롤투롤 코팅법 및 스크린 프린팅법 중 하나를 이용하여 형성할 수 있다.
- [0024] 먼저, 스펀 코터를 이용하여 강유전 물질을 얇은 박막으로 균일하게 코팅할 수 있다. 그 후 열처리 단계를 거치는데 상기의 열처리 온도는 내부 전기장을 최대로 할 수 있는 130℃ 내지 140℃인 것이 바람직하다. 상기의 열처리를 통하여 강유전체막 내에 있는 비정질 상(non-ferro phase)이 적어지고, 한쪽 방향으로 정렬하는 방향성을 좋게 할 수 있다. 스펀 코팅법은 간단한 장치로 공정 진행이 가능하고 막 두께의 균일도를 조절할 수 있으며, 미세구조의 제어가 용이한 장점을 가진다.
- [0025] 또한, 상기 강유전체막은 롤투롤 코팅법을 이용하여 형성할 수 있다. 롤투롤 코팅법을 이용하기 위하여 지지체 역할을 하는 기판은 유연성을 가져야 하므로, 가요성 투명기판을 사용하는 경우 상기 롤투롤 코팅법이 활용될 수 있다.
- [0026] 또한, 원하는 크기로의 제작과 제조 원가의 절감 등 그래핀 소자의 산업적 응용 측면을 고려하여 강유전체막은 스크린 프린팅법을 이용하여 형성될 수 있다.
- [0027] 스크린 프린팅법은 옷감 위에 임의의 도안을 컬러로 인쇄하는데 주로 사용되던 전통적 인쇄법 중의 하나이다. 상기 스크린 프린팅법은 나일론 또는 스테인리스 스틸 등으로 짜여진 망사 구조를 가지는 스크린을 기판 상에 놓고 잉크를 부은 후, 스퀴지 또는 고무롤러로 스크린 내면을 가압하면서 움직여 잉크가 스크린을 통과하여 기판 상에 원하는 부분에 코팅이 되도록 하는 기술이다.

- [0028] 상기 사용되는 잉크의 조성과 점도를 조절함으로써 효율적으로 강유전체막을 형성할 수 있다. 상기 기술은 기관의 크기에 제약이 없고, 공정이 간편하며, 생산단가가 저렴한 이점을 갖는다.
- [0029] 이후, 상기 형성된 강유전체막 상에 전극을 형성한다. 전극은 강유전체의 소결 온도에서 휘발되지 않고 그 특성을 유지할 수 있으면 어떤 것이든 가능하다. 일례로, Ag 전극 등이 사용될 수 있으며, 일반적인 리소그래피 공정과 열증발 증착법으로 형성될 수 있다.
- [0030] 상기의 단계들을 거쳐 제작된 그래핀 소자의 전기적 특성을 향상시키기 위하여 전압을 인가한다.
- [0031] 도 1a 는 전압 인가 전, 강유전체막의 상태를 도시하는 도면이다.
- [0032] 도 1a 를 참조하면, 강유전 물질은 분자 내 쌍극자의 결정성으로 인하여 내부 전기장을 형성하므로, 내부 전기장을 최대로 하기 위하여 그래핀층 상에 강유전체막을 형성할 때 코팅 후 온도를 130℃ 내지 140℃로 하여 열처리 공정을 수행한다.
- [0033] 상기 열처리 공정을 수행하면, 강유전체막의 양단부(20a, 20b), 즉 상기 강유전체막의 약 80%는 정렬된 상(ferro phase)의 형태를 보이며, 약 20% 정도만이 극성을 띠지 않는 비정질 상(non-ferro phase)으로 남아 있게 된다. 따라서 상기 열처리 공정 후, 전압을 인가하기 전의 강유전체막의 중앙부(10)는 극성을 띠지 않는 비정질 상(non-ferro phase)을 구비하고 있다.
- [0034] 도 1b는 전압을 인가한 후 강유전체막의 분자 내 상태를 도시하는 도면이다.
- [0035] 도 1c 는 강유전체막에 전압을 인가하였을 때, 분자내 쌍극자가 특정한 한쪽 방향으로 정렬된 형태를 나타내는 도면이다.
- [0036] 도 1b 및 도 1c를 참조하면, 상기의 비정질 상을 정렬시키기 위하여 강유전체막을 포함하는 그래핀 소자에 전압을 인가한다. 상기와 같이, 일정 전압을 인가하면 상기의 강유전체막의 중앙부(10)에 존재하는 상기 비정질 상이 분자 내 쌍극자의 회전으로 인하여 한쪽 방향으로 정렬되며, 이는 그래핀 소자에 강한 필드(field)를 걸어주어 그래핀층이 도핑되는 효과를 나타낸다.
- [0037] 따라서, 그래핀 소자가 특정 물질로 도핑된 것과 같은 효과가 나타나게 되어 면저항이 감소된다.
- [0038] 한편, 도 2a 는 외부 전기장에 대한 강유전체막의 분극값의 변화를 나타내는 히스테리시스(hysteresis) 곡선이다.
- [0039] 도 2b 는 인가된 전압의 세기에 대한 그래핀 소자의 면저항값의 변화를 나타내는 그래프이다.
- [0040] 상기 도 2a 및 도 2b를 참조하면, 70V, 100V, 150V의 전압을 강유전체막이 형성된 그래핀 소자에 인가하였을 때, 각 강유전체막의 분극화 정도를 확인할 수 있으며, 인가된 전압에 따른 그래핀 소자의 면저항값의 변화를 확인할 수 있다.
- [0041] 이를 통해 인가된 전압에 따라 분극화 정도가 달라지며, 인가되는 전압의 크기가 클수록 분극의 크기 또한 커지는 것을 알 수 있다. 이를 통하여 인가되는 외부 전압을 조절함으로써 강유전체막의 분극화 정도를 달리 하여 그래핀층이 도핑되는 정도를 제어할 수 있으며, 그에 따라 면저항의 감소폭을 달리 할 수 있다.
- [0042] 이 때, 100V 내지 200V 범위의 전압을 인가하는 경우 가장 큰 폭으로 면저항이 감소되며, 200V를 초과하는 경우에는 매우 높은 전압으로 인해 소자의 파괴가 일어날 우려가 있다.
- [0043] 도면 2b를 참조하면, 100V 내지 200V에서 그래핀 소자의 면저항값이 현저하게 감소함을 알 수 있다. 예컨대, 약 360Ω / □의 면저항을 가지는 그래핀 소자가 전압 150V를 인가한 후, 면저항값이 약 35 Ω / □ 정도가 되어 면저항이 약 10분의 1로 감소한 것을 확인할 수 있다.
- [0044] 도 3 은 다양한 강유전체 물질에 따른 그래핀 소자의 면저항 감소폭을 계산하여 도식화한 그래프이다.
- [0045] 도 3 을 참조하면, 그래프의 가로축은 각 강유전 물질이 코팅됨으로써 상기 강유전 물질에 의해 그래핀층이 도핑되는 정도를 나타낸 것이며, 세로축은 이에 따른 면저항의 변화를 나타낸 것이다.
- [0046] 이를 통하여 강유전 물질로 P(VDF-TrFE), PVDF, poly PZT(Pb(Zr,Ti)O₃), PZT(Pb(Zr,Ti)O₃)를 사용하여 그래핀층 상에 강유전체막을 형성하고 전압을 인가하였을 때 그래핀 소자의 면저항이 현저하게 감소된다는 사실을 확인할 수 있다.

[0047] 한편, 도 4 는 그래핀 소자의 표면에 다양한 화학적 물질을 도핑하였을 때, 그래핀 소자의 면저항 감소율을 도식화한 그래프이다.

[0048] 도 4 를 참조하면, 다양한 화학적 처리를 통하여 그래핀 소자의 면저항이 작게는 수 %에서 높게는 80% 정도까지 감소함을 확인할 수 있다. 그러나 본 발명에 따른 그래핀의 전기적 특성을 향상시키는 방법에 의하는 경우, 면저항의 감소폭이 최대 95%까지 나타남을 확인할 수 있다.

[0049] 상기의 방법에 의해 전기적 특성이 향상된 그래핀 소자는 개선된 면저항으로 인해 우수한 투명전극의 재료로 활용할 수 있는 효과가 있다.

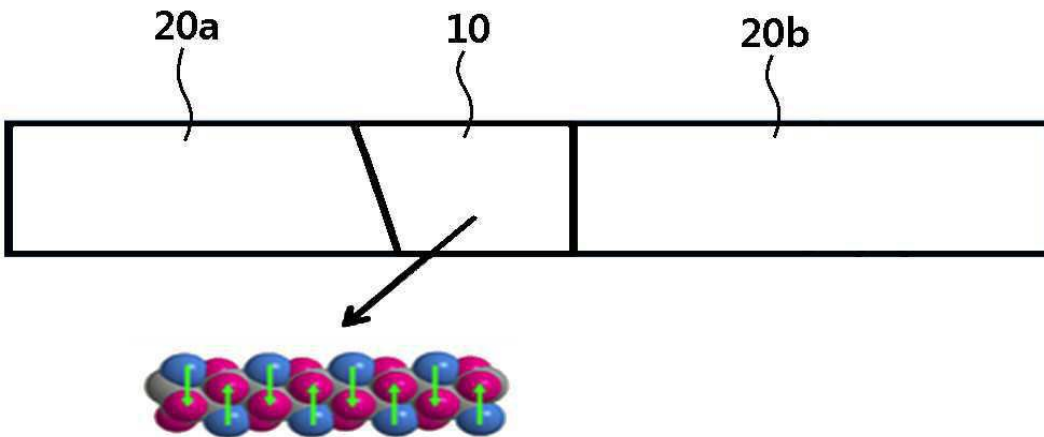
부호의 설명

[0050] 10: 중앙부

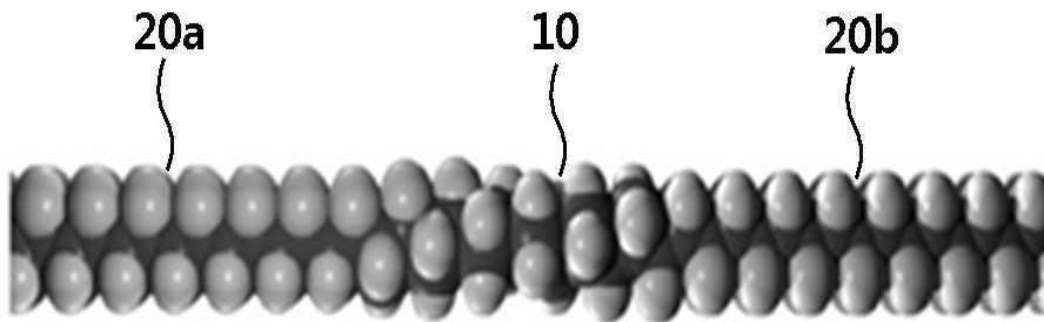
20a, 20b : 양단부

도면

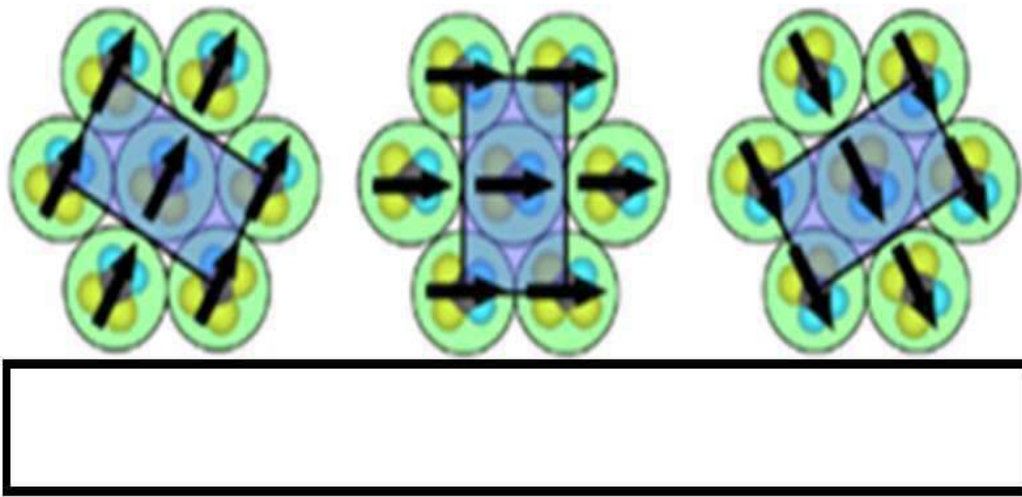
도면1a



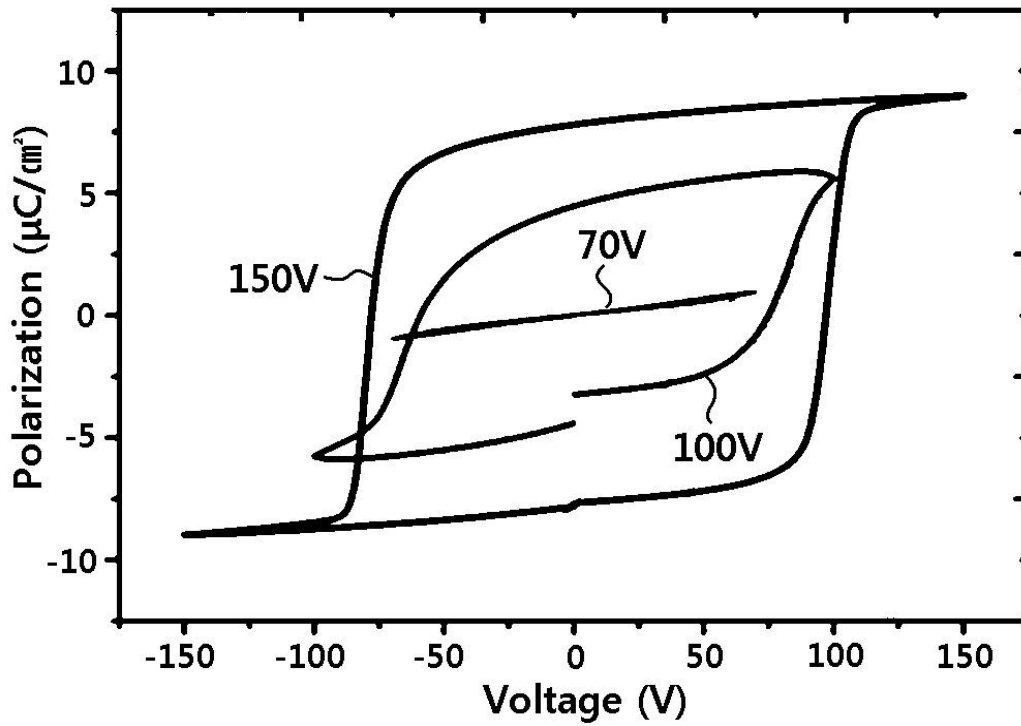
도면1b



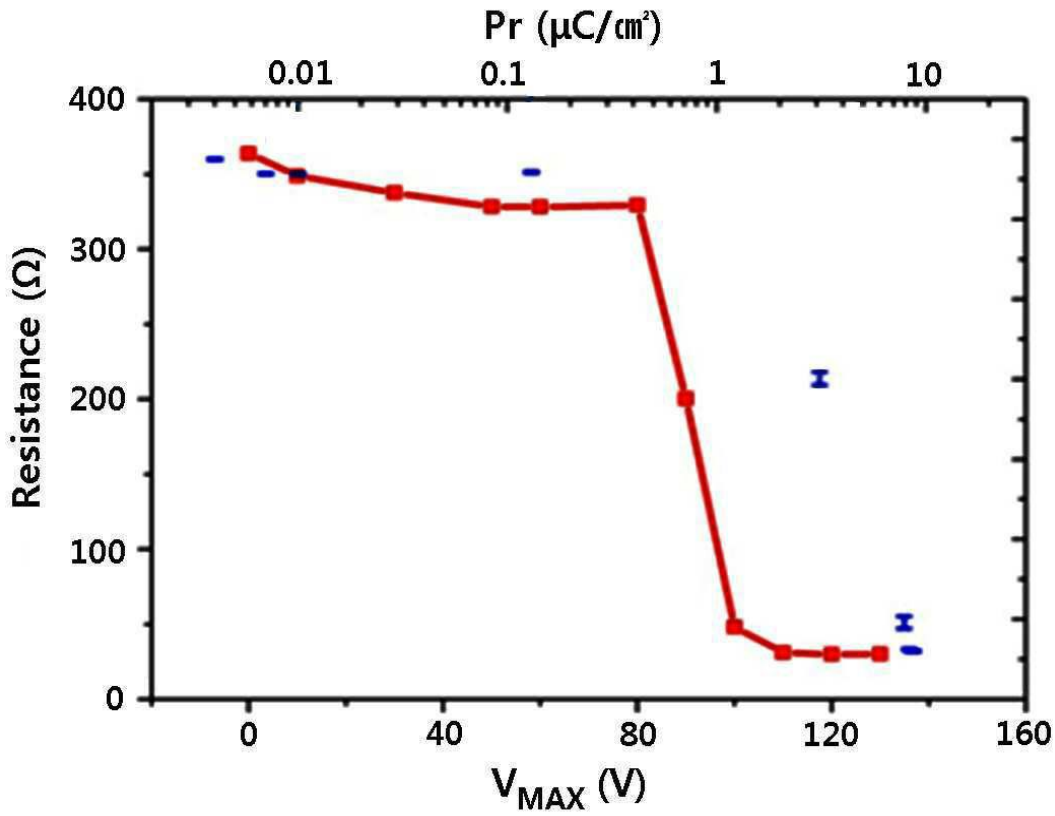
도면1c



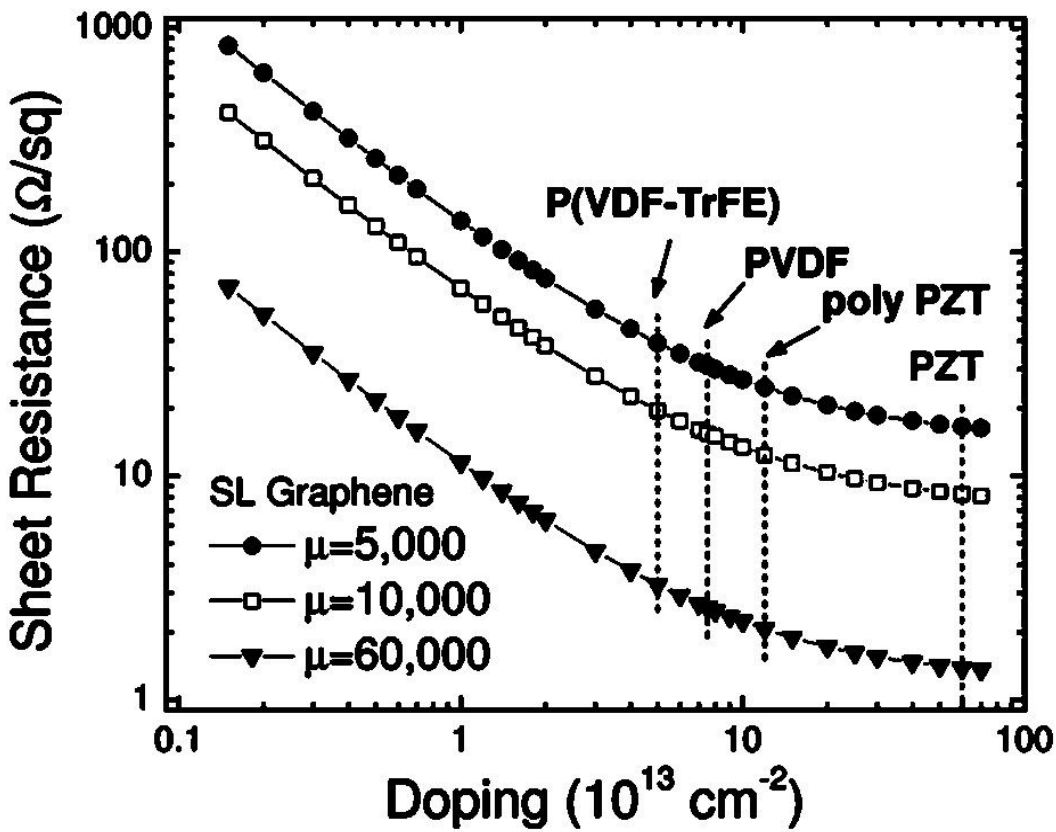
도면2a



도면2b



도면3



도면4

