



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0133469  
(43) 공개일자 2020년11월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
H01L 21/02 (2006.01) H01L 21/285 (2006.01)  
H01L 21/324 (2017.01)  
(52) CPC특허분류  
H01L 21/02271 (2013.01)  
H01L 21/02052 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2019-0058690  
(22) 출원일자 2019년05월20일  
심사청구일자 2019년05월20일

(71) 출원인  
연세대학교 산학협력단  
서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)  
(72) 발명자  
이관형  
서울특별시 서대문구 독립문로8길 54 천연뜨란채 106-1501  
이종영  
서울특별시 성동구 뚝섬로 310 한진타운아파트 103동 602호  
(74) 대리인  
김권석

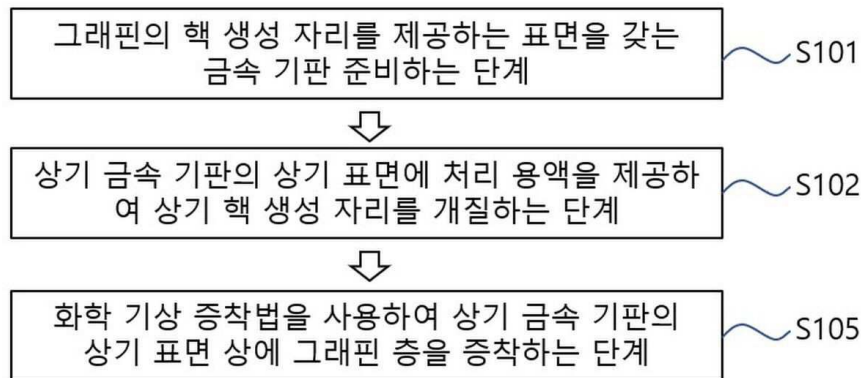
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 성장 기관의 화학적 표면 처리에 의한 그래핀 층의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 성장 기관의 화학적 표면 처리에 의한 그래핀 층의 제조 방법에 관한 것이다. 본 발명의 일 실시예에 따른 그래핀 층의 제조 방법은 그래핀의 핵생성 자리(nucleation site)를 제공하는 표면을 갖는 금속 기판을 준비하는 단계; 상기 금속 기판의 상기 표면에 유기 용매, 산성 용액 또는 이의 혼합 용액을 포함하는 처리 용액을 제공하여 상기 표면의 거칠기 제어 및 이물질 제거 중 적어도 어느 하나의 처리를 통해 상기 핵생성 자리를 개질시키는 단계; 상기 금속 기판의 상기 표면 상에 화학 기상 증착법(Chemical Vapor Deposition)에 의해 그래핀 층을 형성시키는 단계를 포함한다.

대표도 - 도1a



(52) CPC특허분류

H01L 21/02282 (2013.01)  
H01L 21/02595 (2013.01)  
H01L 21/28556 (2013.01)  
H01L 21/324 (2013.01)  
H01L 29/1606 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	20173010013340(2018111131)
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국에너지기술평가원
연구사업명	에너지기술개발사업
연구과제명	[RCMS]10% 효율을 갖는 2인치 웨이퍼 스케일 2D 나노소재 적층형 태양전지 기술 개발(2/4)

기여율	1/2
과제수행기관명	서울대학교 산학협력단
연구기간	2018.07.01 ~ 2019.04.30

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2014R1A1A1004632(2016110230)
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	신진연구자지원사업
연구과제명	EZbaro_2차원 물질의 반데르발스 이중구조를 이용한 재료 특성 및 응용 디바이스 연구(3/3)

기여율	1/2
과제수행기관명	연세대학교 산학협력단
연구기간	2016.05.01 ~ 2017.04.30

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

그래핀의 핵생성 자리(nucleation site)를 제공하는 표면을 갖는 금속 기판을 준비하는 단계;

상기 금속 기판의 상기 표면에 유기 용매, 산성 용액 또는 이의 혼합 용액을 포함하는 처리 용액을 제공하여 상기 표면의 거칠기 제어 및 이물질 제거 중 적어도 어느 하나의 처리를 통해 상기 핵생성 자리를 개질시키는 단계; 및

상기 금속 기판의 상기 표면 상에 화학 기상 증착법(Chemical Vapor Deposition)에 의해 그래핀 층을 형성시키는 단계를 포함하는 그래핀 층의 제조 방법.

#### 청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 유기 용매는 메탄올, 에탄올, 이소프로필 알코올, 아세톤 또는 이들 중 2 이상의 혼합물을 포함하는 그래핀 층의 제조 방법.

#### 청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 산성 용매는 질산 용액, 황산 용액 또는 이들의 혼합물인 그래핀 층의 제조 방법.

#### 청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 처리 용액은, 침지법(dip coating), 스핀 코팅(spin coating), 스프레이 코팅(spray coating), 플로우 코팅(flow coating), 롤러 코팅(roller coating) 또는 페인트 브러싱(paint brushing) 중에서 선택된 적어도 하나의 방법에 의해 상기 표면에 제공되는 그래핀 층의 제조 방법.

#### 청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 핵생성 자리를 개질시키는 단계 이후에 상기 표면 상의 상기 처리 용액 또는 잔류 부산물을 제거하는 단계를 더 포함하는 그래핀 층의 제조 방법.

#### 청구항 6

제 1 항 및 제 2 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 개질된 핵생성 자리를 갖는 상기 표면의 평균 거칠기(Ra)는 29 nm 내지 54 nm인 그래핀 층의 제조 방법.

#### 청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 금속 기판은 니켈(Ni), 코발트(Co), 철(Fe), 백금(Pt), 금(Au), 알루미늄(Al), 크롬(Cr), 구리(Cu), 마그네슘(Mg), 망간(Mn), 로듐(Rh), 규소(Si), 탄탈럼(Ta), 티타늄(Ti), 텅스텐(W), 우라늄(U), 바나듐(V) 및 지르코늄(Zr)로 구성된 군으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상의 합금 또는 혼합물을 포함하는 그래핀 층의 제조 방법.

#### 청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 금속 기판은 다결정(polycrystalline) 금속 박막인 그래핀 층의 제조 방법.

#### 청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 표면 상에 잔류하는 상기 황산 용액 및 상기 질산 용액을 제거한 뒤, 상기 표면을 건조시키는 단계를 더 포함하는 그래핀 층의 제조 방법.

#### 청구항 10

제 1 항에 있어서,

상기 그래핀 층을 형성시키는 단계 이전에, 상기 금속 기판의 상기 표면을 열처리하여 상기 표면을 평탄화하는 단계를 더 포함하는 그래핀 층의 제조 방법.

#### 청구항 11

제 10 항에 있어서,

상기 표면의 상기 열처리는 800 °C 내지 1,200 °C의 범위 내에서 수행되는 그래핀 층의 제조 방법.

#### 청구항 12

제 11 항에 있어서,

상기 표면을 열처리하는 단계는 상기 표면의 결정립을 조대화하는 단계를 더 포함하며, 조대화된 상기 표면의 결정립의 평균 직경은 55 μm 내지 100 μm인, 그래핀 층의 제조 방법.

#### 청구항 13

제 1 항에 있어서,

상기 그래핀 층의 라만 분광법 측정에 따른  $I_{2D}/I_G$  값은 1.5 이상이고,  $I_D/I_G$  값은 0.1 이하인 그래핀 층의 제조 방법.

### 발명의 설명

#### 기술 분야

[0001] 본 발명은 나노 구조의 제조 기술에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는, 성장 기판의 화학적 표면 처리에 의한 그래핀 층의 제조 방법에 관한 것이다.

#### 배경 기술

[0002] 최근 2차원 물질에 대한 특성 연구가 활발히 진행되고 있다. 특히 탄소로만 이루어진 그래핀(graphene)은 탄소 원자들이 각각  $sp^2$  결합으로 연결된 원자 하나 두께의 2차원 구조를 가지며, 벤젠 형태의 육각형 탄소 고리가 벌집 모양의 결정 구조를 이룬다. 상기 그래핀은 가시광선에 대해 높은 투과율을 나타낼 뿐만 아니라, 우수한 기계적 물성과 전도성을 가져 투명 전극 소재, 반도체 소자, 분리막 또는 각종 센서용 소재로 각광받고 있다.

[0003] 핵을 중심으로 성장된 그래핀의 결정립과 결정립이 만나게 되면서 결정립 계면(grain boundary)이 형성된다. 각각의 결정립은 서로 배열이 일치하지 않으므로 결정립 계면은 결함으로서 작용할 수 있다. 또한, 결정립 계면은 전하 수송 특성을 저하시키는 요인이다. 따라서 그래핀 특유의 기계적 성질 및 전기적 도전성은 그래핀의 결정립 계면이 많을수록 감소된다. 따라서, 상기 그래핀의 기계적 성질이나 전기적 도전성을 최대화하여 다양한 응용이 가능하도록 하기 위해서는, 대면적 단결정 그래핀이 필요하다. 상기 대면적 단결정 그래핀의 제조를 위해서는 대면적 성장 기술이 필수적이다. 특히, 촉매 금속을 기판으로 한 화학 기상 증착법(Chemical Vapor Deposition, CVD)은 저렴한 가격에 균일한 2차원 물질을 만들 수 있어 대면적 성장을 위한 핵심 기술이다.

[0004] 화학 기상 증착법에 의한 그래핀 성장 동안 불필요한 핵생성 자리가 생기는 경우, 상기 핵생성 자리에서 생성된

핵을 중심으로 다수의 그래핀 결정립이 형성되고 결정립 경계들 사이의 상호 작용에 의해 단결정 그래핀의 대면적 성장이 어려울 수 있다.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0005] 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는, 그래핀이 형성되는 기관의 개질을 통해 대면적 단결정 그래핀 층을 제조할 수 있는 그래핀 층의 제조 방법을 제공하는 것이다.

### 과제의 해결 수단

[0006] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 그래핀의 핵생성 자리(nucleation site)를 제공하는 표면을 갖는 금속 기관을 준비하는 단계; 상기 금속 기관의 상기 표면에 유기 용매, 산성 용액 또는 이의 혼합 용액을 포함하는 처리 용액을 제공하여 상기 표면의 거칠기 제어 및 이물질 제거 중 적어도 어느 하나의 처리를 통해 상기 핵생성 자리를 개질시키는 단계; 및 상기 금속 기관의 상기 표면 상에 화학 기상 증착법(Chemical Vapor Deposition)에 의해 그래핀 층을 형성시키는 단계를 포함하는 그래핀 층의 제조 방법이 제공될 수 있다. 일 실시예에 따르면, 상기 유기 용매는 메탄올, 에탄올, 이소프로필 알코올, 아세톤 또는 이들 중 2 이상의 혼합물을 포함할 수 있다. 상기 산성 용액은 질산 용액, 황산 용액 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 상기 처리 용액은, 침지법(dip coating), 스핀 코팅(spin coating), 스프레이 코팅(spray coating), 플로우 코팅(flow coating), 롤러 코팅(roller coating) 또는 페인트 브러싱(paint brushing) 중에서 선택된 적어도 하나의 방법에 의해 상기 표면에 제공될 수 있다. 상기 그래핀 층의 제조방법은 상기 핵생성 자리를 개질시키는 단계 이후에 상기 표면 상의 상기 처리 용액 또는 잔류 부산물을 제거하는 단계를 더 포함할 수 있다. 상기 개질된 핵생성 자리를 갖는 상기 표면의 평균 거칠기(Ra)는 29 nm 내지 54 nm일 수 있다. 상기 금속 기관은 니켈(Ni), 코발트(Co), 철(Fe), 백금(Pt), 금(Au), 알루미늄(Al), 크롬(Cr), 구리(Cu), 마그네슘(Mg), 망간(Mn), 로듐(Rh), 규소(Si), 탄탈럼(Ta), 티타늄(Ti), 텅스텐(W), 우라늄(U), 바나듐(V) 및 지르코늄(Zr)로 구성된 군으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상의 합금 또는 혼합물을 포함할 수 있다. 상기 금속 기관은 다결정(polycrystalline) 금속 박막일 수 있다. 상기 표면 상에 잔류하는 상기 황산 용액 및 상기 질산 용액을 제거한 뒤, 상기 표면을 건조시키는 단계를 더 포함할 수 있다. 상기 그래핀 층의 제조 방법은 상기 그래핀 층을 형성시키는 단계 이전에, 상기 금속 기관의 상기 표면을 열처리하여 상기 표면을 평탄화하는 단계를 더 포함할 수 있다. 상기 표면의 상기 열처리는 800 °C 내지 1,200 °C의 범위 내에서 수행될 수 있다. 상기 표면을 열처리하는 단계는 상기 표면의 결정립을 조대화하는 단계를 더 포함하며, 조대화된 상기 표면의 결정립의 평균 직경은 55 μm 내지 100 μm일 수 있다. 상기 그래핀 층의 라만 분광법 측정에 따른  $I_{2D}/I_G$  값은 1.5 이상이고,  $I_D/I_G$  값은 0.1 이하일 수 있다.

### 발명의 효과

[0007] 본 발명의 실시예에 따르면, 금속 기관의 상기 표면에 유기 용매, 산성 용액 또는 이의 혼합 용액을 포함하는 처리 용액을 제공하여 상기 표면의 거칠기 제어 및 세정 중 적어도 어느 하나의 처리를 통해 그래핀 성장을 위한 핵생성 자리를 제공하는 상기 금속 기관의 표면을 개질함으로써, 그래핀의 핵생성 밀도를 조절하거나 합성된 그래핀의 결정립 크기를 조절할 수 있는 그래핀 층의 제조 방법이 제공될 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

[0008] 도 1a 및 도 1b는 각각 본 발명의 다양한 실시예에 따른 그래핀 층의 제조 방법을 설명하기 위한 흐름도이다.

도 2a 내지 도 2d는 본 발명의 실시예 1 내지 실시예 3에서 얻어진 구리 기관 표면과 비교예에 따른 구리 기관 표면의 전자 현미경 사진이다.

도 3a 내지 도 3d는 각각 본 발명의 실시예 1 내지 실시예 3에서 얻어진 그래핀 층 표면과 비교예에 따른 그래핀 층 표면의 전자 현미경 사진이다.

도 4a 내지 도 4d는 각각 본 발명의 실시예 1 내지 실시예 3에서 얻어진 그래핀 층 및 비교예에 따른 그래핀 층의 라만 스펙트럼을 나타낸 도면이다.

도 5a 내지 도 5d는 각각 본 발명의 실시예 1 내지 실시예 3에서 얻어진 그래핀 층의 면저항과 비교예에 따른 그래핀 층의 면저항의 측정 결과이다.

## 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0009] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예를 상세히 설명하기로 한다.
- [0010] 본 발명의 실시예들은 당해 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 본 발명을 더욱 완전하게 설명하기 위하여 제공되는 것이며, 하기 실시예는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다. 오히려, 이들 실시예는 본 개시를 더욱 충실하고 완전하게 하고, 당업자에게 본 발명의 사상을 완전하게 전달하기 위하여 제공되는 것이다.
- [0011] 도면에서 동일 부호는 동일한 요소를 지칭한다. 또한, 본 명세서에서 사용된 바와 같이, 용어 "및/또는"은 해당 열거된 항목 중 어느 하나 및 하나 이상의 모든 조합을 포함한다.
- [0012] 본 명세서에서 사용된 용어는 실시예를 설명하기 위하여 사용되며, 본 발명의 범위를 제한하기 위한 것이 아니다. 또한, 본 명세서에서 단수로 기재되어 있다 하더라도, 문맥상 단수를 분명히 지적하는 것이 아니라면, 복수의 형태를 포함할 수 있다. 또한, 본 명세서에서 사용되는 "포함한다(comprise)" 및/또는 "포함하는(comprising)"이란 용어는 언급한 형상들, 숫자, 단계, 동작, 부재, 요소 및/또는 이들 그룹의 존재를 특정하는 것이며, 다른 형상, 숫자, 동작, 부재, 요소 및/또는 그룹들의 존재 또는 부가를 배제하는 것이 아니다.
- [0013] 본 명세서에서 기관 또는 다른 층 "상에(on)" 형성된 층에 대한 언급은 상기 기관 또는 다른 층의 바로 위에 형성된 층을 지칭하거나, 상기 기관 또는 다른 층 상에 형성된 중간 층 또는 중간 층들 상에 형성된 층을 지칭할 수도 있다. 또한, 당해 기술 분야에서 숙련된 자들에게 있어서, 다른 형상에 "인접하여(adjacent)" 배치된 구조 또는 형상은 상기 인접하는 형상에 중첩되거나 하부에 배치되는 부분을 가질 수도 있다.
- [0014] 본 명세서에서, "아래로(below)", "위로(above)", "상부의(upper)", "하부의(lower)", "수평의(horizontal)" 또는 "수직의(vertical)"와 같은 상대적 용어들은, 도면들 상에 도시된 바와 같이, 일 구성 부재, 층 또는 영역들이 다른 구성 부재, 층 또는 영역과 갖는 관계를 기술하기 위하여 사용될 수 있다. 이들 용어들은 도면들에 표시된 방향뿐만 아니라 소자의 다른 방향들도 포괄하는 것임을 이해하여야 한다. 또한, 본 명세서에서, 사용되는 "이차원 물질"은 여러 개의 원자 배열이 한 층을 이루고 이 층들이 적어도 하나 이상의 층으로 배열돼 있는 이차원 구조의 모든 물질을 지칭한다.
- [0015] 이하에서, 본 발명의 실시예들은 본 발명의 이상적인 실시예들(및 중간 구조들)을 개략적으로 도시하는 단면도들을 참조하여 설명될 것이다. 이들 도면들에 있어서, 예를 들면, 부재들의 크기와 형상은 설명의 편의와 명확성을 위하여 과장될 수 있으며, 실제 구현시, 도시된 형상의 변형들이 예상될 수 있다. 따라서, 본 발명의 실시예는 본 명세서에 도시된 영역의 특정 형상에 제한된 것으로 해석되어서는 아니 된다. 또한, 도면의 부재들의 참조 부호는 도면 전체에 걸쳐 동일한 부재를 지칭한다.
- [0016] 본 명세서에서 '그래핀'은 단층 그래핀 뿐만 아니라, 적은 수의 단층 그래핀들(few monolayers)이 적층된 것을 지칭할 수 있다. 일 예로, 상기 적은 수는 6 이하일 수 있다.
- [0017] 도 1a 및 도 1b는 각각 본 발명의 다양한 실시예에 따른 그래핀 층의 제조 방법을 설명하기 위한 흐름도이다.
- [0018] 도 1a 및 도 1b를 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 그래핀 층의 제조를 위하여, 그래핀의 핵생성 자리(nucleation site)를 제공하는 표면을 갖는 금속 기관이 준비될 수 있다(S101). 상기 금속 기관은 표면이 개질되지 않은 것일 수 있으며, 개질되지 않은 표면이란 높은 표면 거칠기 또는 불순물의 존재때문에 높은 표면에너지를 가지는 표면 영역을 가지는 표면을 말한다. 상기 금속 기관의 재질은 촉매 금속으로서, 표면에 탄소를 용이하게 흡착할 수 있는 물질임이 바람직하다. 일 실시예에서, 상기 금속 기관은 니켈(Ni), 코발트(Co), 철(Fe), 백금(Pt), 금(Au), 알루미늄(Al), 크롬(Cr), 구리(Cu), 마그네슘(Mg), 망간(Mn), 로듐(Rh), 규소(Si), 탄탈럼(Ta), 티타늄(Ti), 텅스텐(W), 우라늄(U), 바나듐(V) 및 지르코늄(Zr)로 구성된 군으로부터 선택되는 1종 또는 선택되는 1종 또는 2종 이상의 합금 또는 혼합물을 포함할 수 있다. 상기 금속 기관은 금속 판재 또는 다결정성 금속 박막일 수 있다.
- [0019] 그래핀 층은 메탄 분해 반응( $\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$ )으로 생성된 탄소 원자가 상기 금속 기관의 표면 상에 흡착된 뒤 탄소 간 재결합하면서 그래핀이 생성 및 성장하면서 형성될 수 있다. 상기 금속 기관은 상기 그래핀의 성장을 위한 반응의 촉매 역할을 한다. 상기 금속 기관에서 표면 에너지가 높은 영역일수록 상기 그래핀이 성장하기 위한 핵이 생성될 확률이 크다. 상기 핵이 생성되는 영역인 핵생성 자리(nucleation site)를 중심으로 그래핀 결정이 빠르게 성장하고, 상기 핵생성 자리가 많을수록 그래핀 층은 각각의 핵을 중심으로 한 더 작은 결정립



(grain)을 갖고, 다결정(polycrystalline) 그래핀 층이 될 수 있다. 반대로 금속 기판의 표면이 갖는 표면 에너지가 낮다면, 상기 핵생성 자리가 감소되고 더 큰 결정립을 갖는 대면적 단결정 그래핀 층이 생성된다.

- [0020] 상기 금속 기판의 표면이 갖는 표면 에너지의 제어를 위하여, 금속 기판의 상기 표면에 처리 용액을 제공하여 상기 표면 특성이 개질될 수 있다(S102). 상기 처리 용액은, 유기 용매, 산성 용액 또는 이들의 혼합 용액을 포함할 수 있다. 일 실시예에서, 상기 산성 용액은 질산 용액, 황산 용액 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.
- [0021] 상기 유기 용매는 친수성 유기물 및 소수성 유기물과 모두 결합할 수 있어 양자를 모두 용해할 수 있는, 극성을 가진 것으로 선택함이 바람직하다. 발명의 일 실시예에서, 상기 유기 용매는 메탄올, 에탄올, 이소프로필(isopropyl) 알코올, 아세톤 또는 이들 중 2 이상의 혼합물을 포함할 수 있다.
- [0022] 상기 처리 용액은, 상기 기판에 침지법(dip coating), 스핀 코팅(spin coating), 스프레이 코팅(spray coating), 플로우 코팅(flow coating), 롤러 코팅(roller coating) 및 페인트 브러싱(paint brushing) 중에서 선택된 적어도 하나의 방법에 의해 상기 표면에 제공될 수 있다.
- [0023] 상기 처리 용액을 상기 금속 기판의 표면에 제공함으로써, 상기 표면의 거칠기가 제어되거나 이물질 제거가 수행될 수 있다. 상기 산성 용액을 사용할 경우, 산염기 반응에 의해 금속 원자가 금속 양이온이 되어 상기 산성 용액에 용해된다. 이 때, 상기 금속 기판의 상기 표면에 요철이 있는 경우, 요부의 저부보다 철부의 상부의 용해 속도가 더 크기 때문에, 금속 원자가 철부의 상부에서 더 빨리 제거되어 산염기 반응이 진행될수록 상기 금속 기판의 상기 표면의 단차가 감소될 수 있다. 따라서 산성 용액을 처리하는 시간을 조절함으로써 상기 표면의 거칠기가 용이하게 제어될 수 있다. 일 실시예에서는, 상기 처리 용액에 의해 상기 거칠기의 제어와 함께 이물질의 제거가 동시에 일어날 수도 있다.
- [0024] 선택적으로는, 상기 금속 기판의 표면이 상기 처리 용액에 의해 개질된 뒤, 그래핀 층의 형성 전에 상기 표면 상의 상기 처리 용액 또는 잔류 부산물의 세정이 더 수행될 수 있다(S103). 상기 처리 용액 또는 상기 잔류 부산물 제거를 위해 고압 가스 또는 고압 액체 분사, 초음파, 레이저 충격과 또는 CO<sub>2</sub> snow 중 적어도 하나의 방법이 사용될 수 있다. 고압의 기체/액체 분사 방법이나 초음파 방법은 비용이 저렴하고 이물질 제거에 걸리는 시간이 짧으므로 대상물의 전체 표면을 세척하기 위해 사용될 수 있다. 반면 레이저 충격과나 CO<sub>2</sub> snow는 비용이 높고 시간이 오래 걸리나 세정도가 높아 주로 국소적인 이물질 제거에 사용될 수 있다. 상기 고압 가스 분사에 사용되는 가스 물질은 불활성 기체인 아르곤(Ar)일 수 있다. 고압 가스 처리 전, 산성 용액을 포함하는 처리 용액이 상기 표면에 처리된 뒤, 증류수로 더 세정될 수 있다(S103\_1). 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 표면 상의 상기 처리 용액 또는 잔류 부산물을 제거한 뒤 상기 표면을 건조시킬 수 있다.
- [0025] 상기 금속 기판의 상기 표면의 평탄도를 증가시키기 위하여 상기 금속 기판의 상기 표면이 열처리될 수 있다(S104). 상기 열처리는 상기 금속 기판의 상기 표면의 개질 및 세정에 반드시 후행되어야 하는 것은 아니며 상기 금속 기판의 상기 표면의 개질 또는 세정과 동시에 수행되거나 상기 금속 기판의 상기 표면의 개질 또는 세정보다 선행될 수 있다. 상기 금속 기판의 상기 표면이 열처리됨으로써 상기 표면의 결정립이 조대화될 수 있다. 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 금속 기판의 상기 표면의 결정립이 갖는 평균 직경은 55 μm 내지 100 μm일 수 있다.
- [0026] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 열처리 시 발생한 열로 인해, 후술할 그래핀 증착 시까지 이용되는 연속적인 고온 조건이 형성될 수 있다. 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 금속 기판의 상기 표면의 열처리는 800 °C 내지 1,200 °C의 범위 내에서 수행될 수 있다.
- [0027] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 개질된 핵생성 자리를 갖는 상기 금속 기판의 상기 표면의 평균 거칠기(Ra)는 29 nm 내지 54 nm의 범위일 수 있다. 다른 실시예에 따르면, 상기 그래핀 층의 라만 분광법 측정에 따른 I<sub>2D</sub>/I<sub>G</sub> 값은 1.5 이상이고, I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> 값은 0.1 이하일 수 있다. 상기 그래핀 층의 라만 분광법 측정 값에 대하여는 후술할 것이다. 다만 이러한 실시예는 예시적이며, 이에 의해 본 발명이 제한되는 것은 아니다.
- [0028] 상기 금속 기판의 상기 표면이 개질된 뒤, 화학 기상 증착법(Chemical Vapor Deposition)을 사용하여 상기 금속 기판의 상기 표면 상에 그래핀 층이 증착될 수 있다(S105). 화학 기상 증착법은 AP(Atmospheric Pressure)CVD, LP(Low Pressure)CVD, PE(Plasma Enhanced) CVD, P(Photon)CVD, Laser CVD 중에서 하나 이상의 방법으로, 메탄 분해 반응(CH<sub>4</sub> → C+2H<sub>2</sub>)으로 생성된 탄소 원자를 금속 기판의 표면 상에 흡착시킨 뒤 탄소간 재결합을 유도하여 그래핀을 생성 및 성장시킨다.
- [0029] 상기 화학 기상 증착이 수행되는 반응기는 수직형, 수평형, 배럴형, 회전형, 연속형, 단합형 중 하나일 수

있다. 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 화학 기상 증착은 롤투롤(roll to roll) 방식으로 수행될 수 있다. 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 화학 기상 증착은 800℃에서 1200℃의 범위 내에서 수행될 수 있다. 일 실시예에 따르면, 상기 화학 기상 증착은 5분 내지 5시간의 범위 내에서 수행될 수 있다.

[0030] 이하, 본 발명의 그래핀 층의 제조 방법에 대하여 바람직한 실시예에 관하여 상세히 설명한다. 다만, 이러한 실시예는 예시적이며, 이에 의해 본 발명이 제한되는 것은 아니다.

[0031] [실시예 1]

[0032] 그래핀 성장을 위한 금속 기판으로서, 구리 잉곳(copper ingot)을 압연하여 250 μm 두께를 갖는 구리 기판이 준비되었다.

[0033] 처리 용액으로서, 유기 용매인 아세톤(acetone)과 이소프로필 알코올 (isopropyl alcohol, IPA)을 사용하였다. 상기 구리 기판을 상기 아세톤에서 10분 간 초음파 세척한 후, 상기 이소프로필 알코올에서 10분 간 초음파 세척하여 총 20분 간 초음파 세척하였다. 상기 초음파 세척 후 상온에서 아르곤(Ar) 건을 이용해 고압의 아르곤 가스를 상기 구리 박막의 표면에 분사하여 표면 잔여물을 제거하여 표면 개질된 구리 기판을 얻었다.

[0034] 이후, 1000 °C의 온도 조건에서 전구체인 메탄 가스를 주입한 뒤, 상기 구리 기판을 촉매로 사용하는 화학 기상 증착(CVD)을 30분 간 수행하여 상기 구리 기판 상에 그래핀 층을 성장시켰다. 이후, 상기 그래핀 층은 상기 구리 기판으로부터 박리되었다.

[0035] [실시예 2]

[0036] 처리 용액으로서 산성 수용액을 사용하고, 용액 침지를 통해 상기 구리 기판 상에 상기 산성 수용액이 제공되었다. 이후, 실시예 1과 동일한 방법으로 상기 산성 수용액으로 처리된 구리 기판 상에 그래핀 층이 증착되었다.

[0037] 구체적으로, 상기 산성 수용액으로서, 5% 황산 수용액이 사용되었으며, 상기 5% 황산 수용액 내에 구리 기판을 1분간 침지한 뒤, 증류수로 상기 산성 수용액을 제거하는 세척 단계를 거친 뒤 상온에서 아르곤(Ar) 건을 이용해 표면 잔여물을 제거하여 표면 개질된 구리 기판을 얻었다.

[0038] [실시예 3]

[0039] 처리 용액으로서 산성 수용액을 사용하고, 용액 침지를 통해 상기 구리 기판 상에 상기 산성 수용액이 제공되었다. 이후, 실시예 1과 동일한 방법으로 상기 산성 수용액으로 처리된 구리 기판 상에 그래핀 층이 증착되었다.

[0040] 구체적으로, 상기 산성 수용액으로서, 5% 질산 수용액이 사용되었으며, 상기 5% 질산 수용액 내에 구리 기판을 1분간 침지한 뒤, 증류수로 상기 산성 수용액을 제거하는 세척 단계를 거친 뒤 상온에서 아르곤(Ar) 건을 이용해 표면 잔여물을 제거하여 표면 개질된 구리 기판을 얻었다.

[0041] [비교예]

[0042] 상기 구리 기판 상에 처리 용액이 제공되지 않았다. 이후, 실시예 1과 동일한 방법으로 처리 용액이 제공되지 않은 구리 기판 상에 그래핀 층이 증착되었다.

[0043] 도 2a 내지 도 2d는 각각 본 발명의 실시예 1 내지 실시예 3에서 얻어진 구리 박막 표면과 비교예에 따른 구리 박막 표면의 전자 현미경 사진이다.

[0044] 도 2a 내지 도 2d를 참조하면, 실시예 1 내지 실시예 3은 비교예 4에 비하여 더 작은 명암비를 갖는다. 특히 실시예 2 내지 실시예 3에서 검은색으로 표시된 영역과 백색으로 표시되는 영역이 줄은 대신에 회색으로 표시된 영역이 크게 증가한 것을 확인할 수 있다. 또한, 황산 수용액 또는 질산 수용액과의 산염기 반응에 의해 금속 표면의 철부가 깎여 나감으로써, 표면의 거칠기 또는 단차가 표면 개질 전에 비해 완화되었음을 알 수 있다. 반면, 비교예에 따르면, 요철이 구리 박막의 일방향을 따라 형성되며, 교대로 반복 배치된 복수 개의 오목한 요(凹)부와 볼록한 철(凸)부가 각각 검은색과 흰색으로 명확하게 구분되어 표면 단차의 존재가 확인된다.

[0045] 도 3a 내지 도 3d는 각각 본 발명의 실시예 1 내지 실시예 3에서 얻어진 그래핀 층 표면과 비교예의 그래핀 층 표면의 전자 현미경 사진이다.

[0046] 도 3a 내지 도 3d를 참조하면, 사진에 그래핀 층의 결정립(실시예 1 및 실시예 2에서 황색으로 도시되고 실시예 3 및 비교예에서는 적색으로 도시)의 경계(grain boundary)가 표시되어 있다. 비교예에 비해 실시예 1 내지 실

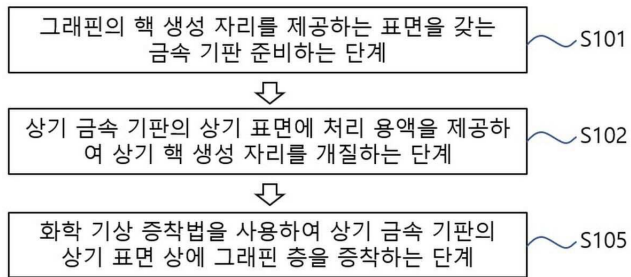


시에 3의 그래핀 층의 결정립이 크고, 동일 면적 대비 결정립의 개수는 적음을 확인할 수 있다.

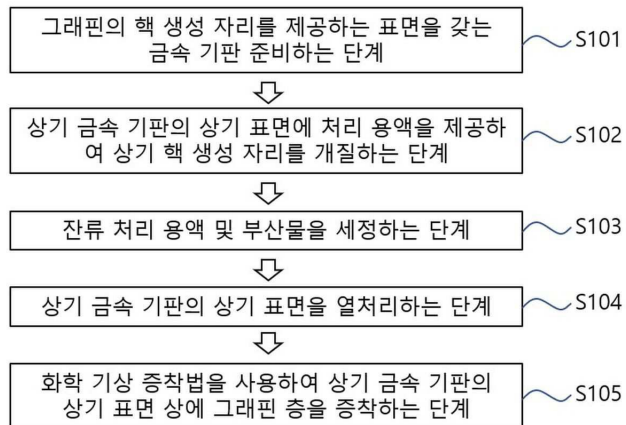
- [0047] 도 4a 내지 도 4d는 각각 본 발명의 실시예 1 내지 실시예 3에서 얻어진 그래핀 층과 비교예의 그래핀 층의 라만 스펙트럼을 나타낸 그래프이다. 라만 산란은 입사되는 빛의 에너지가 변하는 비탄성 산란으로 광을 특정 분자체에 가하면 분자체 고유의 진동 전이에 의해 조사된 광과는 파장이 약간 다른 광이 발생하는 현상을 일컫는다. 라만 방출 스펙트럼의 파장은 샘플 내의 광 흡수 분자의 화학 조성 및 구조 특성을 나타내므로, 라만 분광법을 이용하여 이러한 라만 신호를 분석하면 분석 대상 물질을 직접적으로 분석할 수 있다.
- [0048] 그래핀의 G 피크는 흑연계 물질에서 공통적으로 발견되는 피크로,  $1,500\text{cm}^{-1}$  내지  $1,700\text{cm}^{-1}$ 의 범위에서 나타난다. G 피크는 6각형 구조의 탄소 원자들이  $E_{2g}$ 의 대칭성을 갖도록, 인접한 원자와 서로 반대 방향으로 진동하는 진동 모드에 의한 것이다. 이 진동 모드는 대칭성에 의해 라만 산란이 가능하므로 1차 산란에서 관찰된다. 그래핀의 층수가 적을수록 그 세기가 약하게 관찰된다. 그래핀의 D 피크는  $1250\text{cm}^{-1}$  내지  $1450\text{cm}^{-1}$ 의 범위에서 나타나는 피크로, 6각형 구조의 탄소 원자들이 서로 마주보는 원자와 반대되는 방향으로 진동하는 진동 모드에 의한 것이다. 이 진동 모드는 대칭성 때문에 완벽한 단일층 그래핀의 격자 구조에서는 라만 산란으로 관찰되지 않으며, 6각형 구조에 결함이 발생하는 경우, 또는 그래핀의 모서리(edge) 부분이 외부로 드러나는 경우에 관찰된다. 그래핀의 결정립 간에 결정 방향이 서로 다른 다결정 그래핀의 경우, 결정립 경계가 6각형 구조의 결함으로 인식되므로 D피크가 크게 나타난다. 그래핀의 2D 피크는  $2,600\text{cm}^{-1}$  내지  $2,800\text{cm}^{-1}$ 의 범위에서 발견되며, 상기  $A_1'$  진동 모드에서 포논(Phonon) 두 개가 방출하는 2차 산란에 의한 것이다. 이 산란 과정에서는 두 번의 공명이 일어나기 때문에, 2중 공명 라만 산란이라고 하며, 공명의 영향에 의해 스펙트럼에서 매우 강하게 나타난다. 특히 2D 피크는, 그래핀이 단일 층인 경우와 복수 층인 경우, 확연히 다르게 나타난다. 단일층의 경우, 피크의 폭이 좁고 강한 형태로 나타나는데 비해, 2층 이상인 경우에는 다수의 피크가 중첩되어 넓은 형태(broad peak)로 나타나게 되기 때문에, 이를 이용하여 단일층 그래핀을 식별할 수 있다.
- [0049] 그래핀의 각 결정립이 대면적일수록  $I_D/I_G$  값은 작아지게 되므로, 이 값을 이용하여 그래핀의 결정립의 면적 및 개수를 평가할 수 있다. 그래핀의 층 수가 적어질수록, G 피크는 그 세기가 감소하게 되고, 2D 피크는 세기가 증가하게 되며,  $I_{2D}/I_G$  값이 커지게 되므로, 이 값을 이용하여 그래핀의 층 수를 평가할 수 있다.
- [0050] 도 4a 내지 도 4d를 참조하면, 비교예에서 얻어진 그래핀 층의  $I_D/I_G$  값은 0.17인데 비해, 실시예 1 내지 3에서 얻어진 그래핀 층의  $I_D/I_G$  값은 각각 0.04, 0.06, 0.02 이다. 표면 개질되지 않은 구리 박막 상에서 성장한 그래핀에 비해, 표면 개질된 구리 박막 상에서 성장한 그래핀의 결정립의 면적이 더 크고, 결정립의 개수는 더 적음이 확인될 수 있다. 즉, 실시예 1 내지 3에서 얻어진 그래핀 층의 결함이 비교예에서 얻어진 그래핀 층의 결함보다 상대적으로 감소하였음이 확인될 수 있다. 상기 결과로부터, 표면 개질된 구리 박막 표면의 표면 거칠기가 작아지거나 불순물 밀도가 낮아져 표면 에너지가 감소하여 핵생성 사이트가 표면 개질 전보다 덜 형성된 것이 확인된다. 상기 표면 개질에 의해 상기 그래핀 층의 증착이 더 효율적으로 수행될 수 있음을 알 수 있다.
- [0051] 비교예에서 얻어진 그래핀 층의  $I_{2D}/I_G$  값은 2.52이며, 실시예 1 내지 3에서 얻어진 그래핀 층의  $I_{2D}/I_G$  값은 각각 2.82, 1.86, 2.16 이다. 일반적으로 그래핀이 단일층(monolayer)일 경우,  $I_{2D}/I_G$  값은 1.5 이상이고, 그래핀이 이중층(bilayer)인 경우,  $I_{2D}/I_G$  값은 1에 가까워지며,  $I_{2D}/I_G$  값이 0.6 이하인 경우, 그래핀은 사중층이다.
- [0052] 도 5a 내지 도 5d는 각각 본 발명의 실시예 1 내지 실시예 3에서 얻어진 그래핀 층과 비교예에 따른 그래핀 층의 면저항을 나타낸 측정 결과이다. 비교예에서 얻어진 그래핀 층의 면저항 값은  $0.46\text{k}\Omega/\text{sq}$ 이고, 실시예 1 내지 실시예 3에서 얻어진 그래핀 층의 면저항 값은 각각  $0.93\text{k}\Omega/\text{sq}$ ,  $0.95\text{k}\Omega/\text{sq}$  및  $0.87\text{k}\Omega/\text{sq}$ 이다.
- [0053] 본 발명을 앞서 기재한 바에 따라 바람직한 실시예를 통해 설명하였지만, 본 발명은 이에 한정되지 않으며 다음에 기재하는 특허청구범위의 개념과 범위를 벗어나지 않는 한, 다양한 수정 및 변형이 가능하다는 것을 본 발명이 속하는 기술 분야에 종사하는 자들은 쉽게 이해할 것이다.

## 도면

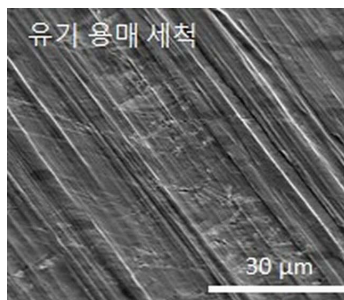
### 도면1a



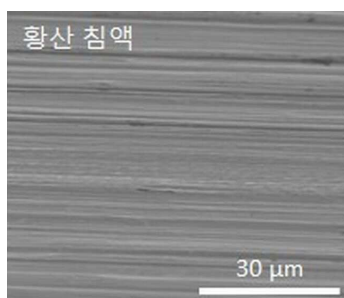
### 도면1b



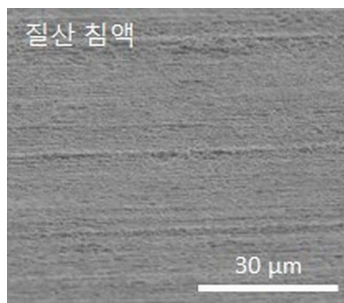
### 도면2a



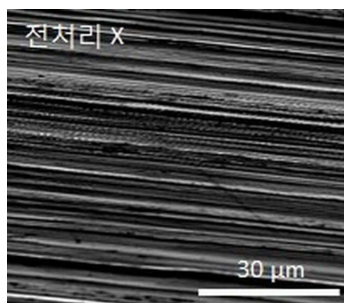
### 도면2b



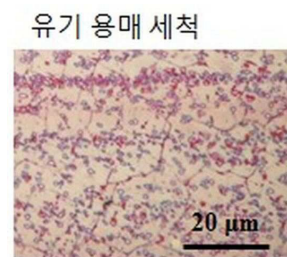
도면2c



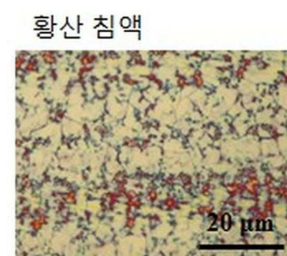
도면2d



도면3a



도면3b

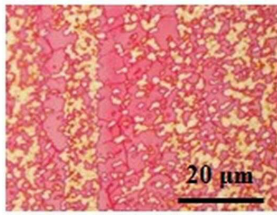


도면3c



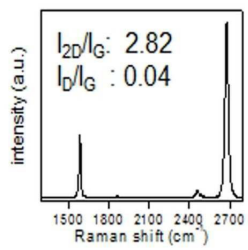
도면3d

전처리 X



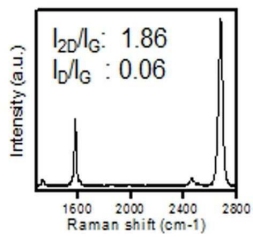
도면4a

유기 용매 세척



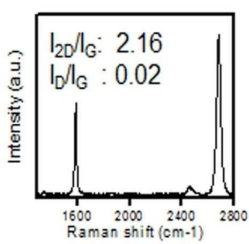
도면4b

황산 침액



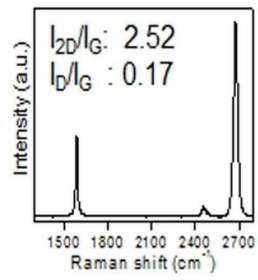
도면4c

질산 침액

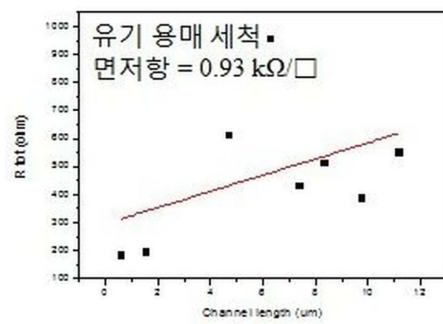


도면4d

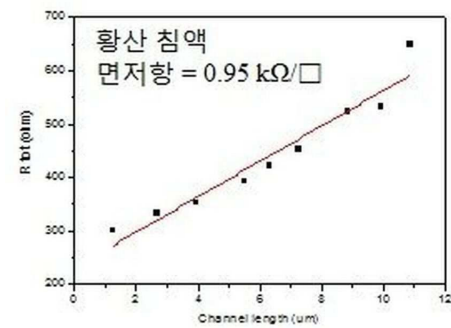
전처리 X



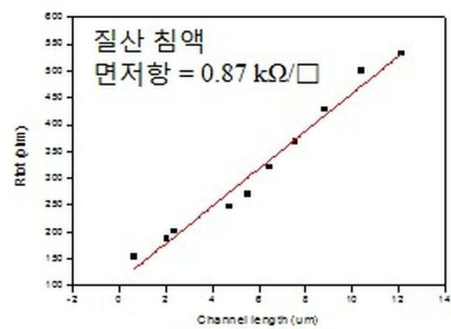
도면5a



도면5b



도면5c



도면5d

