



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년10월28일

(11) 등록번호 10-1563806

(24) 등록일자 2015년10월21일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 31/02 (2006.01) **B01J 19/08** (2015.01)
C23C 16/26 (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2014-0027921
 (22) 출원일자 2014년03월10일
 심사청구일자 2014년03월11일
 (65) 공개번호 10-2015-0106038
 (43) 공개일자 2015년09월21일
 (56) 선행기술조사문헌
 JP2007273970 A
 N. Kurra et al. Nanotechnology. 2012, Vol. 23, Article No. 425301 (2012.10.04.)*
 D. Usachov et al. Nano Lett. 2011, Vol. 11, pp. 5401-5407 (2011.11.11.)
 H. Wang et al. Small. 2013, Vol. 9, pp. 1316-1320 (2013.03.06.)*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자
세종대학교산학협력단
 서울특별시 광진구 능동로 209 (군자동, 세종대학교)
- (72) 발명자
김근수
 서울특별시 광진구 능동로32길 124, B01호
배동재
 경기도 수원시 권선구 효달로50번길, 104동 306호
이임복
 경기도 용인시 처인구 금령로40번길 15-8, 102호
- (74) 대리인
특허법인이상

전체 청구항 수 : 총 7 항

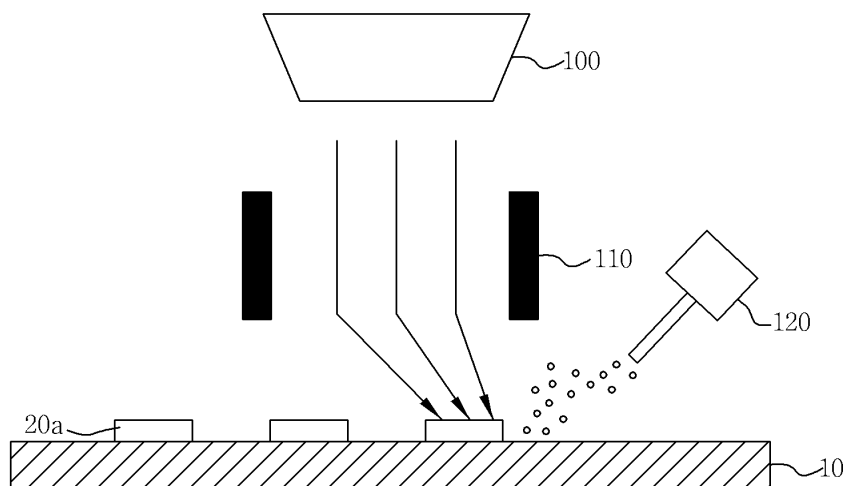
심사관 : 최문정

(54) 발명의 명칭 **도핑된 그래핀 패턴의 제조방법 및 그 제조방법을 포함하는 p-n 다이오드의 제조방법**

(57) 요약

본 발명은 도핑된 그래핀 패턴의 제조방법을 제공한다. 상기 제조방법은 기판 상에 n형 탄소전구체를 포함하는 탄소전구체를 분사하는 단계, 상기 분사된 탄소전구체에 전자빔 또는 이온빔을 조사하여 비정질 탄소 패턴을 형성하는 단계, 및 상기 비정질 탄소 패턴을 열처리하여 n형 그래핀 패턴을 형성하는 단계를 포함한다. 이에 따라, 그래핀 패턴을 형성할 때에 발생하는 기판 손상을 줄이고, 그래핀 특성이 저하되지 않고도 그래핀 패턴을 형성할 수 있는 효과가 있다. 또한, 별도의 포토리소그래피 공정 없이 간단한 공정을 통해 그래핀 패턴 및 p-n 다이오드를 형성할 수 있다.

대표도 - 도1a



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2010-0020207
부처명 교과부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 중점연구소지원사업
연구과제명 그래핀 나노복합구조 및 전자소자 연구
기여율 1/2
주관기관 세종대학교 산학협력단
연구기간 2010.05.01 ~ 2019.04.30

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2012M3A7B4049888
부처명 교과부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 나노소재원천기술사업
연구과제명 그래핀 고유특성의 혁신 전자소자 개발
기여율 1/2
주관기관 세종대학교 산학협력단
연구기간 2012.09.20 ~ 2017.09.19

명세서

청구범위

청구항 1

기판 상에 n형 탄소전구체를 포함하는 제1 탄소전구체를 분사하는 단계;
 상기 분사된 제1 탄소전구체에 전자빔 또는 이온빔을 조사하여 제1 비정질 탄소 패턴을 형성하는 단계;
 상기 제1 비정질 탄소 패턴을 열처리하여 n형 그래핀 패턴을 형성하는 단계; 및
 상기 n형 그래핀 패턴 상에 p형 탄소전구체를 포함하는 제2 탄소전구체를 분사하는 단계;
 상기 분사된 제2 탄소전구체에 전자빔 또는 이온빔을 조사하여 제2 비정질 탄소 패턴을 형성하는 단계; 및
 상기 제2 비정질 탄소 패턴을 열처리하여 상기 n형 그래핀 패턴과 p-n 접합을 이루는 p형 그래핀 패턴을 형성하는 단계를 포함하는 p-n 다이오드의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,
 상기 p형 탄소전구체는 $B(C_6H_5)_3$ (Triphenylborane), $C_9H_{11}BO_2$ (trans-3-phenyl-1-propen-1-ylboronic acid), $CH_3OC_6H_4CH=CHB(OH)_2$ (trans-2-(4-methoxyphenyl)vinylboronic acid), $C_6H_5BCl_2$ (Dichlorophenylborane), $C_6H_7BO_2$ (benzeneboronic acid), $C_6H_7BO_3$ (3-Hydroxyphenylboronic acid), $C_6H_8B_2O_4$ (Benzene-1,4-diboronic acid), $C_6H_{13}BO_2$ (Cyclohexylboronic acid), $HCOC_6H_4B(OH)_2$ (2-Formylphenylboronic acid, 3-Formylphenylboronic acid, 4-formylphenylboronic acid,), $HO_2CC_6H_4B(OH)_2$ (, $CH_3C_6H_4B(OH)_2$ (o-tolylboronic acid, m-tolylboronic acid), 및 $C_7H_9BO_2$ (4-methylphenylboronic acid)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 포함하는 p-n 다이오드의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,
 상기 n형 그래핀 패턴을 형성하는 단계 이전에, 상기 제1 비정질 탄소 패턴 상에 제1 금속 촉매층을 형성하는 단계; 및
 상기 n형 그래핀 패턴을 형성하는 단계 이후에, 상기 제1 금속 촉매층을 제거하는 단계를 더 포함하는 p-n 다이오드의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,
 상기 p형 그래핀 패턴을 형성하는 단계 이전에, 상기 제2 비정질 탄소 패턴 상에 제2 금속 촉매층을 형성하는 단계; 및
 상기 p형 그래핀 패턴을 형성하는 단계 이후에, 상기 제2 금속 촉매층을 제거하는 단계를 더 포함하는 p-n 다이오드의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,
 상기 전자빔 또는 이온빔의 빔 가속 값은 0.1keV 내지 200keV인 p-n 다이오드의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 열처리는 진공 또는 환원성 기체 분위기 하에 800℃ 내지 1200℃에서 수행되는 p-n 다이오드의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 n형 탄소전구체는 C₃H₃N₃(1,3,5-Triazine, 1,2,4-Triazine, 1,2,3-Triazine), C₁₂H₈N₂(Phenazine), C₄H₁₀N₂(Piperazine), C₄H₄N₂(Pyrazine, pyrimidine, pyridazine), C₈H₁₂N₂(2-(2-Methylaminoethyl)pyridine), C₆H₈N₂(4-(Aminomethyl)pyridine, 2-(Methylamino)pyridine), C₃H₄N₄(3-Amino-1,2,4-triazine), C₂₄H₁₅N₃O₆(4,4,4-s-Triazine-2,4,6-triyl-tribenzoic acid), C₃N₃Na₃S₃(1,3,5-Triazine-2,4,6-trithiol trisodium), C₃H₂Cl₁₂N₄(2-Amino-4,6-dichloro-1,3,5-triazine), 및 C₉H₁₈N₆(2,4,6-Tris(dimethylamino)-1,3,5-triazine)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 사용하는 p-n 다이오드의 제조방법.

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 그래핀의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 도핑된 그래핀 패턴의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 그래핀은 대면적으로 형성할 수 있고, 전기적, 기계적, 및 화학적인 안정성을 가지고 있을 뿐만 아니라 높은 캐리어 이동도를 갖기 때문에 다이오드 기초 재료로 사용하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다. 또한, 실리콘을 대체할 차세대 반도체 물질로 주목받고 있다.

[0003] 이러한 그래핀의 소자 응용을 위해서는 패턴화된 그래핀의 형성은 필수적이다. 종래기술의 경우, 그래핀을 패턴화하기 위하여 기계적 박리, 화학적 기상증착법, 습식 반도체 공정 등을 통해 기판 위에 그래핀을 증착시키고, 별도의 포토리소그래피 공정을 통해 그래핀을 패턴화한다.

[0004] 따라서, 여러 단계의 공정이 요구되고, 공정을 거치는 과정에서 기판 또는 그래핀의 일부가 손상되거나, 그래핀 내에 불순물이 침투하여 그래핀의 품질이 저하되는 문제점이 있다.

[0005] 또한, 종래 그래핀 합성 방법으로 그래핀 합성시 대부분 p형 그래핀 특성을 갖게되어 이에 대한 많은 연구가 진행되어 왔으며, n형 도펀트를 이용한 n형으로 도핑된 그래핀은 인위적으로 합성을 해야만 그 특성을 얻을 수 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 이에 본 발명은 상기 문제점을 해결하기 위하여 착안된 것으로서, 그래핀 패턴의 품질을 향상시킬 수 있는 도핑된 그래핀 패턴의 제조방법 및 그 제조방법을 포함하는 p-n 다이오드의 제조방법을 제공하는 데 그 목적이 있다.

[0007] 또한, 별도의 포토리소그래피 공정 없이 간단한 공정을 통해 그래핀 패턴을 형성할 수 있는 도핑된 그래핀 패턴의 제조방법 및 그 제조방법을 포함하는 p-n 다이오드의 제조방법을 제공하는 데 그 목적이 있다.

과제의 해결 수단

- [0008] 본 발명의 일 측면은 도핑된 그래핀 패턴의 제조방법을 제공한다.
- [0009] 상기 제조방법은 기판 상에 n형 탄소전구체를 포함하는 탄소전구체를 분사하는 단계, 상기 분사된 탄소전구체에 전자빔 또는 이온빔을 조사하여 비정질 탄소 패턴을 형성하는 단계, 및 상기 비정질 탄소 패턴을 열처리하여 n형 그래핀 패턴을 형성하는 단계를 포함한다.
- [0010] 상기 그래핀 패턴을 형성하는 단계 이전에, 상기 비정질 탄소 패턴 상에 금속 촉매층을 형성하는 단계를 더 포함할 수 있고, 그래핀 패턴을 형성한 이후, 상기 금속 촉매층을 제거하는 단계를 더 포함할 수 있다. 상기 전자빔 또는 이온빔의 빔 가속 값은 0.1keV 내지 200keV인 것이 바람직하며, 상기 열처리는 진공상태 또는 환원성 기체 분위기 하에 800℃ 내지 1200℃에서 수행되는 것이 바람직하다.
- [0011] 상기 n형 탄소전구체는 C₃H₃N₃(1,3,5-Triazine, 1,2,4-Triazine, 1,2,3-Triazine), C₁₂H₈N₂(Phenazine), C₄H₁₀N₂(Piperazine), C₄H₄N₂(Pyrazine, pyrimidine, pyridazine), C₈H₁₂N₂(2-(2-Methylaminoethyl)pyridine), C₆H₈N₂(4-(Aminomethyl)pyridine, 2-(Methylamino)pyridine), C₃H₄N₄(3-Amino-1,2,4-triazine), C₂H₁₅N₃O₆(4,4,4-s-Triazine-2,4,6-triyl-tribenzoic acid), C₃N₃Na₃S₃(1,3,5-Triazine-2,4,6-trithiol trisodium), C₃H₂Cl₁₂N₄(2-Amino-4,6-dichloro-1,3,5-triazine), 및 C₉H₁₈N₆(2,4,6-Tris(dimethylamino)-1,3,5-triazine)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 이용할 수 있다.
- [0012] 본 발명의 다른 일측면은 p-n 다이오드의 제조방법을 제공한다.
- [0013] 상기 제조방법은 기판 상에 n형 탄소전구체를 포함하는 탄소전구체를 분사하는 단계, 상기 분사된 탄소전구체에 전자빔 또는 이온빔을 조사하여 비정질 탄소 패턴을 형성하는 단계, 상기 비정질 탄소 패턴을 열처리하여 n형 그래핀 패턴을 형성하는 단계, 및 상기 n형 그래핀 패턴 상에 상기 n형 그래핀 패턴과 p-n 접합을 이루는 p형 그래핀을 형성하는 단계를 포함한다.
- [0014] 이 때, 상기 p형 그래핀을 형성하는 단계는, 상기 p형 그래핀을 형성하는 단계는, 상기 n형 그래핀 패턴 상에 p형 탄소전구체를 포함하는 탄소전구체를 분사하는 단계, 상기 분사된 탄소전구체에 전자빔 또는 이온빔을 조사하여 제2 비정질 탄소 패턴을 형성하는 단계, 및 상기 제2 비정질 탄소 패턴을 열처리하여 p형 그래핀 패턴을 형성하는 단계를 포함할 수 있고, 상기 p형 탄소전구체는 B(C₆H₅)₃(Triphenylborane), C₉H₁₁BO₂(trans-3-phenyl-1-propen-1-ylboronic acid), CH₃OC₆H₄CH=CH(OH)₂(trans-2-(4-methoxyphenyl)vinylboronic acid), C₆H₅BCl₂(Dichlorophenylborane), C₆H₇BO₂(benzeneboronic acid), C₆H₇BO₃(3-Hydroxyphenylboronic acid), C₆H₈B₂O₄(Benzene-1,4-diboronic acid), C₆H₁₃BO₂(Cyclohexylboronic acid), HCOC₆H₄B(OH)₂(2-Formylphenylboronic acid, 3-Formylphenylboronic acid, 4-formylphenylboronic acid,), HO₂CC₆H₄B(OH)₂(), CH₃C₆H₄B(OH)₂(o-tolylboronic acid, m-tolylboronic acid), 및 C₇H₉BO₂(4-methylphenylboronic acid)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 포함할 수 있다.

발명의 효과

- [0015] 본 발명에 따르면, 도핑된 그래핀 패턴의 제조방법 및 그 제조방법을 포함하는 p-n 다이오드의 제조방법은 그래핀 패턴을 형성할 때에 발생하는 기판 손상을 줄이며, 그래핀 특성이 저하시키지 않고 그래핀 패턴을 형성할 수 있는 효과가 있다.
- [0016] 또한, 별도의 습식 반도체 공정 또는 포토리소그래피 공정 없이 간단한 공정을 통해 도핑된 그래핀 패턴 및 p-n 다이오드를 형성할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0017] 도 1a 내지 도 1d는 본 발명의 일 실시예에 따른 n형 그래핀 패턴의 제조방법을 나타낸 단면도들이다.
- 도 2a 내지 도 2b는 본 발명의 일 실시예에 따른 p-n 다이오드의 제조방법을 나타낸 단면도들이다.
- 도 3는 본 발명의 일 실시예에 따른 p-n 다이오드를 나타낸 상부면도이다.
- 도 4은 제조예 1의 열처리 전 및 후의 라만 피크를 나타낸 그래프이다.

도 5는 제조예 1의 열처리 전 및 후의 SEM 사진이다.

도 6는 제조예 1의 전압에 따른 저항변화를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0018] 이하, 첨부한 도면들을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예들을 상세히 설명한다. 그러나, 본 발명은 여기서 설명되는 실시예들에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수 있으며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[0019] 본 명세서에서 층이 다른 층 또는 기판 "상"에 있다고 언급되는 경우에 그것은 다른 층 또는 기판 상에 직접 형성될 수 있거나, 그들 사이에 제3의 층이 개재될 수도 있다. 또한, 본 명세서에서 위쪽, 상(부), 상면 등의 방향적인 표현은 그 기준에 따라 아래쪽, 하(부), 하면 등의 의미로 이해될 수 있다. 즉, 공간적인 방향의 표현은 상대적인 방향으로 이해되어야 하며 절대적인 방향을 의미하는 것으로 한정 해석되어서는 안 된다.

[0020] 도면들에 있어서, 층 및 영역들의 두께는 명확성을 기하기 위하여 과장 또는 생략된 것일 수 있다. 명세서 전체에 걸쳐서 동일한 참조번호들은 동일한 구성요소들을 나타낸다.

[0021] n형 그래핀 패턴의 제조

[0022] 도 1a 내지 도 1d는 본 발명의 일 실시예에 따른 도핑된 그래핀 패턴의 제조방법을 나타낸 단면도들이다.

[0023] 도 1a를 참조하면, 이온빔 또는 전자빔 증착 장치를 사용하여 비정질 탄소 패턴(20a)을 형성한다. 먼저, 상기 증착장치의 진공 챔버 내에 기판(10)을 로딩하고, 탄소전구체 분사 니들(120)에 n형 탄소전구체를 포함하는 탄소전구체를 충전시켜 상기 기판(10) 상에 분사시킨다. 이 후, 전자 또는 이온건(100)으로부터 상기 기판(10) 상에 원하는 모양으로 전자빔 또는 이온빔의 에너지빔을 가한다. 이 때, 상기 에너지 빔은 로렌츠 힘을 활용한 전자렌즈(110)에 의해 편향시킬 수 있다.

[0024] 또한, 증착하고자 하는 기판이 상대적으로 미세하게 이동하면서 이온빔 또는 전자빔이 조사될 수 있다.

[0025] 상기 분사된 탄소전구체에 상기 이온빔 또는 전자빔이 조사되면서, 상기 이온빔 또는 전자빔이 조사된 위치에만 선택적으로 비정질 탄소패턴(20a)이 형성되게 된다. 따라서, 별도의 포토리소그래피 공정 없이 원하는 모양의 비정질 탄소패턴(20a)을 형성할 수 있다.

[0026] 상기 n형 탄소 전구체는 후술되는 열처리 후 n형 그래핀을 형성하는 탄화수소화합물로, C₃H₃N₃(1,3,5-Triazine, 1,2,4-Triazine, 1,2,3-Triazine), C₁₂H₈N₂(Phenazine), C₄H₁₀N₂(Piperazine), C₄H₄N₂(Pyrazine, pyrimidine, pyridazine), C₈H₁₂N₂(2-(2-Methylaminoethyl)pyridine), C₆H₈N₂(4-(Aminomethyl)pyridine, 2-(Methylamino)pyridine), C₃H₄N₄(3-Amino-1,2,4-triazine), C₂₄H₁₅N₃O₆(4,4,4-s-Triazine-2,4,6-triyl-tribenzoic acid), C₃N₃Na₃S₃(1,3,5-Triazine-2,4,6-trithiol trisodium), C₃H₂Cl₁₂N₄(2-Amino-4,6-dichloro-1,3,5-triazine), 및 C₉H₁₈N₆(2,4,6-Tris(dimethylamino)-1,3,5-triazine)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 포함할 수 있으나, 열처리 시 n형 그래핀으로 전환이 가능한 탄소화합물은 모두 가능하다.

[0027] 또한, 상기 탄소 전구체는 상기 n형 탄소 전구체 외에 일반적인 탄소 전구체를 포함할 수 있다. 상기 일반적인 탄소전구체는 일 예로, 메탄(CH₄), 에탄(C₂H₆), 에틸렌(C₂H₄), 아세틸렌(C₂H₂), 프로판(CH₃CH₂CH₃), 프로필렌(C₃H₆), 부탄(C₄H₁₀), 펜탄(CH₃(CH₂)₃CH₃), 헵텐(C₆H₁₀), 사이클로펜타디엔(C₅H₆), 헥산(C₆H₁₄), 시클로헥산(C₆H₁₂), 벤젠(C₆H₆), 톨루엔(C₇H₈)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 포함할 수 있으나 이에 한정되지 않는다.

[0028] 또한, 상기 전자 또는 이온건(100)의 에너지원의 종류, 빔 가속 값에 따라 형성되는 비정질 탄소 패턴의 크기 또는 두께를 조절할 수 있다. 통상적으로, 상기 빔 가속 값이 낮고 진공도가 낮을수록 제조하고자 하는 패턴의 크기가 작고 얇게 형성된다. 반대로, 빔 가속 값이 높고 진공도가 높을수록 제조하고자 하는 패턴의 크기가 크고 두껍게 형성된다.

[0029] 또한, 상기 에너지원 가속값 즉, 빔 가속 값은 0.1keV 내지 200keV인 것이 바람직하다. 빔 가속 값이 0.1keV 미만일 경우, 증착될 물질이 기판까지 도달하지 못할 수 있다. 또한, 상기 빔 가속 값 값이 200keV를 상회할

경우, 에너지원의 가속도가 높아 정밀한 패턴의 형성이 어려울 수 있다.

[0030] 또한, 에너지 조사의 양은 $1\text{mC}/\text{cm}^2$ 이상인 것이 바람직하다.

[0031] 도 1b를 참조하면, 상기 비정질 탄소 패턴(20a) 상에 금속 촉매층(30)을 형성할 수 있다.

[0032] 상기 금속 촉매층(30)의 금속은 상기 비정질 탄소 패턴(20a)과 반응하여 금속 카바이드를 형성하지 않는 물질을 이용하는 것이 바람직하다. 이러한 금속으로는 Ni, Co, Cu, Ru, Ir 및 Rh로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 이용할 수 있다.

[0033] 상기 금속 재료를 고진공 금속증착기 등을 사용하여 상기 비정질 탄소 패턴 (20a)상에 증착할 수 있다. 이렇게 형성된 금속 촉매층(30)은 상기 비정질 탄소 패턴(20a)으로부터 n형 그래핀 패턴 형성을 도와 고품질의 n형 그래핀 패턴 형성에 기여한다. 다만, 금속 촉매층(30)을 형성하는 단계는 생략이 가능하다.

[0034] 도 1c를 참조하면, 상기 비정질 탄소 패턴을 열처리하여 n형 그래핀 패턴(20b)을 형성한다.

[0035] 이 때, 상기 열처리는 진공상태 또는 환원성 기체 분위기 하에 800°C 내지 1200°C 에서 수행되는 것이 바람직하다.

[0036] 열처리가 진공상태 또는 환원성 기체 분위기 하에서 이루어져야 안정적으로 n형 그래핀 패턴(20b)이 형성될 수 있다. 환원성 기체로는 산소, 질소, 수소, 헬륨 및 아르곤으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 포함하는 기체분위기일 수 있다. 더 상세하게는 10^{-3} torr 이하의 진공도를 갖는 진공상태에서 열처리 하는 것이 바람직하다. 또한, 탄소원이 단절되어 있는 상태에서 열처리하는 것이 바람직하다.

[0037] 열처리 온도가 800°C 미만일 경우, 온도가 낮아 상기 비정질 탄소 패턴으로부터 n형 그래핀 패턴 형성이 어려울 수 있다. 또한, 상기 열처리 온도가 1200°C 를 상회할 경우, n형 그래핀 패턴이 균일하게 형성되지 않을 수 있다.

[0038] 열처리를 함으로써 탄소 전구체의 수소원자를 제거하고 탄소원자만을 2차원 육각형탄소원자 배열로 재배열함으로써 n형 그래핀 패턴(20b)이 형성된다.

[0039] 도 1d를 참조하면, 상기 비정질 탄소 패턴 상에 금속 촉매층(30)이 형성되었을 시, 그래핀 패턴을 형성한 이후, 형성된 금속 촉매층(30)을 제거한다. 상기 금속 촉매층(30)은 상기 금속 촉매층(30)만 선택적으로 녹일 수 있는 에칭액을 이용하여 에칭하여 제거한다. 금속 촉매층(30)이 제거된 기관(10) 상에는 상기 열처리를 통해 형성된 n형 그래핀 패턴(20b)이 남게 된다.

[0040] 상기 제조방법을 통해 별도의 포토리소그래피 공정 없이 패턴화된 n형 그래핀을 형성할 수 있어, 공정을 간소화할 수 있다. 또한, 그래핀 패턴을 형성할 때에 발생하는 기관 손상을 줄이고, n형 그래핀 특성이 저하되지 않고도 n형 그래핀 패턴을 형성할 수 있다.

[0041] p-n접합 다이오드의 제조

[0042] 먼저, 기관 상에 n형 탄소전구체를 포함하는 탄소전구체로부터 전자빔 또는 이온빔 유도증착을 이용하여 비정질 탄소 패턴을 형성하고, 상기 비정질 탄소 패턴을 열처리하여 n형 그래핀 패턴을 형성한다. 상기 n형 그래핀 패턴 형성에 관한 상세한 설명은 서술된 내용 및 도 1a 내지 1d를 참고하기로 한다.

[0043] 도 2a 내지 도 2b는 본 발명의 일 실시예에 따른 p-n 다이오드의 제조방법을 나타낸 단면도들이다.

[0044] 도 2a를 참조하면, 상기 n형 그래핀 패턴(20b) 사이 또는 양측에 절연물질(40)을 형성할 수 있다. 그러나 이에 한정되지 않고 절연물질(40)을 형성하는 공정을 생략할 수도 있다.

[0045] 상기 절연물질로(40)는, SiO_2 , Al_2O_3 , 또는 HfO_2 와 같은 산화물을 사용할 수 있으나 이에 한정되지 않는다. 또한, 상기 절연물질은 CVD 또는 스퍼터링법으로 증진할 수 있다.

[0046] 도 2b를 참조하면, 상기 n형 그래핀 패턴(20b) 상에 상기 n형 그래핀 패턴(20b)과 p-n 접합을 이루는 p형 그래핀 패턴(50)을 형성한다.

[0047] 상기 p형 그래핀 패턴(50)을 형성하는 방법은 n형 전구체를 포함하는 탄소전구체 대신에 p형 탄소 전구체를 포함하는 탄소전구체를 사용하는 것 외에는 도 1a 내지 도 1d를 참조하여 서술된 n형 그래핀 패턴의 제조방법과

동일하다. 구체적으로, 상기 n형 그래핀 상에 p형 탄소전구체를 포함하는 탄소전구체를 분사하고, 상기 분사된 탄소전구체에 전자빔 또는 이온빔을 조사하여 제2 비정질 탄소 패턴을 형성하고, 상기 제2 비정질 탄소패턴을 열처리하여 p형 그래핀 패턴을 형성한다. 그리고, 상기 비정질 탄소 패턴을 형성한 후, 상기 비정질 탄소 패턴 상에 금속 촉매층을 형성하는 단계를 더 포함할 수 있다. 또한, 금속 촉매층이 형성되었을 시 상기 열처리하여 p형 그래핀 패턴을 형성한 뒤, 금속 촉매층을 제거하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0048] 다만, 상기 p형 탄소 전구체는 열처리 후 p형 그래핀을 형성하는 탄소화합물로, $pB(C_6H_5)_3$ (Triphenylborane), $C_9H_{11}BO_2$ (trans-3-phenyl-1-propen-1-ylboronic acid), $CH_3OC_6H_4CH=CHB(OH)_2$ (trans-2-(4-methoxyphenyl)vinylboronic acid), $C_6H_5BCl_2$ (Dichlorophenylborane), $C_6H_7BO_2$ (benzeneboronic acid), $C_6H_7BO_3$ (3-Hydroxyphenylboronic acid), $C_6H_8B_2O_4$ (Benzene-1,4-diboronic acid), $C_6H_{13}BO_2$ (Cyclohexylboronic acid), $HCOC_6H_4B(OH)_2$ (2-Formylphenylboronic acid, 3-Formylphenylboronic acid, 4-formylphenylboronic acid,), $HO_2CC_6H_4B(OH)_2$ (), $CH_3C_6H_4B(OH)_2$ (o-tolylboronic acid, m-tolylboronic acid), 및 $C_7H_9BO_2$ (4-methylphenylboronic acid)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 포함할 수 있으나, 열처리 시 p형 그래핀으로 전환이 가능한 탄소화합물은 모두 가능하다.

[0049] 또한, 상기 탄소 전구체는 상기 p형 탄소 전구체 외에 일반적인 탄소 전구체를 포함할 수 있다. 상기 일반적인 탄소전구체는 일 예로, 메탄(CH_4), 에탄(C_2H_6), 에틸렌(C_2H_4), 아세틸렌(C_2H_2), 프로판($CH_3CH_2CH_3$), 프로필렌(C_3H_6), 부탄(C_4H_{10}), 펜탄($CH_3(CH_2)_3CH_3$), 헥센(C_6H_{10}), 사이클로펜타디엔(C_5H_6), 헥산(C_6H_{14}), 시클로헥산(C_6H_{12}), 벤젠(C_6H_6), 톨루엔(C_7H_8)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 포함할 수 있으나 이에 한정되지 않는다.

[0050] 도 3는 본 발명의 일 실시예에 따른 p-n 다이오드를 나타낸 상부면도이다. 도 3를 참조하면, 상기 n형 그래핀 패턴과 상기 p형 그래핀 패턴은 십(十)자 형태로 겹치는 모양으로 형성될 수 있다.

[0051] 상기 n형 그래핀 패턴층과 상기 p형 그래핀 패턴이 겹치는 부분은 즉, p-n 접합부(I)일 수 있다.

[0052] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실험예(example)를 제시한다. 다만, 하기의 실험예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐, 본 발명이 하기의 실험예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0053] <제조예 1_그래핀 패턴의 제조>

[0054] 진공 챔버 내에 Si 기판 상에 SiO_2 층이 형성된 기판을 로딩하고, 상기 기판 상에 메탄 등의 탄화수소 전구체를 분사시키면서, 가속전압 25keV, 단위 면적당 노출된 전자빔에너지 $5mC/cm^2$ 의 전자빔을 조사하여 기판 상에 비정질 탄소 패턴을 형성하였다. 이 후, 비정질 탄소 패턴이 형성된 기판을 100 sccm의 Ar가스 분위기(50mTorr)에서 1000℃의 온도로 열처리하여 그래핀 패턴을 형성하였다.

[0055] 도 4은 제조예 1의 열처리 전 및 후의 라만 피크를 나타낸 그래프로, 라만분광현미경을 사용하여 관찰한 경과이다.

[0056] 도 4를 참조하면, 열처리 전에는 비정질의 탄소만 존재하기 때문에 $2570cm^{-1}$ 부근의 라만분광이 보이지 않지만, 열처리 후에는 비정질의 탄소가 그래핀으로 전환되면서 $2570cm^{-1}$ 부근의 라만분광이 보이는 것을 알 수 있다.

[0057] 결론적으로, 열처리 공정을 통해 비정질 탄소 패턴으로부터 결정질의 그래핀 패턴이 형성됨을 알 수 있다.

[0058] 도 5a는 제조예 1의 열처리 전의 SEM 사진이고, 도 5b는 제조예 1의 열처리 후의 SEM 사진이다.

[0059] 도 5a 및 도 5b를 참조하면, 전자빔의 가속값을 증가시키에 따라 비정질 탄소 패턴의 두께(도 5a) 및 그래핀 패턴의 단위 층 수(도 5b)가 증가됨을 알 수 있다.

[0060] 도 6는 제조예 1에 따른 그래핀 패턴의 전압에 따른 저항변화를 나타낸 그래프이다. 구체적으로, Si 기판에 게이트 전압을 인가하면서 그래핀 패턴의 저항을 측정하였다.

[0061] 도 6을 참조하면, 제조예에 따른 그래핀 패턴이일반적인 그래핀 전기특성이 나타남을 확인할 수 있다.

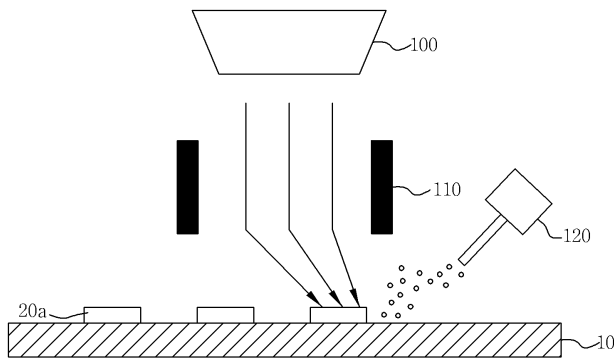
[0062] 이상, 본 발명을 바람직한 실시예를 들어 상세하게 설명하였으나, 본 발명은 상기 실시예에 한정되지 않고, 본 발명의 기술적 사상 및 범위 내에서 당 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의하여 여러 가지 변형 및 변경이 가능하다.

부호의 설명

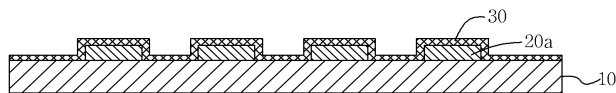
- [0063]
- | | |
|-------------------|-----------------|
| 10 : 기판 | 20a : 비정질 탄소 패턴 |
| 20b : 그래핀 패턴 | 20c : n형 그래핀 패턴 |
| 30 : 금속 촉매층 | 40 : 절연물질 |
| 50 : p형 그래핀 패턴층 | I : p-n 접합부 |
| 100 : 전자건 | 110 : 전자렌즈 |
| 120 : 탄소전구체 분사 니들 | |

도면

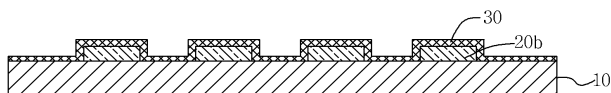
도면1a



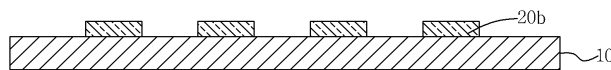
도면1b



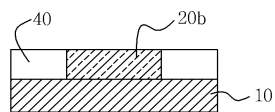
도면1c



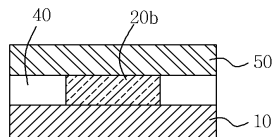
도면1d



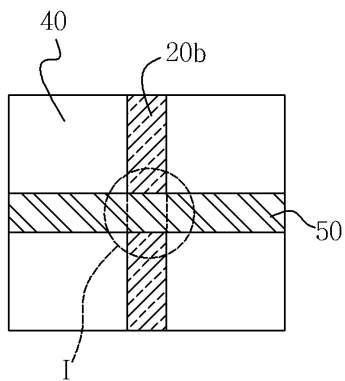
도면2a



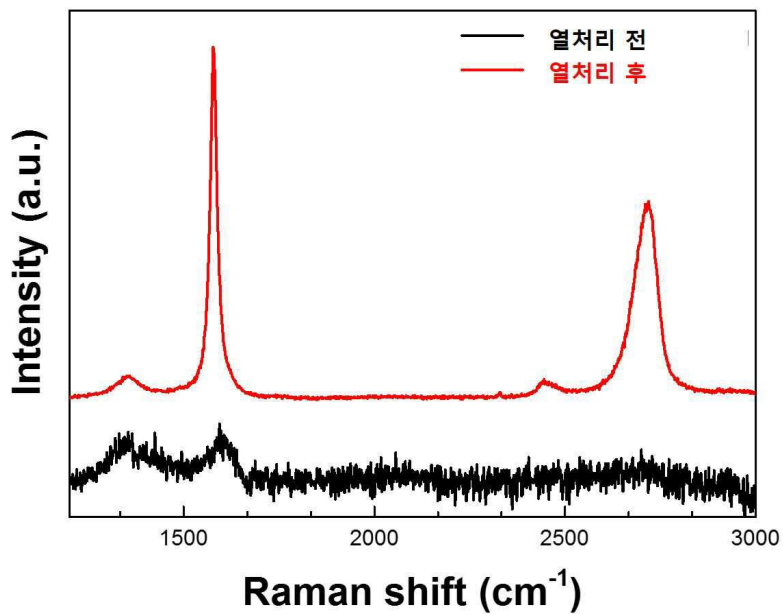
도면2b



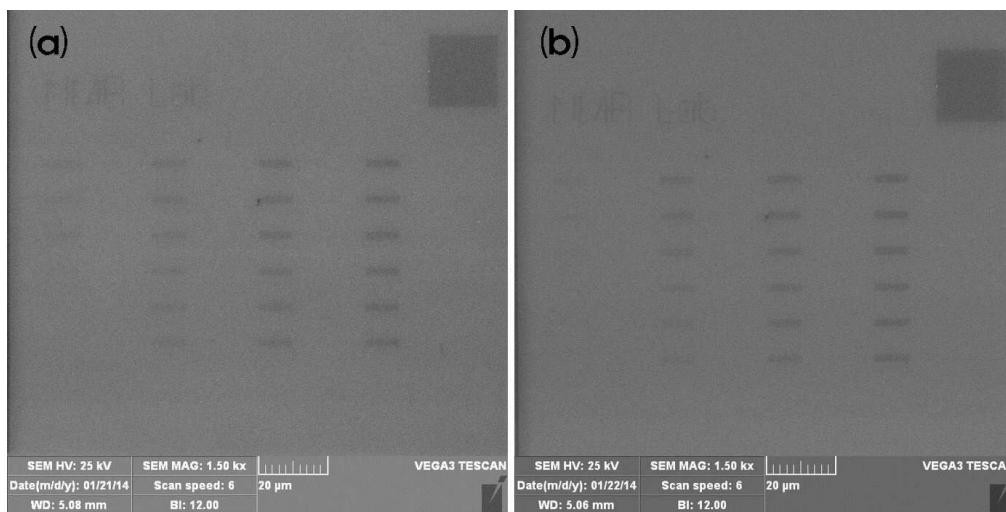
도면3



도면4



도면5



도면6

