



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년08월26일
(11) 등록번호 10-1300014
(24) 등록일자 2013년08월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B82B 3/00 (2006.01) C01B 31/04 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-0104253
(22) 출원일자 2012년09월19일
심사청구일자 2012년09월19일
(56) 선행기술조사문헌
US20110200787 A1*
KR1020110084110 A
KR1020120001354 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
한국기계연구원
대전광역시 유성구 가정북로 156 (장동)
(72) 발명자
황보윤
대전광역시 유성구 가정북로 156, 한국기계연구원
메카트로닉스 연구동 119호
이충광
전라북도 완주군 봉동읍 둔산1로 130, 208-1002
(전주첨단코아루2차아파트)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김종관, 박창희, 권오식

전체 청구항 수 : 총 6 항

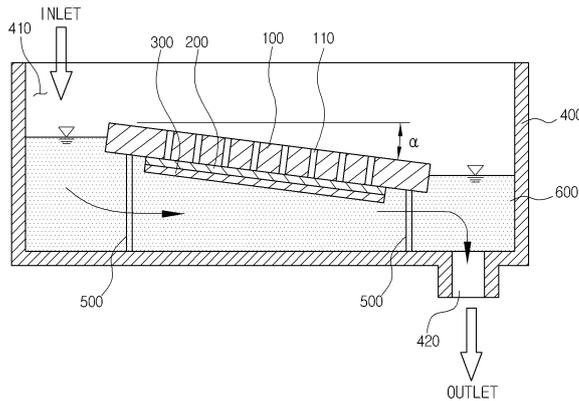
심사관 : 박종철

(54) 발명의 명칭 자유지지형 나노박막 제조 방법 및 제조 장치

(57) 요약

본 발명은 자유지지형 나노박막 제조 방법 및 제조 장치에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 화학기상증착(CVD)으로 합성된 그래핀층을 폴리머층에 전사하고, 이를 다수개의 관통공이 형성된 기판에 밀착시켜 기판 상면에 그래핀층이 형성되고 그 상면에 폴리머층이 형성되도록 한 후, 기판을 뒤집어 식각용기에 담가 폴리머층이 용매에 잠기도록 하여 폴리머층을 제거하되 기판이 용매에 잠기지 않은 상태에서 폴리머층을 제거한 후 건조시킴으로써, 기판의 관통공 부분에 형성된 자유지지 그래핀의 손상을 방지할 수 있어 대면적의 자유지지 그래핀을 제조할 수 있는 자유지지형 나노박막 제조 방법 및 제조 장치에 관한 것이다.

대표도 - 도5



(72) 발명자

김상민

대구광역시 수성구 효행로 24, 럭키골든아파트
6-207

김재현

대전광역시 유성구 어은로 57, 한빛아파트 127동
208호

이학주

대전광역시 서구 대덕대로 415, 상아아파트
102-807

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 M02710
부처명 지식경제부
연구사업명 지경부-국가연구개발사업(II)
연구과제명 안전성 향상을 위한 나노 제품 설계 기술 (3/3)
주관기관 한국기계연구원
연구기간 2011.11.01 ~ 2012.10.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 M03220
부처명 지식경제부
연구사업명 지경부-국가연구개발사업(II)
연구과제명 유연 나노박막용 대면적 전사 및 연속 생산시스템 기술 개발 (2/3)
주관기관 한국기계연구원
연구기간 2012.06.01 ~ 2013.05.31

특허청구의 범위

청구항 1

폴리머층(300)의 일면에 나노박막이 형성된 적층체를 상하면을 관통하는 관통공(110)이 형성된 기판(100) 상면에 나노박막이 밀착되도록 전사하여, 기판(100) 상면에 나노박막이 형성되고 그 상면에 폴리머층(300)이 형성되도록 하는 단계(S10);

상기 기판(100)을 뒤집어 폴리머층(300)이 하측에 위치하도록 한 후 용매(600)에 상기 폴리머층(300)을 접촉시켜 폴리머층(300)을 제거하되, 상기 기판(100)의 관통공(110)에 용매(600)가 유입되지 않도록 하여 폴리머층(300)을 제거하는 단계(S20); 및

상기 나노박막이 전사된 기판(100)을 건조시키는 단계(S30); 를 포함하는 자유지지형 나노박막 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 나노박막은 그래핀층(200)인 것을 특징으로 하는 자유지지형 나노박막 제조 방법.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 그래핀층(200)은 화학기상증착(CVD)으로 합성되는 것을 특징으로 하는 자유지지형 나노박막 제조 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 S20단계는,

상기 기판(100)을 뒤집어 폴리머층(300)이 하측에 위치하도록 하는 단계(S21);

상기 기판(100)을 식각 용기(400) 내부 바닥에서 일정거리 이격되도록 배치하는 단계(S22); 및

상기 식각 용기(400) 일측으로 용매(600)를 주입하고 타측으로 용매(600)를 배출시켜 폴리머층(300)을 용매(600)에 접촉시키되, 상기 기판(100)의 관통공(110)에 용매(600)가 유입되지 않도록 하여 폴리머층(300)을 제거하는 단계(S23); 를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 자유지지형 나노박막 제조 방법.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 기판(100)은 중력 수평면에 대해 일정각도 경사지게 배치되고, 상기 용매(600)는 상기 기판의 경사진 상측으로 주입되어 하측으로 배출되는 것을 특징으로 하는 자유지지형 나노박막 제조 방법.

청구항 6

내부가 중공되게 형성되어 기판(100) 및 용매(600)가 수용되는 식각 용기(400);

상기 식각 용기(400)의 일측에 형성되어 용매(600)가 주입되는 유입구(410) 및 식각 용기의 타측에 형성되어 용매(600)가 배출되는 배출구(420);

상기 기관(100)을 식각 용기(400)의 바닥면으로부터 일정높이 이격되도록 지지하는 지지대(500); 및
 상기 유입구(410)에 연결되어 용매(600)의 주입량을 조절할 수 있는 용매 주입장치; 를 포함하여 이루어지며,
 상기 유입구(410) 및 배출구(420)는 상기 식각 용기(400)의 측면 하측에 각각 형성되고,
 상기 지지대(500)는 상기 기관(100)이 중력 수평면에 대해 경사지게 지지되도록 형성되며, 상기 기관(100)의 유입구(410)측이 상측으로 경사지게 형성되는 것을 특징으로 하는 자유지지형 나노박막 제조 장치.

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 자유지지형 나노박막 제조 방법 및 제조 장치에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 화학기상증착(CVD)으로 합성된 그래핀층을 폴리머층에 전사하고, 이를 다수개의 관통공이 형성된 기관에 밀착시켜 기관 상면에 그래핀층이 형성되고 그 상면에 폴리머층이 형성되도록 한 후, 기관을 뒤집어 식각용기에 담가 폴리머층이 용매에 잠기도록 하여 폴리머층을 제거되 기관이 용매에 잠기지 않은 상태에서 폴리머층을 제거한 후 건조시킴으로써, 기관의 관통공 부분에 형성된 자유지지 그래핀의 손상을 방지할 수 있어 대면적의 자유지지 그래핀을 제조할 수 있는 자유지지형 나노박막 제조 방법 및 제조 장치에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 그래핀(graphene)은 연필심으로 쓰이는 흑연 즉 '그래파이트(graphite)'와 탄소이중결합을 가진 분자를 뜻하는 접미사(-ene)를 결합하여 만든 용어이다.

[0003] 흑연은 탄소를 6각형의 벌집모양으로 층층이 쌓아올린 구조로 이루어져 있는데 그래핀은 흑연에서 가장 얇게 한 겹을 떼어낸 것이라 보면 된다. 탄소동소체인 그래핀은 탄소나노튜브, 풀러렌(Fullerene)처럼 원자번호 6번인 탄소가 구성된 나노물질이다. 한 층의 그래핀은 2차원 평면 형태를 가지고 있으며, 두께는 0.335nm 정도로 매우 얇으면서 물리적, 화학적 안정성도 높다. 또한, 구리보다 100배 이상 전기가 잘 통하고 반도체로 주로 쓰이는 단결정 실리콘보다 100배 이상 전자를 빠르게 이동시킬 수 있다. 게다가 강도는 강철보다 200배 이상 강하며, 최고의 열전도성을 자랑하는 다이아몬드보다 2배 이상 열전도성이 높으며, 투광성이 우수한 특징이 있다. 또 휨 특성(flexibility)이 뛰어나 늘리거나 구부려도 전기적 성질을 잃지 않는다. 이런 특성으로 인해 그래핀은 차세대 신소재로 각광받는 탄소나노튜브를 뛰어넘는 소재로 평가받으며 '꿈의 나노물질'이라 불린다. 그리하여 그래핀은 구부릴 수 있는 디스플레이나 전자종이, 착용식 컴퓨터(wearable computer), 초고속 트랜지스터 등을 만들 수 있는 전자정보 산업분야의 미래 신소재로 주목받고 있다.

[0004] 이러한 그래핀은 일반적으로 기관(substrate)의 일면에 밀착되어 기관에 의해 지지되는 형태로 제조된다. 그런데 이렇게 기관에 의해 지지되는 그래핀은 본래의 광학적, 물리적 특성이 매우 저하된다. 따라서 그래핀 자체의 우수한 물성 및 특성을 확보하기 위해서는 기관을 제거한 자유지지 형태(기관에서 그래핀이 떠있는 형태)의 그래핀 구조물이 필수적이다. 이때, 이러한 자유지지 그래핀 구조물을 이용한 응용을 위해서는 자유지지된 그래핀의 면적이 매우 넓은 것이 바람직하다.

- [0005] 그러나 화학기상증착(CVD; Chemical vapor deposition)으로 합성된 그래핀의 경우 결함(defect) 등의 영향으로 인해 대면적의 자유지지 그래핀 구조물을 제작하는 것이 매우 어려운 실정이다.
- [0006] 그리고 이와 같이 화학기상증착에 의해 제조된 자유지지 그래핀은, 흑연으로부터의 박리법을 이용하여 제조된 그래핀에 비해 많은 연구가 진행되어 있지 않으며, 기존의 화학기상증착에 의해 제조된 자유지지 그래핀은 크기가 매우 제한적으로 최대 $\phi 50\mu\text{m}$ 이다.
- [0007] 이와 같이 종래의 화학기상증착에 의해 합성된 그래핀을 이용하여 자유지지 그래핀을 제조하는 방법은, 기판에 관통공을 형성하고 그 기판 위에 그래핀이 전사되도록 하여 자유지지 그래핀을 제조한다.
- [0008] 보다 상세하게는 우선 도 1과 같이 구리 박판(10) 위에 그래핀층(20)이 합성된 상태에서 그래핀층(20)에 스핀코팅을 이용하여 PMMA와 같은 폴리머층(30)을 형성하고, 이를 용매(40)에 담가 구리 박판(10)을 녹여 제거한 다음 증류수(50)에 세척하고 꺼내 건조하여 폴리머층(30)에 그래핀층(20)이 전사되도록 한다. 이때, 폴리머층을 형성하는 것은 용매에 구리 박막이 녹으면서 그래핀층이 변형되는 것을 방지하기 위한 것이다. 이후 도 2와 같이 다수개의 관통공(61)이 형성된 기판(60)에 그래핀층(20)이 밀착되도록 한 후 이를 아세톤 용액(70)에 담가 폴리머층(30)을 녹여 제거하고 세척 및 건조하여 관통공(61) 부분의 그래핀이 기판에 떠있는 상태의 자유지지 그래핀을 제조한다.
- [0009] 이때, 폴리머층을 제거하기 위하여 기판이 아세톤 용액에 잠기도록 담그게 되므로 기판에 형성된 관통공에 아세톤 용액이 유입되고, 건조 과정에서 관통공에 유입된 아세톤 용액이 건조되면서 모세관 현상에 의해 관통공 내부의 압력 저하에 의해 그래핀층의 변형 및 파손이 발생된다. 즉, 기판에 형성된 관통공의 일면은 그래핀층에 의해 막혀있는 상태이고, 이 상태에서 관통공에 채워진 아세톤 용액이 증발하면서 그래핀층의 반대측으로 아세톤이 건조되어 빠져나가면서 모세관 현상에 의해 공간이 발생하고 그 내부 공간의 압력이 저하되면서 그래핀층이 관통공 내측으로 당겨지게 되므로, 그래핀층에 큰 힘이 작용하여 그래핀의 손상 및 파손이 발생하는 문제점이 있다.
- [0010] 또한, 면적이 넓은 자유지지 그래핀을 제조하기 위해 기판의 관통공의 크기를 크게 할수록 자유지지된 그래핀에 존재하는 결함의 수도 면적에 비례하여 증가하므로, 매우 작은 모세관 압력에 의해서도 그래핀이 더욱 쉽게 파손될 수 있는 문제점이 있다.
- [0011] 이와 관련된 종래 기술로는 미국공개특허(2011/0200787)인 "SUSPENDED THIN FILM STRUCTURES(자유지지 박막 구조)"가 개시되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0012] (특허문헌 0001) US 2011/0200787 A1 (2011.08.189.)

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0013] 본 발명은 상술한 바와 같은 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로서, 본 발명의 목적은 화학기상증착으로 합성된 그래핀층을 폴리머층에 전사하고, 이를 다수개의 관통공이 형성된 기판에 밀착시켜 기판 상면에 그래핀층이 형성되고 그 상면에 폴리머층이 형성되도록 한 후, 기판을 뒤집어 식각용기에 담가 폴리머층이 용매에 잠기도록 하여 폴리머층을 제거하되 기판이 용매에 잠기지 않은 상태에서 폴리머층을 제거한 후 건조시킴으로써, 폴리머층 제거를 위한 용매가 기판의 관통공에 유입되지 않도록 하여 기판의 관통공 부분에 형성된 자유지지 그래핀의 손상을 방지할 수 있어 대면적의 자유지지 그래핀을 제조할 수 있는 자유지지형 나노박막 제조 방법 및 제조 장치를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0014] 상기한 바와 같은 목적을 달성하기 위한 본 발명의 자유지지형 나노박막 제조 방법은, 폴리머층(300)의 일면에 나노박막이 형성된 적층체를 상하면을 관통하는 관통공(110)이 형성된 기관(100) 상면에 나노박막이 밀착되도록 전사하여, 기관(100) 상면에 나노박막이 형성되고 그 상면에 폴리머층(300)이 형성되도록 하는 단계(S10); 상기 기관(100)을 뒤집어 폴리머층(300)이 하측에 위치하도록 한 후 용매(600)에 상기 폴리머층(300)을 접촉시켜 폴리머층(300)을 제거하되, 상기 기관(100)의 관통공(110)에 용매(600)가 유입되지 않도록 하여 폴리머층(300)을 제거하는 단계(S20); 및 상기 나노박막이 전사된 기관(100)을 건조시키는 단계(S30); 를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 한다.
- [0015] 또한, 상기 나노박막은 그래핀층(200)인 것을 특징으로 한다.
- [0016] 또한, 상기 그래핀층(200)은 화학기상증착(CVD)으로 합성되는 것을 특징으로 한다.
- [0017] 또한, 상기 S20단계는, 상기 기관(100)을 뒤집어 폴리머층(300)이 하측에 위치하도록 하는 단계(S21); 상기 기관(100)을 식각 용기(400) 내부 바닥에서 일정거리 이격되도록 배치하는 단계(S22); 및 상기 식각 용기(400) 일측으로 용매(600)를 주입하고 타측으로 용매(600)를 배출시켜 폴리머층(300)을 용매(600)에 접촉시키되, 상기 기관(100)의 관통공(110)에 용매(600)가 유입되지 않도록 하여 폴리머층(300)을 제거하는 단계(S23); 를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 한다.
- [0018] 또한, 상기 기관(100)은 중력 수평면에 대해 일정각도 경사지게 배치되고, 상기 용매(600)는 상기 기관의 경사진 상측에서 주입되어 하측으로 배출되는 것을 특징으로 한다.
- [0019] 그리고 본 발명의 자유지지형 나노박막 제조 장치는, 내부가 중공되게 형성되어 기관(100) 및 용매(600)가 수용되는 식각 용기(400); 상기 식각 용기(400)의 일측에 형성되어 용매(600)가 주입되는 유입구(410) 및 식각 용기의 타측에 형성되어 용매(600)가 배출되는 배출구(420); 및 상기 기관(100)을 식각 용기(400)의 바닥면으로부터 일정높이 이격되도록 지지하는 지지대(500); 를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 한다.
- [0020] 또한, 상기 유입구(410)는 상기 식각 용기(400)의 개방된 상측이 유입구(410)로 형성되며, 상기 배출구(420)는 상기 식각 용기(400)의 하측에 형성되는 것을 특징으로 한다.
- [0021] 또한, 상기 유입구(410) 및 배출구(420)는 상기 식각 용기(400)의 측면 하측에 각각 형성되는 것을 특징으로 한다.
- [0022] 또한, 상기 지지대(500)는 상기 기관(100)이 중력 수평면에 대해 경사지게 지지되도록 형성되되, 상기 기관(100)의 유입구(410)측이 상측으로 경사지게 형성되는 것을 특징으로 한다.
- [0023] 또한, 상기 유입구(410)에 연결되어 용매(600)의 주입량을 조절할 수 있는 용매 주입장치를 더 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

- [0024] 본 발명의 자유지지형 나노박막 제조 방법 및 제조 장치는, 기관을 뒤집어 식각용기에 담가 폴리머층이 용매에 잠기도록 하여 폴리머층을 제거하되 기관이 용매에 잠기지 않은 상태에서 폴리머층을 제거한 후 건조시킴으로써, 폴리머층 제거를 위한 용매가 기관의 관통공에 유입되지 않도록 하여 기관의 관통공 부분에 형성된 자유지지 그래핀의 손상을 방지할 수 있어 대면적의 자유지지 그래핀을 용이하게 제조할 수 있는 장점이 있다.
- [0025] 또한, 자유지지 그래핀의 크기를 크게 할 수 있어 그래핀 자체의 물성에 대한 관찰이 쉬워지므로, 화학기상증착으로 합성된 그래핀 자체의 물성을 평가하기 용이한 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

- [0026] 도 1은 종래의 자유지지형 나노박막 제조 방법을 나타낸 개략도.
 도 2는 도 1의 폴리머층에 전사된 그래핀층을 기관에 전사하여 자유지지 그래핀을 제조하는 방법을 나타낸 개략도.

- 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 자유지지형 나노박막 제조 방법 및 제조 장치를 나타낸 개략도.
- 도 4는 본 발명의 제조방법에 의해 제조된 자유지지형 나노박막(그래핀)을 나타낸 단면 개략도.
- 도 5 및 도 6은 본 발명의 다른 실시예에 따른 자유지지형 나노박막 제조 방법 및 제조 장치를 나타낸 구성도.
- 도 7은 자유지지 그래핀 및 그래핀이 파열되거나 찢어진 상태를 나타낸 사진.
- 도 8은 종래의 제조방법(Dipping)과 본 발명의 제조방법(Inverted floating)에 의해 제조된 자유지지 그래핀의 수율을 나타낸 그래프.
- 도 9는 트렌치 구조의 기판에 자유지지된 그래핀을 나타낸 사시도.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0027] 이하, 상기한 바와 같은 본 발명의 자유지지형 나노박막 제조 방법 및 제조 장치를 첨부된 도면을 참고하여 상세하게 설명한다.
- [0028] 도 3 및 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 자유지지형 나노박막 제조 방법 및 제조 장치와 이에 의해 제조된 자유지지 그래핀을 나타낸 개략도이다.
- [0029] 도시된 바와 같이 본 발명의 자유지지형 나노박막 제조 방법은, 폴리머층(300)의 일면에 나노박막이 형성된 적층체를 상하면을 관통하는 관통공(110)이 형성된 기판(100) 상면에 나노박막이 밀착되도록 전사하여, 기판(100) 상면에 그래핀층(200)이 형성되고 그 상면에 폴리머층(300)이 형성되도록 하는 단계(S10); 상기 기판(100)을 뒤집어 폴리머층(300)이 하측에 위치하도록 한 후 용매(600)에 상기 폴리머층(300)을 접촉시켜 폴리머층(300)을 제거하되, 상기 기판(100)의 관통공(110)에 용매(600)가 유입되지 않도록 하여 폴리머층(300)을 제거하는 단계(S20); 및 상기 나노박막이 전사된 기판(100)을 건조시키는 단계(S30); 를 포함하여 이루어진다.
- [0030] 이때, 상기 나노박막은 그래핀층(200)이 될 수 있으며, 나노미터 두께의 얇은 막 형태로 형성되는 다른 종류의 나노박막이 될 수도 있다.
- [0031] 우선, 상기 S10단계는 상하면을 관통하는 관통공(110)이 형성된 기판(100)의 상면에 그래핀층(200)이 형성되고 그 상면에 폴리머층(300)이 형성되도록, 폴리머층(300)의 일면에 그래핀층(200)이 형성된 적층체를 기판(100)에 전사하는 단계이다. 이때, 폴리머층(300)의 일면에 그래핀층(200)이 형성된 적층체는, 화학기상증착(CVD)으로 구리 박판위에 그래핀층(200)이 합성된 상태에서 그래핀층(200)에 스핀코팅을 이용하여 PMMA(polymethyl methacrylate)와 같은 폴리머층(300)을 형성하고, 이를 에칭액에 담가 구리 박판을 녹여 제거한 다음 세척 및 건조하여 폴리머층(300)에 그래핀층(200)이 전사되도록 제조될 수 있다. 이후 다수개의 관통공(110)이 형성된 기판(100)에 그래핀층(200)이 밀착되도록 하며, 이때 기판(100)과 폴리머층(300) 사이에 그래핀층(200)이 위치하도록 적층한 후 가압 롤러 사이를 통과시키면 반데르발스 힘에 의해 기판(100)과 그래핀층(200)이 밀착되도록 할 수 있다.
- [0032] 그리고 그래핀은 흑연(graphite)에서 얇게 한 겹을 떼어낸 것과 같으며, 원자 한 개의 두께로 이루어진 층을 형성하고 있어 한 층의 그래핀일 경우, 0.335nm 정도로 두께가 매우 얇다. 또한 그래핀은 물리적 안정성, 화학적 안정성, 전기전도도, 강도, 열전도도, 투광성 및 탄성이 우수한 소재이다. 이러한 그래핀은 일반적으로 화학기상증착(CVD, chemical vapor deposition) 방법에 의해 대면적으로 값싸게 단층 또는 복수층 형태로 형성될 수 있다. 또한, 상기 기판(100)은 일반적으로 SiO₂ 재질로 형성될 수 있고, 상하면을 관통하도록 다수개의 관통공(110)이 형성될 수 있다.
- [0033] 상기 S20단계는 S10단계가 완료되어 기판(100)의 상면에 그래핀층(200)과 폴리머층(300)이 차례로 형성된 상태에서, 상기 기판(100)을 뒤집어 폴리머층(300)을 용매에 접촉시켜 폴리머층(300)을 제거하여, 기판(100)에 그래핀층(200)만이 남아있도록 하는 단계이다. 즉, 기판(100)에 그래핀층(200)이 최종적으로 전사되도록 하는 것이다. 이때, 상기 폴리머층(300)은 PMMA(polymethyl methacrylate) 재질로 형성될 수 있으며, 용매(600)는 폴리머층(300)이 PMMA 재질일 경우 이를 녹여 제거할 수 있는 아세톤이 사용될 수 있다. 또한, 용매(600)는 식각 용기(400) 내에 담겨있거나, 식각 용기(400)에 일정한 수위를 유지하면서 유동되도록 구성될 수도 있다.
- [0034] 여기에서 상기 폴리머층(300)을 용매(600)에 접촉시켜 제거하되, 상기 기판(100)에 형성된 관통공(110)에 용매(600)가 유입되지 않도록 하여 폴리머층(300)을 제거한다. 즉, 기판(100)이 용매(600)에 잠기지 않은 상태에서 폴리머층(300)을 용매(600)에 접촉시키게 된다.

- [0035] 이와 같이 S20단계가 완료되면 상기 관통공(110) 내부에는 용매(600)가 채워지지 않고 비어있는 상태가 되며, 기관(100)의 하면은 그래핀층(200)이 밀착되어 그래핀층(200)의 하면에는 용매(600)가 묻어있는 상태가 된다.
- [0036] 이와 같이 S20단계가 완료된 기관을 식각 용기(400)에서 꺼내고, 이후 S30단계의 건조단계(S30)를 거쳐 묻어있던 용매(600)를 제거한 후 뒤집으면, 도 4와 같이 다수개의 관통공(110)이 형성된 기관(100)의 상면에 그래핀층(200)만이 전사되어 관통공(110)에 의해 자유지지된 그래핀이 제조될 수 있다.
- [0037] 이때, 건조단계(S30)에서 관통공(110)의 내부는 비어있고 일측은 개방된 상태이며 타측은 그래핀층(200)에 의해 막혀있는 상태에서, 그래핀층(200)에 묻어 있는 용매(600)를 건조시키게 되므로, 용매(600)가 건조되더라도 그래핀층(200)에 모세관 압력이 작용하지 않으므로 자유지지된 그래핀의 손상 및 파손을 방지할 수 있다. 즉, 종래에는 관통공 내부에 용매가 채워진 상태에서 용매가 건조되므로, 용매가 증발하면서 그래핀층의 반대측으로 건조되어 빠져나가면서 모세관 압력에 의해 그래핀층이 관통공 내측으로 당겨지고 그래핀층에 큰 힘이 작용하여 그래핀의 손상 및 파손이 발생하게 되는데, 본 발명의 자유지지 그래핀 제조방법을 이용하면 이를 방지할 수 있다.
- [0038] 그리하여 본 발명의 자유지지형 나노박막 제조 방법은, 기관을 뒤집어 식각용기에 담가 폴리머층이 용매에 잠기도록 하여 폴리머층을 제거하되 기관이 용매에 잠기지 않은 상태에서 폴리머층을 제거한 후 건조시킴으로써, 폴리머층 제거를 위한 용매가 기관의 관통공에 유입되지 않도록 하여 기관의 관통공 부분에 형성된 자유지지 그래핀의 손상을 방지할 수 있어 대면적의 자유지지 그래핀을 용이하게 제조할 수 있는 장점이 있다.
- [0039] 그리고 상기 그래핀층은 화학기상증착(CVD)으로 합성될 수 있다. 즉, CVD로 합성된 그래핀의 경우 관통공(110)의 크기 즉, 자유지지 그래핀의 크기가 커질수록 그래핀에 존재하는 결함(defect)의 수도 면적에 비례하여 커지게 된다. 따라서, 큰 면적의 CVD 합성 자유지지 그래핀 구조물은 매우 작은 모세관 압력에 의해서도 더욱 쉽게 파손될 수 있어, 기존의 방법을 사용하여 이를 제작하기는 매우 어렵다. 그러므로 본 발명의 자유지지 그래핀 제조방법을 이용하면, 자유지지 그래핀의 크기를 크게 제조할 수 있어 그래핀 자체의 물성에 대한 관찰이 쉬워지므로, CVD로 합성된 그래핀 자체의 물성을 평가하기 용이한 장점이 있다.
- [0040] 또한, 상기 S20단계는, 상기 기관(100)을 뒤집어 폴리머층(300)이 하측에 위치하도록 하는 단계(S21); 상기 기관(100)을 식각 용기(400) 내부 바닥에서 일정거리 이격되도록 배치하는 단계(S22); 및 상기 식각 용기(400) 일측으로 용매(600)를 주입하고 타측으로 용매(600)를 배출시켜 폴리머층(300)을 용매(600)에 접촉시키되, 상기 기관(100)의 관통공(110)에 용매(600)가 유입되지 않도록 하여 폴리머층(300)을 제거하는 단계(S23);를 포함하여 이루어질 수 있다.
- [0041] 이는 도 3과 같이 기관(100)을 뒤집어 폴리머층(300)이 하측에 위치하도록 하고 식각 용기(400) 바닥에서 일정거리 이격되도록 배치한 후, 용매(600)를 주입하고 배출시키면서 폴리머층(300)을 녹여 제거하는 방법이다. 이때에도 역시 기관(100)이 용매(600)에 잠기지 않도록 하여 관통공(110)에 용매(600)가 유입되지 않도록 한 상태에서 폴리머층(300)을 제거한다. 이때, 상기 기관(100)은 식각 용기(400) 내부에 구비되는 지지대(500)에 의해 식각 용기(400) 내부 바닥면에서 일정거리 이격되도록 구성될 수 있으며, 상기 지지대(500)는 막대 형태로 형성되고 기관(100)의 가장자리를 지지하도록 구성되어 용매(600)의 유동에 영향을 미치지 않도록 하는 것이 바람직하다. 그리고 용매(600)는 식각 용기(400)의 측벽과 기관(100)의 일측 사이의 공간인 유입구(410)로 그 상측에서 주입될 수 있으며, 용매의 주입량을 조절할 수 있도록 주사기와 같은 용매 주입장치를 이용할 수 있다. 주입된 용매(600)는 폴리머층(300)과 식각 용기(400) 바닥 사이를 통과하면서 폴리머층(300)을 녹이고 식각 용기(400)의 하측에 형성되는 배출구(420)로 배출되도록 구성될 수 있다. 즉, 용매를 지속적으로 유동시키면서 폴리머층과 접촉시키는 방법이다.
- [0042] 그리하여 유동되는 용매에 의해 폴리머층을 빠르게 녹여 제거할 수 있다. 이때, 유동되는 용매의 유속이 너무 빠를 경우 폴리머층 제거에 역효과가 일어날 수 있으며 용매가 기관 위로 넘쳐 관통공으로 유입될 수 있으므로 적절한 유속을 유지하는 것이 바람직하다. 또한, 용매의 온도를 상온보다 높게 유지하여 폴리머층을 더욱 빠르고 완벽하게 제거할 수도 있다.
- [0043] 또한, 상기 기관(100)은 중력 수평면에 대해 일정각도 경사지게 배치되고, 상기 용매(600)는 상기 기관의 경사진 상측에서 주입되어 하측으로 배출되도록 구성될 수 있다.
- [0044] 이는 도 5와 같이 기관(100)을 일정각도 기울여 중력 수평면에 대해 경사지게 한 후, 용매를 폴리머층(300)과 식각 용기(400) 바닥면 사이로 유동시켜 폴리머층(300)을 제거하는 방법이다. 이때, 지지대(500)의 길이를 다르게 형성하여 기관(100)을 경사지게 지지하도록 할 수 있다.

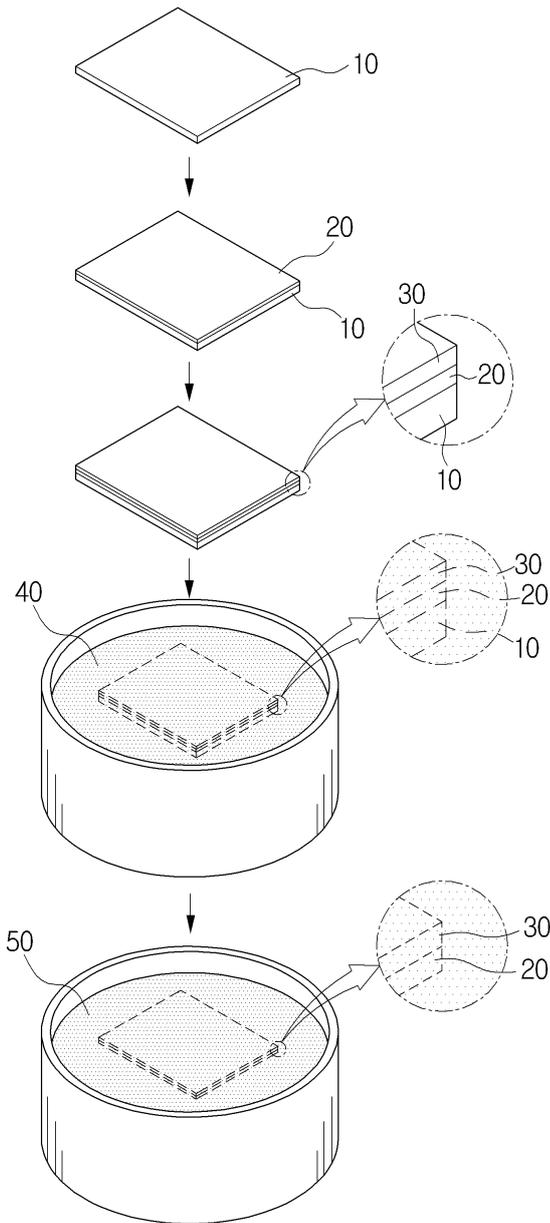
- [0045] 그리하면 용매(600)의 주입시 유입구(410)측 기관(100)의 상부로 용매(600)가 넘치는 것을 방지할 수 있고, 또한, 폴리머층(300)이 전부 제거된 후 용매(600)와 그래핀층(200)이 접촉되어 있다가 떨어질 때 용매(600)의 표면장력에 의해 그래핀층(200)이 손상되는 것을 방지할 수 있다.
- [0046] 또한, 도 6과 같이 식각 용기(400)의 하측에 유입구(410)와 배출구(420)를 형성하여 용매(600)가 유동되도록 할 수도 있다. 이때, 기관(100)이 경사진 상태에서 용매(600)의 유입측과 배출측 수위가 다르나, 용매 자체의 표면장력에 의해 다른 수위를 유지할 수 있다.
- [0047] 그리고 중력 수평에 대한 기관의 경사각(α)은 $0^\circ \sim 10^\circ$ 가 바람직하고, 경사각이 너무 클 경우에는 배출구(420)측으로 용매(600)가 넘쳐 관통공(110)으로 유입될 수 있으며 용매(600)의 유속에 의해 관통공(110) 부분의 그래핀층(200)에 손상이 발생할 가능성이 있으므로 적절한 각도를 유지하는 것이 바람직하다.
- [0048] 상기와 같이 본 발명의 자유지지형 나노박막을 제조하기 위한 제조 장치는, 내부가 중공되게 형성되어 기관(100) 및 용매(600)가 수용되는 식각 용기(400); 상기 식각 용기(400)의 일측에 형성되어 용매(600)가 주입되는 유입구(410) 및 식각 용기의 타측에 형성되어 용매(600)가 배출되는 배출구(420); 및 상기 기관(100)을 식각 용기(400)의 바닥면으로부터 일정높이 이격되도록 지지하는 지지대(500);를 포함하여 이루어질 수 있다. 즉, 식각 용기(400)의 일측의 유입구(410)에서 용매(600)를 주입하고 타측의 배출구(420)로 용매(600)를 배출하면서 기관(100) 하측의 폴리머층(300)을 제거할 수 있도록 구성된다.
- [0049] 그리고 상기 유입구(410)는 상기 식각 용기(400)의 개방된 상측이 유입구(410)로 형성되며, 상기 배출구(420)는 상기 식각 용기(400)의 하측에 형성될 수 있다. 또한, 상기 유입구(410) 및 배출구(420)는 상기 식각 용기(400)의 측면 하측에 각각 형성될 수 있다. 즉, 상기 유입구(410)는 식각 용기(400)의 개방된 상측이 되거나 또는 측면 일측에 형성될 수 있으며, 상기 배출구(420)는 유입구(410)의 반대측 식각 용기(400)의 하면 또는 측면 하측에 형성될 수 있다.
- [0050] 또한, 상기 지지대(500)는 상기 기관(100)이 중력 수평면에 대해 경사지게 지지되도록 형성되며, 상기 기관(100)의 유입구(410)측이 상측으로 경사지게 형성될 수 있다. 이때, 상기 지지대(500)는 기관(100)의 양측을 지지할 수 있도록 식각 용기(400)의 바닥면에서 높이방향 상측으로 연장 형성되며, 유입구(410)측의 지지대(500)가 더 길게 형성되어 기관(100)이 중력 수평면에 대해 경사지게 배치되도록 형성될 수 있다. 또한, 상기 지지대(500)는 식각 용기(400)의 내부 측벽에 높이가 다르게 형성될 수도 있으며, 식각 용기(400)의 상단 양측에 걸치는 형태로 형성되어 기관(100)을 지지할 수도 있다.
- [0051] 또한, 상기 유입구(410)에는 용매(600)의 주입량을 조절할 수 있는 용매 주입장치가 연결될 수 있다.
- [0052] 그리고 기관(100)에 형성되는 관통공(110)은 다양한 형태로 형성될 수 있으나 일반적으로 원형으로 형성되며, 본 발명의 제조방법을 이용하면 CVD로 합성된 그래핀으로 자유지지 그래핀을 형성하는 경우 최대 $\phi 114\mu\text{m}$ 까지 제조가 가능하다. 도 7을 참조하면 좌측 상단의 사진은 기관에 형성된 관통공에 의해 자유지지된 그래핀을 나타내며, 우측 상단 및 하단의 사진은 자유지지된 그래핀이 파열되거나 찢어진 상태를 나타낸다.
- [0053] 이와 같은 본 발명의 자유지지형 나노박막 제조 방법은 기관을 뒤집어서 용매에 띄우는 방법(Inverted floating)으로, 종래의 기관을 용매에 담그는 방법(Dipping)과 수율을 조사하여 비교하면 그 효과를 확실히 알 수 있으며, 도 8은 본 발명의 방법과 종래의 방법에 의해 제조된 자유지지 그래핀의 수율을 나타낸 그래프이다.
- [0054] 도시된 바와 같이 종래 방법과 본 발명의 방법을 통해 제조된 자유지지 그래핀의 관통공의 직경별 수율(Yield rate)을 비교해 보면, 관통공의 크기(Hole size)가 클수록(자유지지된 그래핀의 면적이 넓을수록) 본 발명의 제조방법에 의해 제조된 자유지지 그래핀의 수율이 월등히 높은 것을 알 수 있다. 즉, 본 발명의 제조방법을 이용하면 홀 크기 뿐만 아니라, 대면적의 웨이퍼 상에 자유지지 그래핀을 높은 수율로 형성하여, 대면적의 자유지지 그래핀을 용이하게 제조할 수 있으며 그 생산성을 향상시킬 수 있다. 또한 도 9와 같이 관통공만이 아닌 트렌치(Trench, 120) 구조의 기관(100)에도 적용 가능함에 따라 반도체 소자응용 및 그래핀 자체 물성분석에 용이하다.
- [0055] 본 발명은 상기한 실시 예에 한정되지 아니하며, 적용범위가 다양한 것은 물론이고, 청구범위에서 청구하는 본 발명의 요지를 벗어남이 없이 당해 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 누구든지 다양한 변형 실시가 가능한 것은 물론이다.

부호의 설명

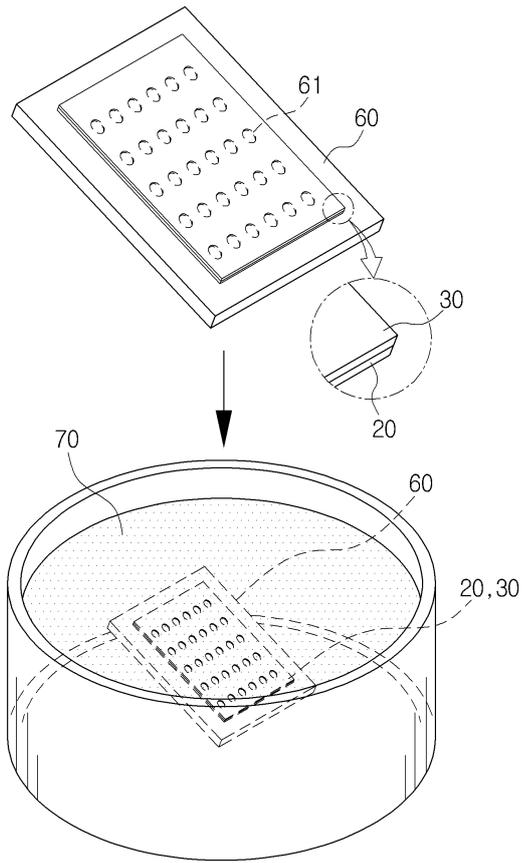
- [0056] 100 : 기관
 110 : 관통공 120 : 트렌치
 200 : 그래핀층 300 : 폴리머층
 400 : 식각 용기
 410 : 유입구 420 : 배출구
 500 : 지지대 600 : 용매
 α : 중력 수평에 대한 기관의 경사각

도면

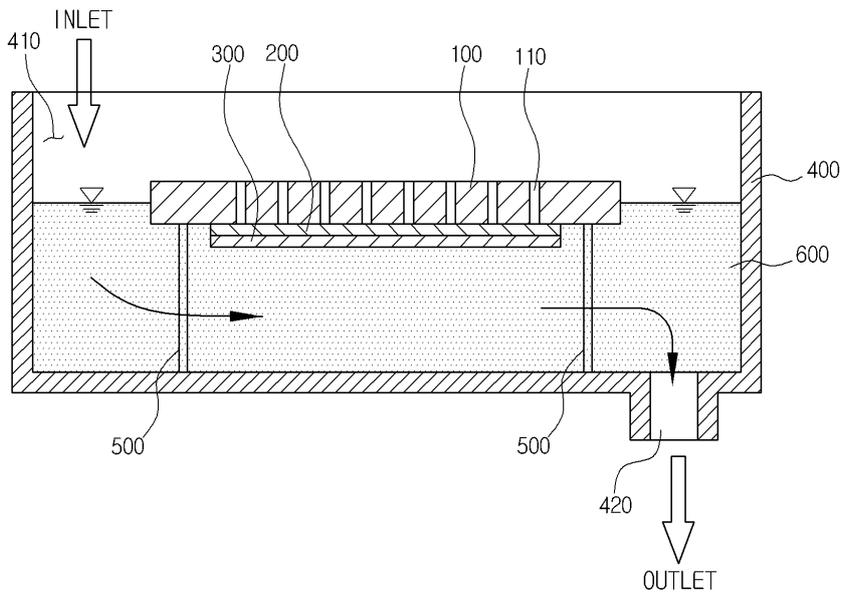
도면1



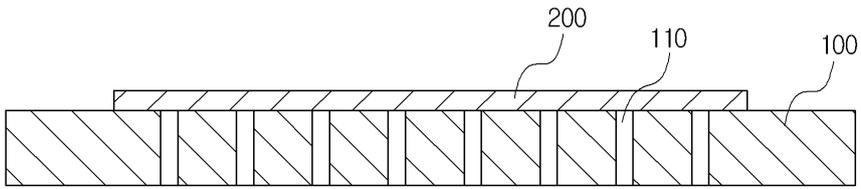
도면2



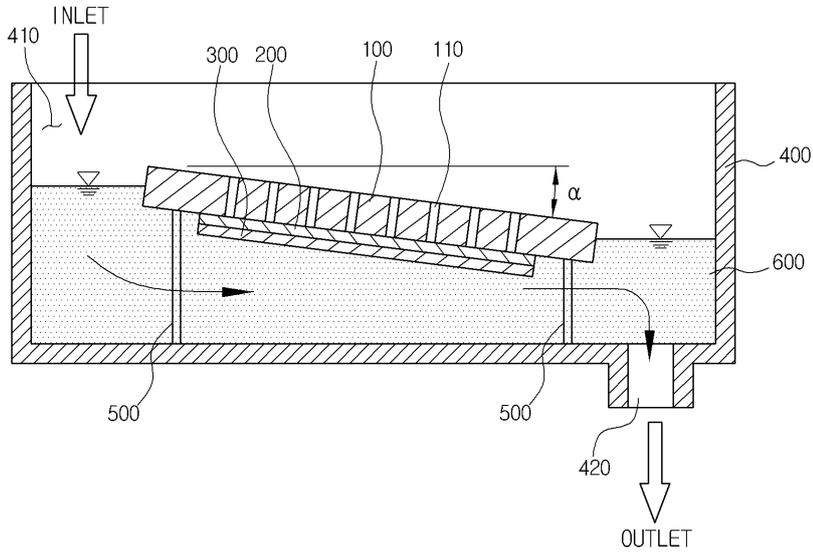
도면3



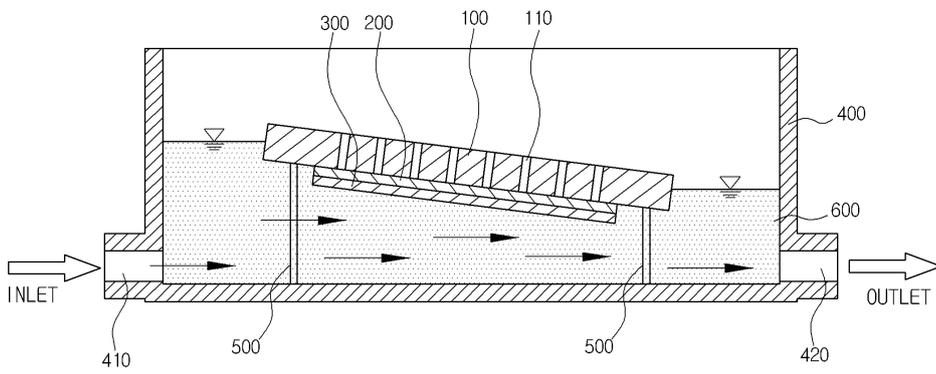
도면4



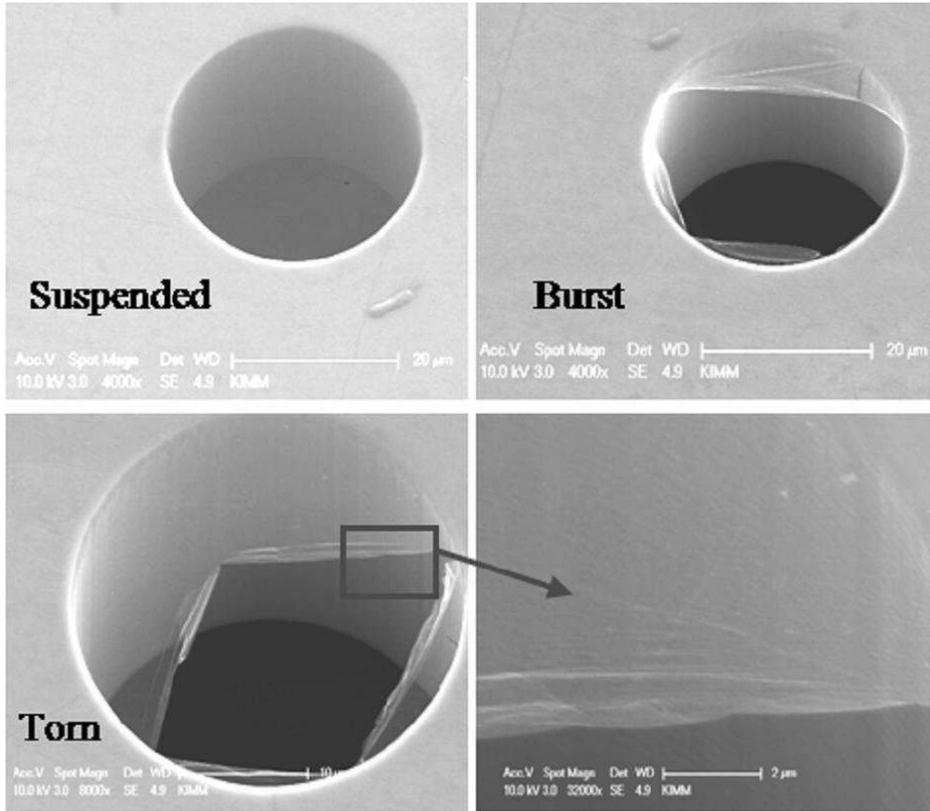
도면5



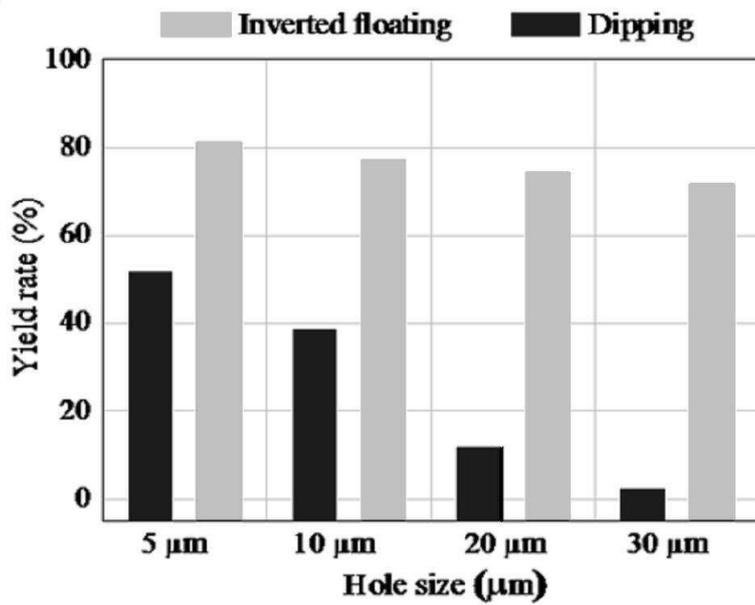
도면6



도면7



도면8



도면9

