



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년05월08일
(11) 등록번호 10-1262310
(24) 등록일자 2013년05월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 29/786 (2006.01) H01L 21/336 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2011-0090703
(22) 출원일자 2011년09월07일
심사청구일자 2011년09월07일
(65) 공개번호 10-2013-0027231
(43) 공개일자 2013년03월15일
(56) 선행기술조사문헌
EP02362459 A1*
JP2011066427 A
KR1020110048251 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)
김경은
인천광역시 남구 인주대로375번길 24-1 (주안동)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인엠에이피에스

전체 청구항 수 : 총 10 항

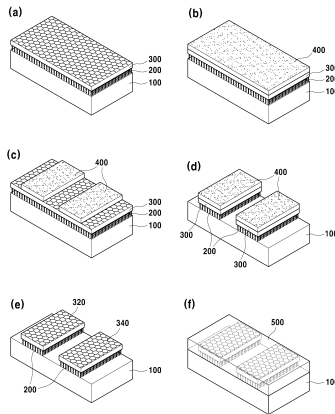
심사관 : 설관식

(54) 발명의 명칭 그래핀의 개질 방법, 및 상기를 이용한 소자

(57) 요약

본원은, 전자 주는기 (electron donating group)를 함유하는 자기조립단분자층 및 상기 전자 주는기에 접하여 형성된 그래핀을 포함하는, 그래핀 및 자기조립단분자 적층 구조체 및 이를 이용한 소자에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

박재성

경상북도 포항시 남구 효자동 포항공과대학교 2동
1202호

김영수

서울특별시 서초구 효령로77길 20, ESA아파트 110
7호 (서초동)

특허청구의 범위

청구항 1

전자 주는기 (electron donating group)를 함유하는 자기조립단분자층 및 상기 전자 주는기에 접하여 형성된 그래핀을 포함하고, 상기 전자 주는기에 의하여 상기 그래핀이 n-도핑되는 것인, 그래핀 및 자기조립단분자 적층 구조체.

청구항 2

삭제

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 전자 주는기는 아민기, 알킬기, 알콕시기, 할로기, -OH, 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것인, 그래핀 및 자기조립단분자 적층 구조체.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 자기조립단분자층은, 아미노트리에틸실란 (Aminotriethoxysilane), 옥타데실트리클로로실란 (Octadecyltrichlorosilane), 브로모트리에톡시실란 (Bromotriethoxysilane), 클로로트리에톡시실란 (Chlorotriethoxysilane), 하이드록시트리에톡시실란 (Hydroxytriethoxysilane), 또는 트리데카플루오로-n-옥틸트리에톡시실란 (tridecafluoro-n-octyltriethoxysilane), N-[2-아미노에틸]-3-아미노프로필트리메톡시실란 (N-[2-Aminoethyl]-3-Aminopropyltrimethoxysilane), (3-트리메톡실릴프로필)디에틸렌트리아민 ((3-Trimethoxysilylpropyl)Diethylenetriamine), (3-아미노프로필)트리에톡시실란 ((3-Aminopropyl)triethoxysilane), N-(트리메톡실릴프로필)에틸렌디아민트리아세트산 (N-(Trimethoxysilylpropyl)Ethylenediamine Triacetic Acid), 에폭시헥실트리에톡시실란 (Epoxyhexyltriethoxysilan), 에틸렌디아민 (Ethylenediamine), 아미노기를 함유하는 다면 올리고머 실세스퀴옥산 (polyhedral oligomeric silsesquioxane) 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것인, 그래핀 및 자기조립단분자 적층 구조체.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 그래핀이 1 mm^2 이상의 면적을 갖는 시트 형태를 가지는 것인, 그래핀 및 자기조립단분자 적층 구조체.

청구항 6

제 1 항 및 제 3 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 따른 그래핀 및 자기조립단분자 적층 구조체를 포함하는 소자.

청구항 7

소스 전극 및 드레인 전극;

상기 소스 전극과 상기 드레인 전극 사이에 형성되는 채널 영역; 및

게이트 전극;

을 포함하는, 박막 트랜지스터로서,

상기 소스 전극 및 드레인 전극은 각각 전자 주는기 (electron donating group)를 함유하는 자기조립단분자층 및 상기 전자 주는기에 접하여 형성된 그래핀을 포함하며, 상기 전자 주는기에 의하여 상기 그래핀이 n-도핑되는 것인,

박막 트랜지스터.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 전자 주는기는 아민기, 알킬기, 알콕시기, 할로기, -OH, 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것인, 박막 트랜지스터.

청구항 9

제 7 항에 있어서,

상기 자기조립단분자층은, 아미노트리에틸실란 (Aminotriethoxysilane), 옥타데실트리클로로실란 (Octadecyltrichlorosilane), 브로모트리에톡시실란 (Bromotriethoxysilane), 클로로트리에톡시실란 (Chlorotriethoxysilane), 하이드록시트리에톡시실란 (Hydroxytriethoxysilane), 또는 트리데카플루오로-n-옥틸트리에톡시실란 (tridecafluoro-n-octyltriethoxysilane), N-[2-아미노에틸]-3-아미노프로필트리메톡시실란 (N-[2-Aminoethyl]-3-Aminopropyltrimethoxysilane), (3-트리메톡실릴프로필)디에틸렌트리아민 ((3-Trimethoxysilylpropyl)Diethylenetriamine), (3-아미노프로필)트리에톡시실란 ((3-Aminopropyl)triethoxysilane), N-(트리메톡실릴프로필)에틸렌디아민트리아세트산 (N-(Trimethoxysilylpropyl)Ethylenediamine Triacetic Acid), 에폭시헥실트리에톡시실란 (Epoxyhexyltriethoxysilan), 에틸렌디아민 (Ethylenediamine), 아미노기를 함유하는 다면 올리고머 실세스퀴옥산 (polyhedral oligomeric silsesquioxane) 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것인, 박막 트랜지스터.

청구항 10

제 7 항에 있어서,

상기 채널 영역은 유기 반도체를 포함하는 것인, 박막 트랜지스터.

청구항 11

제 10 항에 있어서,

상기 유기 반도체는 PTCDI(perlene tetracarboxylic diimide)-C13, PTCDI C-8(N,N-Dioctyl-3,4,9,10-perylenetetracarboxylic diimide), F16CuPc(copper hexadecafluorophthalocyanine), NTCD(1,4,5,8-naphthalenetetracarboxylic dianhydride) PTCD(perylenetetracarboxylic dianhydride) 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것인, 박막 트랜지스터.

명세서

기술분야

[0001] 본원은, 그래핀 및 자기조립단분자 적층 구조체 및 이를 이용한 소자에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 그래핀의 조절가능한 전기적 성질이 도핑에 의해 달성될 수 있기 때문에 그래핀의 도핑에 대하여 많은 관심이 집중되고 있다. 예를 들어, 그래핀 표면에 도펀트 원자를 증착하는 것은 그래핀과 도펀트 원자 사이에 전하 전달 프로세스에 의해서 격자간 도핑 (interstitial doping)을 유발하며, 이것은 그래핀의 일 함수의 변화를 가져온다. 그러나, Schedin 등에 의하여 발표된 논문 "Detection of Individual Gas Molecules Adsorbed on Graphene", Nat. Mater. 2007, 6, 652-655 및 Lohmann 등에 의하여 발표된 논문 "Four-Terminal Magneto-Transport in Graphene p-n Junctions Created by Spatially Selective Doping", Nano Lett. 2009, 9, 1973-1979 에 의하면, 대기 중에 H₂O (p-형) 또는 NH₃ (n-형) 분자 또한 그래핀을 도핑할 수 있으나, 이것은 도핑의 위치와 양을 제어하는 것을 어렵게 한다. 이러한 이유로, 지금까지 연구된 격자간 도핑은 보통 도펀트 분자의 불필요한 흡착을 회피하기 위한 진공 조건 하에서 수행되었다.

[0003] 이에, 그래핀 기반 전자 디바이스의 전기적 성질을 세밀하게 조절하기 위해 그래핀의 새로운 형태의 도핑 방법이 개발이 요구되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 본원은, 전자 주는기 (electron donating group)를 함유하는 자기조립단분자층을 이용하여 그래핀의 일함수를 조절하여 그래핀의 전기적 특성을 향상시킬 수 있는, 그래핀 및 자기조립단분자 적층 구조체 및 이를 이용한 소자를 제공한다.

[0005] 그러나, 본원이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0006] 본원의 제 1 측면은, 전자 주는기 (electron donating group)를 함유하는 자기조립단분자층 및 상기 전자 주는기에 접하여 형성된 그래핀을 포함하는, 그래핀 및 자기조립단분자 적층 구조체를 제공할 수 있다.

[0007] 본원의 제 2 측면은, 상기 본원의 제 1 측면에 따른 그래핀 및 자기조립단분자 적층 구조체를 포함하는 소자를 제공할 수 있다.

[0008] 본원의 제 3 측면은, 소스 전극 및 드레인 전극; 상기 소스 전극과 상기 드레인 전극 사이에 형성되는 채널 영역; 및 게이트 전극:을 포함하는, 박막 트랜지스터로서, 상기 소스 전극 및 드레인 전극은 각각 전자 주는기 (electron donating group)를 함유하는 자기조립단분자층 및 상기 전자 주는기에 접하여 형성된 그래핀을 포함하며, 상기 전자 주는기에 의하여 상기 그래핀이 n-도핑되는 것인, 박막 트랜지스터를 제공할 수 있다.

발명의 효과

[0009] 본원에 의하여, 자기조립단분자층에 의한 표면 개질에 의한 도핑 효과에 의하여 그래핀의 전하이동도가 현저히 향상될 수 있으며, 자기조립단분자층을 이용하여 표면개질된 그래핀에 있어서 그래핀의 일함수 및 도핑이 조절 가능함으로써 그래핀의 면저항 개선과 전기, 전자적 특성을 향상시킬 수 있다. 이러한 그래핀을 전극으로서 이용가능하며, 유기, 무기, 또는 유기무기 박막 트랜지스터 등 다양한 전기, 전자 소자에 응용하여 소자 특성을 향상시킬 수 있다. 또한, 본원에 의하여 상기한 바와 같이 전기, 전자적 특성이 향상된 그래핀을 소자뿐만 아니라, 고감도 센서, 디스플레이, 터치스크린, OLED 등에 적용할 수 있으며, 유기물과의 일함수 차이가 크지 않은 장점을 이용하여 유기태양전지에도 적용 가능하다.

도면의 간단한 설명

[0010] 도 1은 본원의 일 구현예에 따른 개질된 그래핀 전극을 포함하는 박막 트랜지스터의 제조 과정을 나타내는 개략도이다.

도 2는 본원의 일 실시예에 있어서 (a) SAMs으로 개질된 SiO₂ 기체 상에 그래핀을 전사하는 모식도, 및 (b)

SAMs으로 개질된 SiO₂ 기재의 확대도 (c) NH₂-SAMs를 패턴한 이미지이다.

도 3은 본원의 일 실시예에 있어서 NH₂-SAMs 처리된 곳의 라만 피크의 변화를 나타낸다.

도 4는 본원의 일 실시예에 있어서 (a) 2차 전자 방출 영역에서 다른 SAMs에서 그래핀 필름의 자외 광전자 방출 스펙트럼(ultraviolet photoemission spectra) (b) X선 광전자 방출 스펙트럼(X-ray photoemission spectra) (c) SAMs이 개질된 SiO₂ 기재 위에 금 전극을 증착한 그래핀 전계효과 트랜지스터(field-effect transistor; FET) (d) 처리되지 않은 SiO₂와 NH₂-SAM, CH₂-SAM으로 개질된 SiO₂위의 그래핀 FETs의 전사 특징을 나타내는 그래프이다.

도 5는 본원의 일 실시예에 있어서 (a) PTCDI-C13의 화학적 구조와 PTCDI-C13과 그래핀을 이용한 FET구조, (b) SiO₂위의 그래핀 전극의 FETs 특성, (c) NH₂-SAMs 위의 그래핀 전극의 FET 특성, (d) NH₂-SAMs의 on/off 비율, 및 (e) NH₂-SAM위의 그래핀의 일함수를 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0011] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본원이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 구현예 및 실시예를 상세히 설명한다.
- [0012] 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 구현예 및 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본원을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.
- [0013] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 "연결"되어 있다고 할 때, 이는 "직접적으로 연결"되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 소자를 사이에 두고 "전기적으로 연결"되어 있는 경우도 포함한다.
- [0014] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 "상에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.
- [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. 본원 명세서 전체에서 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.
- [0016] 본원 명세서 전체에서, 마쿠시 형식의 표현에 포함된 "이들의 조합"의 용어는 마쿠시 형식의 표현에 기재된 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 혼합 또는 조합을 의미하는 것으로서, 상기 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 의미한다.
- [0017] 본원 명세서에서 사용되는 "그래핀"이라는 용어는 복수개의 탄소원자들이 서로 공유결합으로 연결되어 폴리시클릭방향족 분자를 형성한 것으로서, 상기 공유결합으로 연결된 탄소 원자들은 기본 반복단위로서 6원환을 형성하나, 5원환 및/또는 7원환을 더 포함하는 것도 가능하다. 그 결과 상기 그래핀은 서로 공유결합된 탄소원자들(통상 sp² 결합)의 단일층으로서 보이게 된다. 상기 그래핀은 단일층으로 이루어질 수 있으나, 이들이 여러 개 서로 적층되어 복수층을 형성하는 것도 가능하며, 최대 100 nm 까지의 두께를 형성할 수 있다.
- [0018] 상기 그래핀의 기본 단위체는 탄소 6개로 이루어진 6원환이며, 이와 같은 6원환이 판상으로 서로 연결된 후, 서로 적층된 구조를 갖는다. 이와 같은 6원환 구조체는 육방정계 구조(hexagonal structure)와 유사하므로, 육방정계와 동일한 면지수 및 방향지수가 적용될 수 있다.
- [0019] 본원 명세서 전체에서, "자기조립단분자층(self-assembled monolayer; SAM)" 이란 용어는 표면 활성화 작용기를 함유하는 분자가 자발적으로 기재 표면에 흡착하여 화학적 결합을 통하여 형성된 단분자층을 의미하는 것으로서, 단일 분자(층) 단위에서 그 형태와 물성을 조절, 변형할 수 있는 특성을 갖는다.
- [0020] 본원 명세서 전체에 있어서, 단독으로 또는 또 다른 기의 일부분으로서 용어 "아미노"는 -NH₂를 의미한다. 또한, 상기 "아미노"는 동일하거나 상이할 수 있는 약 1 또는 약 2 개의 치환체, 예컨대 알킬, 아릴, 아릴알킬,

알케닐, 알키닐, 헤테로아릴, 헤테로아릴알킬, 사이클로헤테로알킬, 사이클로헤테로알킬알킬, 사이클로알킬, 사이클로알킬알킬, 할로알킬, 히드록시알킬, 알콕시알킬, 티오알킬, 카르보닐 또는 카르복실로 임의로 치환될 수 있다. 이러한 치환체는 카르복시산, 본원에 기재된 임의의 알킬 또는 아릴 치환체로 더 치환될 수 있다. 일 구현예에 있어서, 아미노기는 카르복실 또는 카르보닐로 치환되어 N-아실 또는 N-카르바모일 유도체를 형성한다.

[0021] 본원 명세서 전체에 있어서, 단독으로 또는 또 다른 기의 일부분으로서 용어 "알킬"은 달리 정의되지 않는다면 단독으로 또는 "알콕시", "아릴알킬", "할로알킬" 및 "알킬아미노" 와 같은 다른 용어와 함께 사용되는 경우, 약 1 내지 약 22 개의 탄소 원자, 또는, 약 1 내지 약 20 개의 탄소 원자, 또는, 약 1 내지 약 10 개의 탄소 원자, 또는 약 1 내지 약 6 개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 라디칼을 포함한다. 상기 또는, 약 1 내지 약 20 개의 탄소 원자, 또는, 약 1 내지 약 10 개의 탄소 원자, 또는 알킬기는 임의의 탄소 위치에서 다른 치환기에 의하여 치환될 수 있다. 예를 들어, 상기 알킬기로는 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, n-부틸, t-부틸, 이소부틸, 펜틸, 헥실, 이소헥실, 헵틸, 4,4-디메틸펜틸, 옥틸, 2,2,4-트리메틸펜틸, 노닐, 데실, 운데실, 도데실, 및 이들의 이성질체 등을 들 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 본원 명세서 전체에 있어서, 단독으로 또는 또다른 기의 일부분으로서 용어 "알콕시" 또는 "알킬티오"는 각각 산소 연결 (-O-) 또는 황 연결 (-S-)을 통해 결합된 상기 기재된 바와 같은 알킬기를 의미한다.

[0022] 본원 명세서 전체에 있어서, 용어 "할로젠" 또는 "할로"는 독립적인 성분에 대해 선택된 염소, 브롬, 불소 또는 요오드를 의미한다.

[0023] 본원의 제1측면에 따른 그래핀 및 자기조립단분자 적층 구조체는, 전자 주는기 (electron donating group)를 함유하는 자기조립단분자층 및 상기 전자 주는기에 접하여 형성된 그래핀을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0024] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 전자 주는기에 의하여 상기 그래핀이 n-도핑되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0025] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 전자 주는기는 아민기, 알킬기, 알콕시기, 할로기, -OH, 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0026] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 자기조립단분자층은, 아미노트리에틸실란 (Aminotriethoxysilane), 옥타데실 트리클로로실란 (Octadecyltrichlorosilane), 브로모트리에톡시실란 (Bromotriethoxysilane), 클로로트리에톡시실란 (Chlorotriethoxysilane), 하이드록시트리에톡시실란 (Hydroxytriethoxysilane), 또는 트리데카플루오로-n-옥틸트리에톡시실란 (Tridecafluoro-n-octyltriethoxysilane), N-[2-아미노에틸]-3-아미노프로필트리메톡시실란 (N-[2-Aminoethyl]-3-Aminopropyltrimethoxysilane), (3-트리메톡실릴프로필)디에틸렌트리아민 ((3-Trimethoxysilylpropyl)Diethylenetriamine), (3-아미노프로필)트리에톡시실란 ((3-Aminopropyl)triethoxysilane), N-(트리메톡실릴프로필)에틸렌디아민트리아세트산 (N-(Trimethoxysilylpropyl)Ethylenediamine Triacetic Acid), 에폭시헥실트리에톡시실란 (Epoxyhexyltriethoxysilan), 에틸렌디아민 (Ethylenediamine), 아미노기를 함유하는 다면 올리고머 실세스퀴옥산 (polyhedral oligomeric silsesquioxane) 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0027] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 그래핀이 1 mm² 이상의 면적을 갖는 시트 형태를 가지는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0028] 본원의 제 2 측면은, 상기 본원의 제 1 측면에 따른 그래핀 및 자기조립단분자 적층 구조체를 포함하는 소자를 제공할 수 있다.

[0029] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 소자는 박막 트랜지스터일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0030] 본원의 제 3 측면은, 상기 제 2 측면에 따른 박막 트랜지스터로서, 소스 전극 및 드레인 전극; 상기 소스 전극과 상기 드레인 전극 사이에 형성되는 채널 영역; 및 게이트 전극:을 포함하며, 상기 소스 전극 및 드레인 전극은 각각 전자 주는기 (electron donating group)를 함유하는 자기조립단분자층 및 상기 전자 주는기에 접하여 형성된 그래핀을 포함하며, 상기 전자 주는기에 의하여 상기 그래핀이 n-도핑되는 것일 수 있으나, 이에 제한되

는 것은 아니다.

- [0031] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 전자 주는기는 아민기, 알킬기, 알콕시기, 할로기, -OH, 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0032] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 자기조립단분자층은, 아미노트리에틸실란 (Aminotriethoxysilane), 옥타데실 트리클로로실란 (Octadecyltrichlorosilane), 브로모트리에톡시실란 (Bromotriethoxysilane), 클로로트리에톡시 실란 (Chlorotriethoxysilane), 하이드록시트리에톡시실란 (Hydroxytriethoxysilane), 또는 트리데카플루오로-n-옥틸트리에톡시실란 (tridecafluoro-n-octyltriethoxysilane), N-[2-아미노에틸]-3-아미노프로필트리메톡시 실란 (N-[2-Aminoethyl]-3-Aminopropyltrimethoxysilane), (3-트리메톡실릴프로필)디에틸렌트리아민 ((3-Trimethoxysilylpropyl)Diethylenetriamine), (3-아미노프로필)트리에톡시실란 ((3-Aminopropyl)triethoxysilane), N-(트리메톡실릴프로필)에틸렌디아민트리아세트산 (N-(Trimethoxysilylpropyl)Ethylenediamine Triacetic Acid), 에폭시헥실트리에톡시실란 (Epoxyhexyltriethoxysilan), 에틸렌디아민 (Ethylenediamine), 아미노기를 함유하는 다면 올리고머 실세스퀴 옥산 (polyhedral oligomeric silsesquioxane) 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0033] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 채널 영역은 유기 반도체를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아 니다.
- [0034] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 유기 반도체는 PTCDI(perlene tetracarboxylic diimide)-C13, PTCDI C-8(N,N-Dioctyl-3,4,9,10-perylenetetracarboxylic diimide), F16CuPc(copper hexadecafluorophthalocyanine), NTCDA(1,4,5,8-naphtha-lenetetracarboxylic dianhydride) PTCDA(perylene-tetracarboxylic dianhydride) 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0035] 상기 기재는, 예를 들어, 폴리에틸렌디옥시티오펜(polyethylenedioxythiophene; PEDOT), 폴리스티렌설포네이트 (polystyrenesulfonate; PSS), PEDOT-PSS, 폴리비닐피롤리돈(polyvinylpyrrolidone; PVP), 폴리에틸렌 테레프 탈레이트(PET), 폴리부틸렌테레프탈레이트(PBT), 폴리실란(polysilane), 폴리실록산(polysiloxane), 폴리실라잔 (polysilazane), 폴리에틸렌(PE), 폴리카르보실란(polycarbosilane), 폴리아크릴레이트(polyacrylate), 폴리메 타크릴레이트(polymethacrylate), 폴리메틸아크릴레이트(polymethylacrylate), 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA), 폴리에틸아크릴레이트(polyethylacrylate), 사이클릭 올레핀 코폴리머(COC), 폴리에틸메타크릴레이트 (polyethylmetacrylate), 사이클릭 올레핀 폴리머(COP), 폴리프로필렌(PP), 폴리이미드(PI), 폴리스타이렌 (PS), 폴리비닐클로라이드(PVC), 폴리아세탈(POM), 폴리에테르에테르케톤(PEEK), 폴리에스테르설포네(PES), 폴리 테트라플루오로에틸렌(PTFE), 폴리비닐리덴플로라이드(PVDF), 퍼플루오로알킬 고분자(PFA) 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0036] 상기 자기조립단분자층은 일정한 방향으로 유기 분자들이 배열되어 상기 자기조립단분자층이 증착되는 층의 분 자 배열을 조절하거나 층의 미세구조를 개선하여 전기 이동도를 향상시킬 수 있다.
- [0037] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 자기조립단분자층은, 코팅 방법, 디핑(dipping) 방법 또는 프린팅 방법에 의 해 형성되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 일 구현예에 있어서, 상기 자기조립단분자층은 용액 의 형태로 스핀 코팅 방법에 의해 기재에 도포하여 형성할 수 있거나 용액상태의 자기조립단분자층을 포함하는 욕조에 기재를 디핑시킴으로써 기재 상에 도포할 수 있다. 예를 들어, 톨루엔 용매 속에 OTS를 용해시켜 약 10 mM 농도를 만들고 약 300 K의 온도에서 20초 동안 침잠시켜 형성할 수 있다. 또한 상기 자기조립단분자층은 프 린팅 방법에 의해 원하는 위치에 프린팅함으로써 형성할 수도 있다.
- [0038] 본원의 일 구현예에 따르면, 자기조립단분자층의 아민(NH₂) 작용기와 같은 전자 주는기와 그래핀층 사이의 전자 이동을 이용하여 그래핀 n-도핑을 유도함으로써, 상기 그래핀이 개질되어 전기, 전자적 특성이 향상될 수 있다. 일 구현예에 있어서, 상기 그래핀의 도핑 효과로 그래핀의 전하이동도가 약 10 배 상승하여 그래핀의 전기적 특 성을 개선할 수 있다.
- [0039] 이와 관련하여, 자기조립단분자층 상에 그래핀은 자기조립단분자층의 작용기와 그래핀 사이에 전하 전달 프로세 스에 의해 도핑될 수 있다. 예를 들어, 아민(NH₂-) 작용기를 함유하는 아미노트리에톡시실란 (aminotriethoxysilane)을 포함하여 형성된 자기조립단분자층은 고립 전자쌍을 가지고 있고, 이러한 작용기는 전자주기(electron donating) 특성을 나타낸다. 이러한 이유로, 그래핀은 그래핀층이 자기조립단분자층 중에

NH₂-기능기와 같은 전자 주는기와 접촉할 때 n-도핑될 수 있다. 자기조립단분자층을 이용하는 도핑의 장점들 중 하나는 자기조립단분자층의 패턴닝성이다. 예를 들어, 자기조립단분자층은 자기조립단분자층 증착을 위한 블록킹층으로서 패턴화된 포토레지스트를 이용함으로써 규정된 영역에서 패턴화될 수 있다.

[0040] 상기 그래핀층은 당업계에 공지된 방법으로 제조된 것을 사용할 수 있다. 예를 들어, 상기 그래핀은 화학기상증착(chemical vapor deposition; CVD)법을 이용하여 형성되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않고 당업계에 공지된 방법을 이용하여 제조된 것을 특별히 제한 없이 사용할 수 있다. 상기 그래핀은 화학기상증착법을 이용하여 형성되는 것인 경우, 예를 들어, 금속 촉매층 상에 화학기상증착법을 이용하여 그래핀층을 성장시키기 위해 통상적으로 사용되는 방법이라면 특별히 제한 없이 사용될 수 있다. 예를 들어, 상기 그래핀층은 금속 촉매층 상에서 화학기상증착법을 이용할 수 있으며, 상기 화학기상증착법은 고온 화학기상증착(Rapid Thermal Chemical Vapor Deposition; RTCVD), 유도결합플라즈마 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), 및 플라즈마 화학기상증착(Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition; PECVD)을 포함할 수 있으나, 이제 제한되는 것은 아니다.

[0041] 상기 금속 촉매층은 상기 그래핀층의 성장을 용이하게 하는 촉매 역할을 하며, 그의 재료, 두께, 및 형태에 있어, 특별히 제한 없이 사용될 수 있다. 예를 들어, 상기 금속 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 군으로부터 선택된 하나 이상의 금속 또는 합금을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0042] 본원의 일 구현예에 따른 상기 박막 트랜지스터는 도 1에 나타낸 바와 같은 제조 공정에 의하여 형성될 수 있다. 이하에서는, 도 1을 참조하여, 본원의 일 구현예에 따른 박막 트랜지스터 및 그의 제조 방법에 대하여 구체적으로 설명한다.

[0043] 먼저, 도 1a에 나타낸 바와 같이, 기재(100) 상에 자기조립단분자층(200)을 형성하고, 상기 자기조립단분자층(200) 상에 그래핀층(300)을 형성할 수 있다.

[0044] 상기 기재(100)는 일반적으로 반도체 소자용으로 사용되는 기재로서, 유리(glass), 석영(quartz), Al₂O₃, SiC, MgO 등의 투명한 무기물 기재, 폴리에틸렌디옥시티오펜(polyethylenedioxythiophene; PEDOT), 폴리스티렌설포네이트(polystyrenesulfonate; PSS), PEDOT-PSS, 폴리비닐피롤리돈(polyvinylpyrrolidone; PVP), 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET), 폴리부틸렌테레프탈레이트(PBT), 폴리실란(polysilane), 폴리실록산(polysiloxane), 폴리실라잔(polysilazane), 폴리에틸렌(PE), 폴리카르보실란(polycarbosilane), 폴리아크릴레이트(polyacrylate), 폴리메타크릴레이트(polymethacrylate), 폴리메틸아크릴레이트(polymethylacrylate), 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA), 폴리에틸아크릴레이트(polyethylacrylate), 사이클릭 올레핀 코폴리머(COC), 폴리에틸메타크릴레이트(polyethylmetacrylate), 사이클릭 올레핀 폴리머(COP), 폴리프로필렌(PP), 폴리이미드(PI), 폴리스타이렌(PS), 폴리비닐클로라이드(PVC), 폴리아세탈(POM), 폴리에테르에테르케톤(PEEK), 폴리에스테르설포네(PES), 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 폴리비닐리덴플로라이드(PVDF), 퍼플루오로알킬 고분자(PFA) 등의 투명성, 유연성, 및 연신 가능성 중 하나 이상의 특성을 가지는 유기물 기재 또는 Si, Ge, GaAs, InP, InSb, InAs, AlAs, AlSb, CdTe, ZnTe, ZnS, CdSe, CdSb, GaP 등의 기재를 사용할 수 있다.

[0045] 상기 자기조립단분자층(200)은, 메르캅토프로필트리메톡시실란(Mercaptopropyltrimethoxysilane, MPTMS), N-[2-아미노에틸]-3-아미노프로필트리메톡시실란(N-[2-Aminoethyl]-3-Aminopropyltrimethoxysilane), (3-아미노프로필)트리메톡시실란((3-Aminopropyl)trimethoxysilane), (3-트리메톡시실릴프로필)디에틸렌트리아민((3-Trimethoxysilylpropyl)Diethylenetriamine), (3-아미노프로필)트리에톡시실란((3-Aminopropyl)triethoxysilane), N-(트리메톡시실릴프로필)에틸렌디아민 트리아세트산(N-(Trimethoxysilylpropyl)Ethylenediamine Triacetic Acid), 헥사데칸티올(Hexadecanethiol, HDT), 에폭시헥실트리에톡시실란(Epoxyhexyltriethoxysilan), 에틸렌디아민(Ethylenediamine), 아미노기를 함유하는 다면 올리고머 실세스퀴옥산(polyhedral oligomeric silsequioxane) 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

- [0046] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 자기조립단분자층(200)은, 코팅 방법, 딥핑(dipping) 방법 또는 프린팅 방법에 의해 형성되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 일 구현예에 있어서, 상기 자기조립단분자층(200)은 용액의 형태로 스핀 코팅 방법에 의해 기체에 도포하여 형성할 수 있거나 용액상태의 자기조립단분자층이 딥핑된 욕조에 기체를 딥핑시킴으로써 기체 상에 도포할 수 있다. 예를 들어, 톨루엔 용매 속에 OTS를 용해시켜 약 10 mM 농도를 만들고 약 300 K의 온도에서 약 20초 동안 침잠시켜 형성할 수 있다. 또한 상기 자기조립단분자층은 프린팅 방법에 의해 원하는 위치에 프린팅함으로써 형성할 수도 있다.
- [0047] 상기 그래핀층(300)은 당업계에 공지된 방법으로 제조된 것을 사용할 수 있다. 예를 들어, 상기 그래핀은 화학기상증착법을 이용하여 형성되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않고 당업계에 공지된 방법을 이용하여 제조된 것을 특별히 제한 없이 사용할 수 있다. 상기 그래핀은 화학기상증착법을 이용하여 형성되는 것인 경우, 예를 들어, 금속층 상에 화학기상증착법을 이용하여 그래핀층을 성장시키기 위해 통상적으로 사용되는 방법이라면 특별히 제한 없이 사용될 수 있다. 예를 들어, 상기 그래핀층은 금속 촉매층 상에서 화학기상증착법을 이용할 수 있으며, 상기 화학기상증착법은 고온 화학기상증착(Rapid Thermal Chemical Vapor Deposition; RTCVD), 유도결합플라즈마 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), 및 플라즈마 화학기상증착(Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition; PECVD)을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 금속 촉매층은 상기 그래핀층의 성장을 용이하게 하는 촉매 역할을 하며, 그의 재료, 두께, 및 형태에 있어, 특별히 제한 없이 사용될 수 있다. 예를 들어, 상기 금속 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 합금을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0048] 이어서, 도 1b에 나타낸 바와 같이, 상기 그래핀층(300) 상에 포토레지스트층(400)을 코팅할 수 있다.
- [0049] 상기 포토레지스트층(400)을 코팅하는 것은, 예를 들어, 스핀 코팅(spin coating), 슬릿 코팅(slit coating), 딥핑 코팅(deeping coating), 플로우 코팅(flow coating), 롤코팅(roll coating), 스크린 코팅(screen coating), 스프레이 코팅(spray coating), 스핀 캐스팅(spin casting), 흐름 코팅(flow coating), 스크린 인쇄(screen printing), 잉크젯(ink jet) 또는 드롭 캐스팅(drop casting) 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 방법을 사용하여 도포하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0050] 일 구현예에 있어서, 상기 포토레지스트는 UV에 의해 경화되는 레지스트를 사용하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0051] 다른 구현예에 있어서, 상기 포토레지스트는 포지티브 포토레지스트(positive photoresist), 네거티브 포토레지스트(negative photoresist) 또는 광경화용 레진을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0052] 이어서, 도 1c에 나타낸 바와 같이, 상기 코팅된 포토레지스트층(400)을 패터닝할 수 있다.
- [0053] 상기 코팅된 포토레지스트층(400)은 포토리소그래피와 같은 방법에 의해 패터닝될 수 있다.
- [0054] 일 구현예에 있어서, 상기 포토레지스트층 상에 포토 마스크를 접촉하여 UV를 조사하여 상기 그래핀층(300)에 도포된 포토레지스트층(400)을 노광(exposure)한다. 이 때 사용하는 포토 마스크는 투과영역과 차단영역으로 구성되며, 투과영역을 통과한 빛은 포토레지스트를 화학적으로 변화시킨다. 상기 포토레지스트의 화학적 변화는 포토레지스트의 종류에 따라 달라지는데, 예를 들어, 포지티브 포토레지스트는 빛을 받은 부분이 현상액(developer)에 의하여 용해되는 성질로 변화되며, 네거티브 포토레지스트는 반대로 빛을 받은 부분이 현상액에 용해되지 않는 성질로 변화된다.
- [0055] 포지티브 포토레지스트를 사용한 경우에, 포토 마스크를 상기 기체에서 분리하여 현상액을 이용하여 현상(develope)한다. 상기 포토레지스트층(400)의 UV에 의해 노광된 영역은 현상액에 의해 용해되어 제거되고, 포토레지스트의 노광되지 않은 영역이 남아 패터닝이 형성될 수 있다.
- [0056] 이어서, 도 1d에 나타낸 바와 같이, 상기 패터닝된 포토레지스트층(400)에 따라 상기 그래핀층(300)을 식각하여 각각 소스 전극(320) 및 드레인 전극(340)을 형성할 수 있다.
- [0057] 상기 그래핀층(300)을 식각하는 것은 반응성 이온 식각(Reactive Ion Etching; RIE), 자기 강화 반응성 이온 식각(Magnetron Enhanced Reactive Ion Etching; MERIE), 또는 유도 결합 플라즈마(Inductively Coupled Plasma;

ICP) 타입의 플라즈마 식각 장치를 사용하여 수행되는 것을 포함하는 것일 수 있다.

- [0058] 구체적으로, 상기 그래핀층(300)은 플라즈마 식각 등의 건식식각을 수행함으로써 식각할 수 있다. 건식식각은 플라즈마의 활성종인 라디칼, 이온을 이용하는 식각이나 이온, 전자 빔 등을 이용하는 물리적 또는 물리적 및 화학적 식각 방법으로 식각할 수 있다. 건식식각 방법은 크게 이온 빔이나 전자 빔을 조사하는 물리적 식각 방법과 화학적 반응을 수반하는 반응 식각(reactive etching)으로 구분될 수 있다. 반응 식각에는 플라즈마 식각과 같은 화학적 식각 방법뿐만 아니라 반응 이온 식각(reactive ion etching; RIE)과 같은 물리적 및 화학적 식각을 함께 수행하는 방법이 있다.
- [0059] 건식식각 방법의 일 구현예로서, 산소 플라즈마를 이용하는 식각 방법, 산소를 반응 가스로 사용하는 반응 이온 식각(RIE) 방법, UV 오존을 이용한 식각 방법 등을 사용할 수 있다.
- [0060] 산소를 식각 가스로 사용하는 경우 오존을 사용하는 경우보다 그래핀의 노출 시간이 적게 소요될 수 있다. 산소나 오존 외에도 할로젠과 같은 다른 식각 가스를 이용할 수 있지만, 노출 시간의 측면에서 산소나 오존을 이용하면 노출 시간을 더 줄일 수 있다.
- [0061] 건식 식각을 수행하는 조건의 비제한적인 예시로서, 산소나 오존을 사용하는 경우 기압 약 20 내지 약 150 mmTorr 하에서 산소 또는 오존 가스 약 10 내지 약 50 sccm에 노출시킨다. 여기서, 전력은 약 20 내지 약 100 W로 가하고, 노출 시간은 약 10 내지 약 200 초로 할 수 있다. 노출 시간은 상기 범위에서 그래핀층(300)의 두께에 따라 다르게 조절할 수 있다.
- [0062] 상기 소스 전극(320) 및 드레인 전극(340)은 투명 전극일 수 있다. 본원의 일 구현예에 따르면, 자기조립단분자층의 아민(NH₂) 작용기로 도핑된 그래핀은 높은 투과도 및 전도도를 갖게 되므로, 투명 전극 등의 다양한 분야에 사용하는 것이 가능해진다. 즉, 다양한 방법으로 제조된 그래핀을 상술한 아민 작용기로 도핑 처리하면 전기적 성질이 개선된 그래핀을 제조하는 것이 가능해진다. 상기 투명 전극이 활용되는 분야로서는, 각종 표시소자, 예를 들어 액정 표시소자, 전자 종이 표시소자, 유기발광 표시소자를 포함하여, 전지분야, 예를 들어 태양 전지 등에 유용하게 사용할 수 있다.
- [0063] 이어서, 도 1e에 나타낸 바와 같이, 잔존하는 포토레지스트층(400)을 제거할 수 있다.
- [0064] 상기 잔존하는 포토레지스트층(400)을 제거하는 것은 아세톤을 이용하여 수행되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0065] 이어서, 도 1f에 나타낸 바와 같이, 상기 소스 전극(320) 및 드레인 전극(340)을 연결하는 채널 영역(500)을 형성할 수 있다. 상기 채널 영역(500)은, 유기 반도체를 포함하는 것으로서, 예를 들어, PTCDI(perlene tetracarboxylic diimide)-C13, PTCDI C-8(N,N-Dioctyl-3,4,9,10-perylenetetracarboxylic diimide), F16CuPc(copper hexadecafluorophthalocyanine), NTCDA(1,4,5,8-naphthalenetetracarboxylic dianhydride) PTCDA(perylenetetracarboxylic dianhydride) 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0066] 상기 채널 영역(500)은, 통상적인 상온 용액공정(wet process)을 통하여 박막화가 가능할 수 있다. 보다 구체적으로는 예를 들어, 스핀 코팅(spin coating), 슬릿 코팅(slit coating), 딥핑 코팅(deeping coating), 플로우 코팅(flow coating), 롤코팅(roll coating), 스크린 코팅(screen coating), 스프레이 코팅(spray coating), 스핀 캐스팅(spin casting), 흐름 코팅(flow coating), 스크린 인쇄(screen printing), 잉크젯(ink jet) 또는 드롭 캐스팅(drop casting) 등의 코팅방법을 사용하여 필요한 두께의 채널 영역을 형성할 수 있다. 편의성 및 균일성의 측면에서 가장 바람직한 도포방법은 스핀 코팅이다. 예를 들어, 스핀 코팅을 수행하는 경우, 스핀속도는 약 100 내지 약 10000 rpm의 범위 내에서 조절되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0067] 이와 같이, 자기조립단분자층(200)의 아민(NH₂) 작용기와 그래핀층(300) 사이의 전하 이동을 이용하여 그래핀 n-도핑을 유도함으로써 그래핀의 물리적 결함을 최소화하면서 그래핀층(300)을 자기조립단분자층(200)으로 전사하여 소스 전극(320) 및 드레인 전극(340)으로 이용하여 박막 트랜지스터를 제조할 수 있다. 상기한 바와 같이 특정 작용기를 가지는 자기조립단분자층을 이용하여 그래핀의 표면 개질을 하는 경우, 그래핀의 면저항 개선과 그래핀의 n-도핑 조절 및 일함수 조절이 가능해짐으로써, 전기적 특성이 향상된 고성능 박막 트랜지스터의 제작이 가능할 수 있다.

[0068] 이하, 실시예와 도면을 참조하여 구체적으로 설명하도록 한다. 그러나, 본원이 이러한 실시예와 도면에 제한되는 것은 아니다.

실시예 1

[0069] 그래핀은 구리를 촉매로 하여 화학기상증착법을 이용하여 합성하였으며, SiO₂ 및 Si 기재 위에 NH₂-SAMs를 형성한 후 상기 합성된 그래핀을 전사시킨 후 포토레지스트를 코팅하고 포토식각장비를 이용하여 패터닝된 SAMs를 제작하였다. 그 후에 아세톤을 이용하여 포토저항물질을 제거하여 SAMs에 의해 도핑된 패터닝된 그래핀 전극을 형성하였다. 그 후 PTCDI-C13을 채널층으로서 증착하여 최종적으로 그래핀 소스 및 드레인 전극을 포함하는 PTCDI-C13 박막 트랜지스터를 형성하였다.

[0070] 제조된 상기 박막 트랜지스터를 이용하여 여러 가지 전기적 특성을 측정할 수 있었다. 이로 인하여 그래핀의 일함수를 조절할 수 있는 기술을 얻을 수 있었다.

[0071] 도 2a는 SAMs으로 개질된 SiO₂ 기재 위에 그래핀을 전사시키는 모식도이고, 도 2b는 자기조립단분자층으로 개질된 SiO₂ 기재의 확대도이다. SAMs 위에 그래핀은 SAMs에서 작용기와 그래핀 사이에서 전하 이동 과정을 통해 도핑하였다. 아민(NH₂-) 작용기를 가지고 있는 SAMs은 상기 아민기가 고립 전자쌍을 가지고 있어서 약한 전자 끌기 유발 효과 보다 강한 전자 주기 공명 효과를 나타낸다. 따라서 그래핀 필름이 SAMs에서 아민(NH₂-) 작용기와 접촉할 때 그래핀은 n-도핑이 되었다. 또한 SAMs을 이용한 도핑은 패터닝이 가능한 장점을 가진다. 도 2c는 10 μm 넓이로 NH₂-SAMs를 패터닝한 이미지이다.

[0072] 도 3은 G와 2D-밴드 라만 맵핑을 통한 결과이다. 그 결과, G-밴드의 라만 스펙트럼은 NH₂-SAMs이 처리된 그래핀에서 더 큰 값을 가지고 반대로 2D-밴드의 라만 스펙트럼은 반대로 작은 값을 가지는 경향을 보인다. 파란 원으로 표시된 부분(NH₂-SAMs)에서 라만 스펙트럼은 1585 cm⁻¹에서 1594 cm⁻¹로 G-밴드가 단파장으로 이동된 것을 보였다. 이러한 피크 위치와 강도의 변화에 의해 그래핀이 SAMs에 의해 효과적으로 도핑되었다는 것을 알 수 있었다. 또한 이 과정에서 D-피크가 나타나지 않는 것으로 보아 그래핀의 결함이 도핑 과정과는 무관하다는 것을 나타낸다. 이러한 도핑 프로세스는 이전에 보고되었던 그래핀의 공유결합 기능화나 그래핀의 도핑 치환처럼 그래핀에 물리적 결함을 가하는 기존 도핑기술과 비교하여 다른 접근 과정이다.

[0073] 도 4a는 2차 전자 방출 영역에서 다른 SAMs에서 그래핀 필름의 자외 광전자 방출 스펙트럼(ultraviolet photoemission spectra)을 나타낸다. SiO₂에 개질된 NH₂-SAMs(3.9 eV)과 CH₃-SAMs(4.25 eV) 위의 그래핀의 일함수와 처리되지 않은 SiO₂(4.5 eV)에 형성된 그래핀의 일함수는 상대적으로 다른 값을 얻었다. 화학적증기증착법으로 성장된 단층 그래핀의 일함수는 4.3 eV이다. 이 값은 SiO₂에 개질된 CH₃-SAMs위에 그래핀의 일함수와 유사한 값이다. 그래핀과 SAMs의 CH₃그룹 사이의 상호작용이 없는 것처럼, CH₃-SAM이 개질된 SiO₂ 위의 그래핀은 기재 유도 도핑 경향이 거의 없을 것이다. 그러나, 불순물로부터 외부적 도핑은 합성과 전사 과정 동안에 그래핀 필름에 영향을 줄 수 있다. SiO₂ 위에 그래핀의 일함수는 CH₃-SAM으로 개질된 SiO₂와 비교했을 때 0.25 eV 정도 증가하였다. 이것은 여분의 정공이 그래핀에 포함되어 페르미 레벨이 낮아지는 것을 의미한다. NH₂-SAMs로 개질된 SiO₂는 일함수가 0.35 eV만큼 감소하는 것을 보였다. NH₂-SAMs에서 고립전자쌍이 그래핀에 외부 전자를 유도함으로써 페르미 레벨의 증가하는 것을 나타낸다. 이러한 도핑은 SiO₂의 표면 특징에 의존하고 도 4b와 같이 X선 광전자 방출 스펙트럼(X-ray photoemission spectra)에 의해 설명된다. SiO₂ 기재에 의한 p-도핑은 그래핀의 라만 스펙트럼의 blue-shift를 유도하고 n-도핑은 NH₂-SAM으로 개질된 SiO₂ 기재 때문에 라만 스펙트럼의 red-shift를 유도한다. 도 4c는 SAMs이 개질된 SiO₂기재 위에 그래핀의 전기적 성질을 알아보기 위한 금으로 증착된 전극으로, 그래핀 전계효과 트랜지스터(field-effect transistor; FET)를 제작하였다. 도 4d는 처리되지 않은 SiO₂와 NH₂-SAM, CH₂-SAM으로 개질된 SiO₂위의 그래핀 FETs의 전사 특징을 각각 보여준다. 처리되지 않은 SiO₂에서 디랙 포인트 전압(Dirac point voltage)은 +43 V으로 습식 전사 과정에서 p-도핑에 의한 것

이다. 반면에 NH₂-SAMs에 대한 디락 포인트 전압은 -110 V이다. 이런 디락 포인트(Dirac point) 큰 변화는 SAMs에서 NH₂ 작용기 그룹에 의한 그래핀의 n-도핑 효과에 의한 것이다. CH₃-SAMs의 디락 포인트 변위(shift)는 약하게 +10 V로 이동했고 이것은 도핑의 효과가 상대적으로 적은 것을 보여준다.

[0074] 이처럼 SAMs에 의해 쉽게 조절되는 그래핀의 일함수는 그래핀 전극을 사용함으로써 유기 전극 소자의 전기적 성질을 강화시키는데 이용될 수 있다.

[0075] 도 5a는 PTCDI-13의 화학적 구조와 소자 구조도이다. 도 5b 및 도 5c는 다른 도핑 레벨로 된 그래핀 전극을 이용한 PTCDI-C13 FETs의 특성이다. 도 5b는 SiO₂위의 그래핀 전극의 FETs 특성이고 5c는 NH₂-SAMs 위의 그래핀 전극의 FET 특성이다. 도 5b 및 도 5c는 그래핀 전극의 도핑 정도에 따라 FET의 특성의 차이를 보여주는 도면으로, 그래프가 S자 모양으로 옴릭(Ohmic)하지 않고 게이트 전압이 증가함에 따라 전도도가 증가하였다. 이를 통해 그래핀 전극을 이용한 소자의 경우도 FET의 특성을 보임을 확인 할 수 있었다. 그리고, 도 5c의 경우 도 5b에 비하여 전기전도성이 좋고, 높은 드레인 전압에서 포화가 되는 것을 보여줌으로써 그래핀 전극의 도핑 정도에 따라 반도체 소자의 특성의 개선이 가능함을 확인할 수 있었다. 도 5d는 NH₂-SAMs의 on/off 비율이 더 큰 것을 나타내었고 도 5e는 NH₂-SAM위의 그래핀의 일함수가 e³(약 20)배 차이가 나는 것을 볼 수 있었다. 이를 통해 전자 이동도 차이는 약 10 배 정도 차이가 나는 것을 예상할 수 있었다. 따라서 SAMs에 의해 그래핀의 일함수가 잘 조절될 뿐만 아니라 전자이동도 또한 개선됨을 알 수 있었다.

[0076] 전술한 본원의 설명은 예시를 위한 것이며, 본원이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본원의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수 있다.

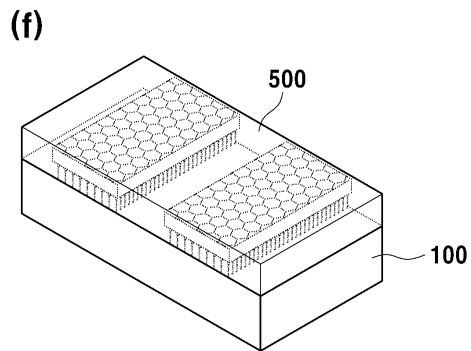
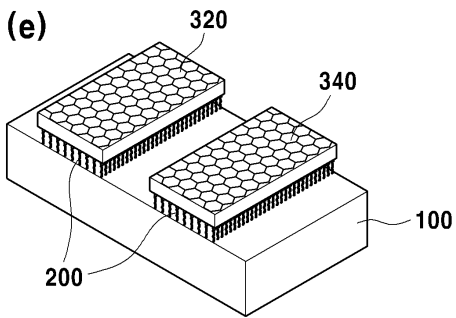
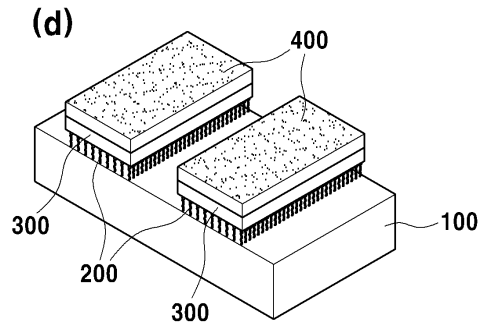
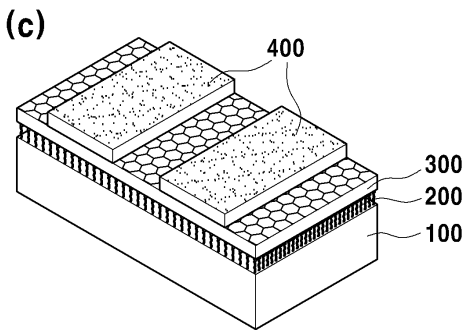
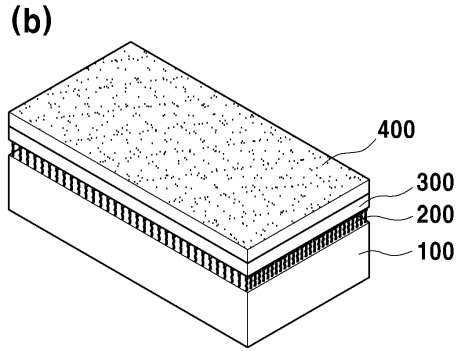
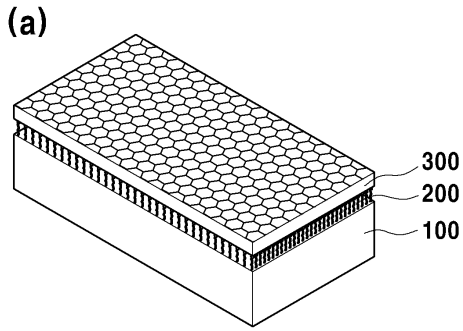
[0077] 본원의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본원의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

부호의 설명

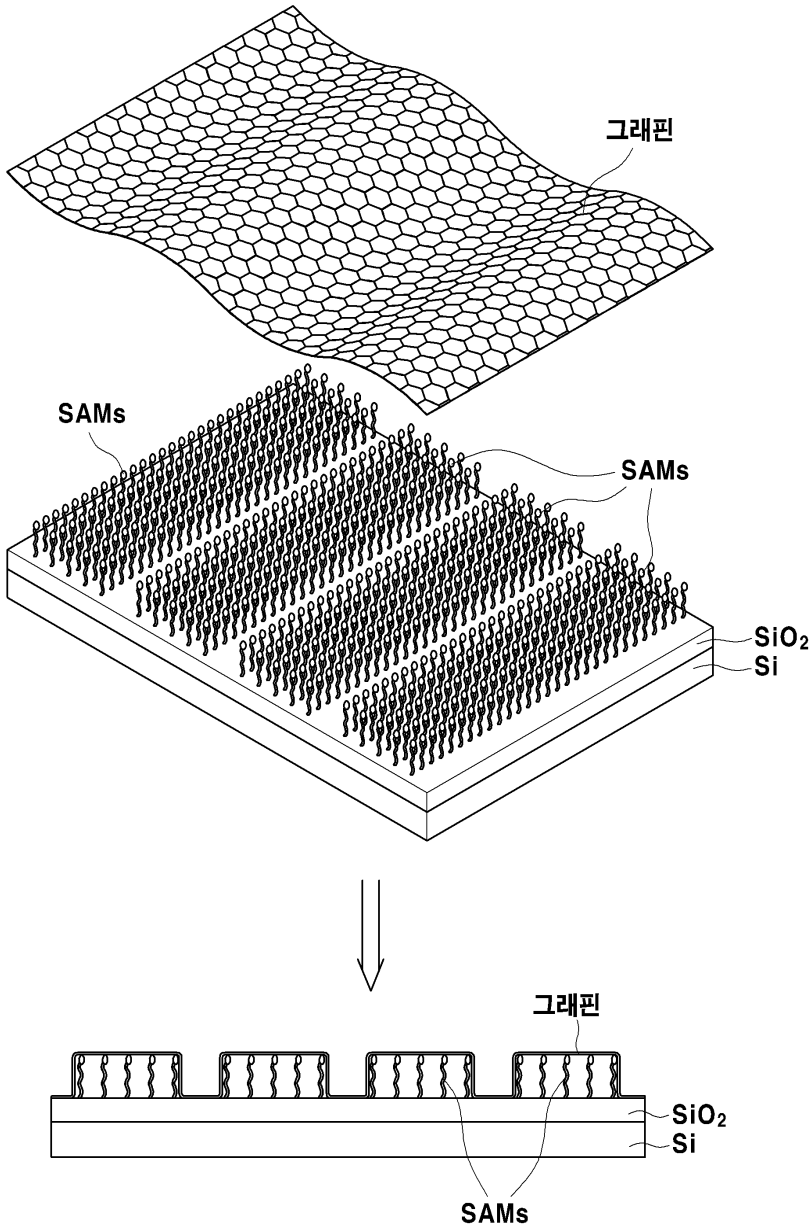
- [0078] 100: 기재
- 200: 자기조립단분자층
- 300: 그래핀층
- 320: 소스 전극
- 340: 드레인 전극
- 400: 포토레지스트층
- 500: 채널영역

도면

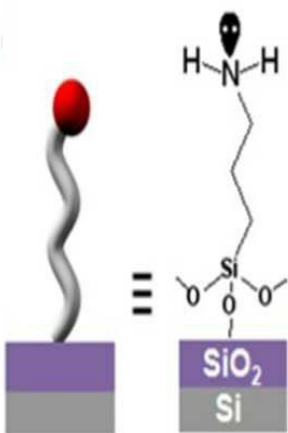
도면1



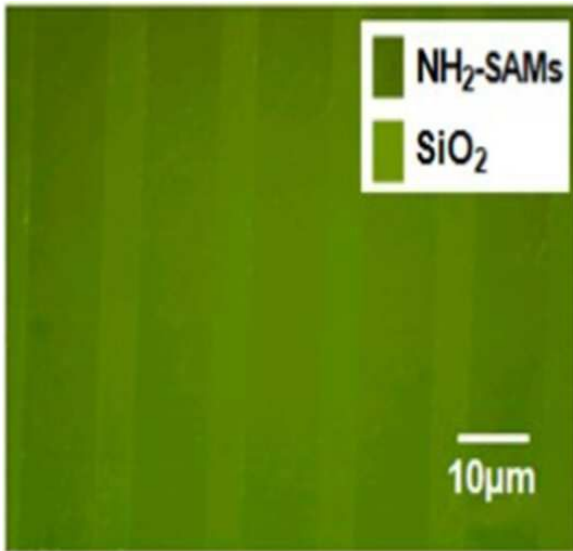
도면2a



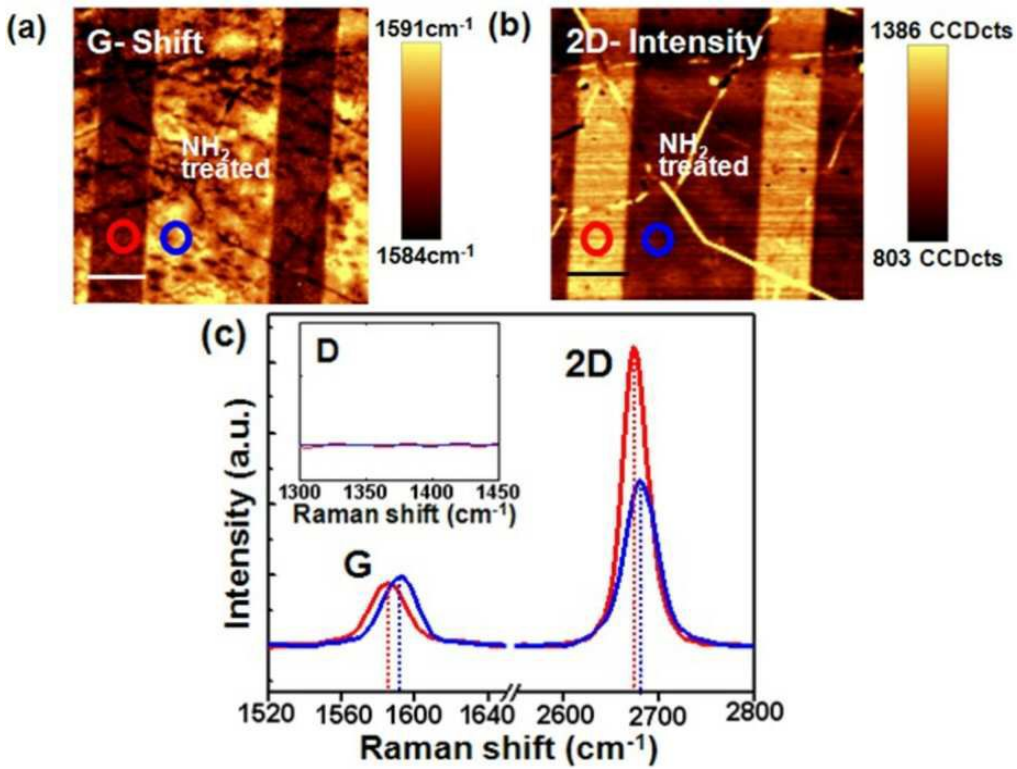
도면2b



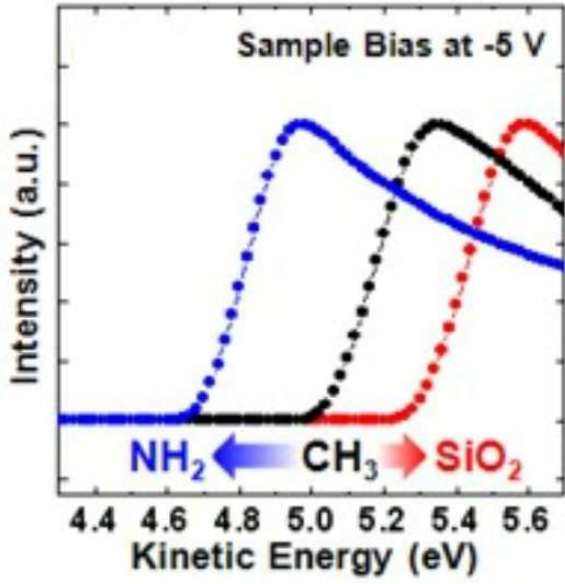
도면2c



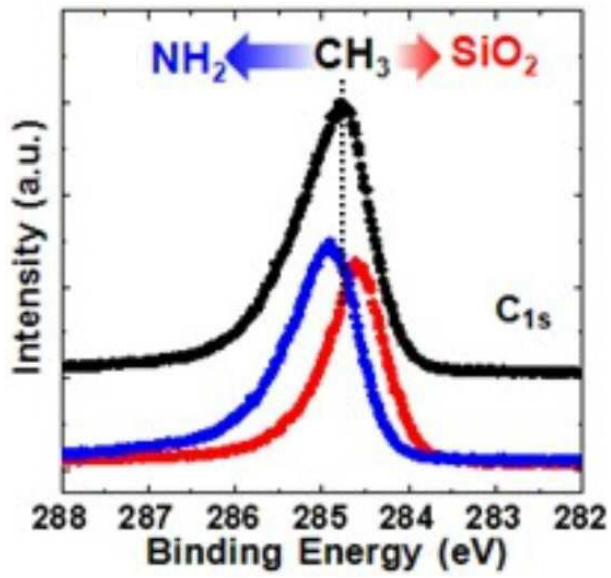
도면3



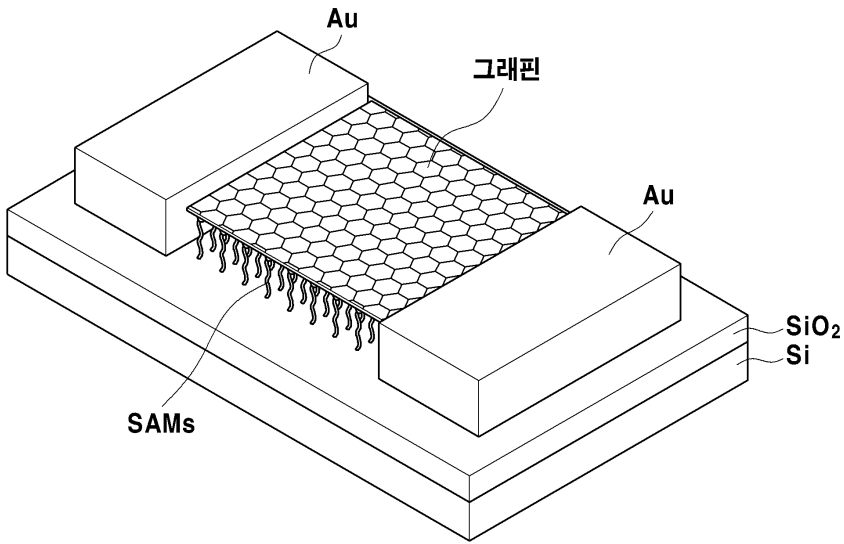
도면4a



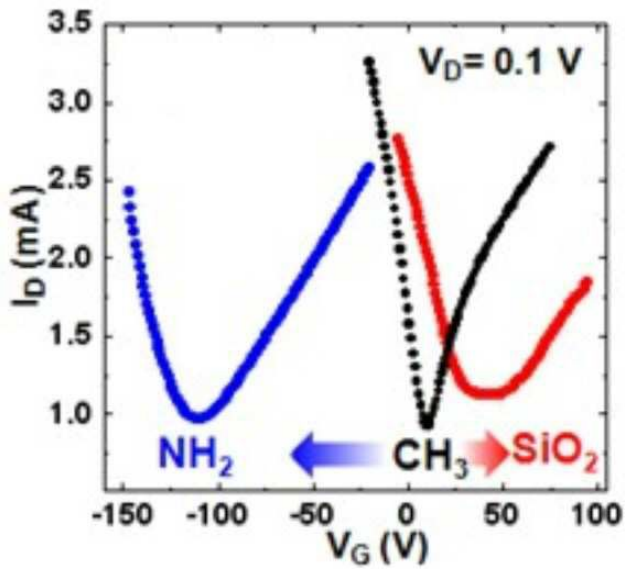
도면4b



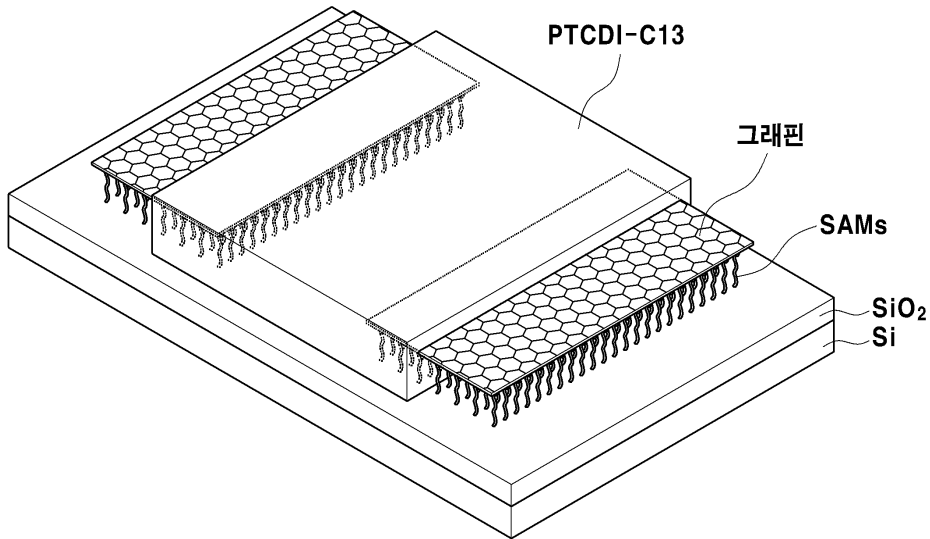
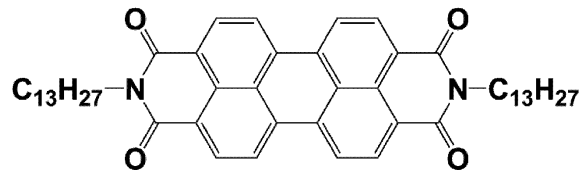
도면4c



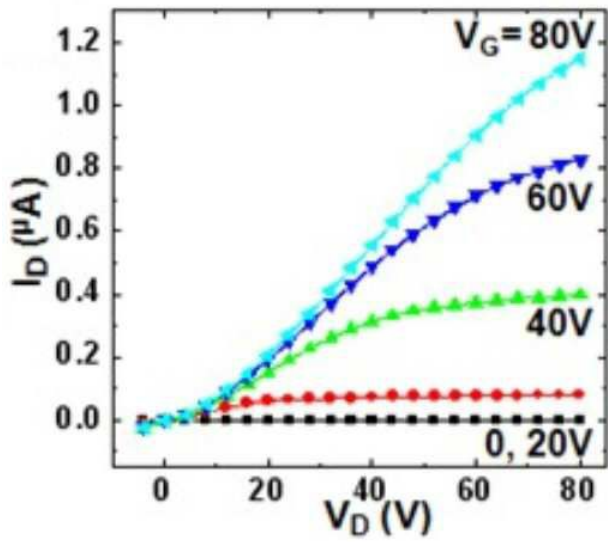
도면4d



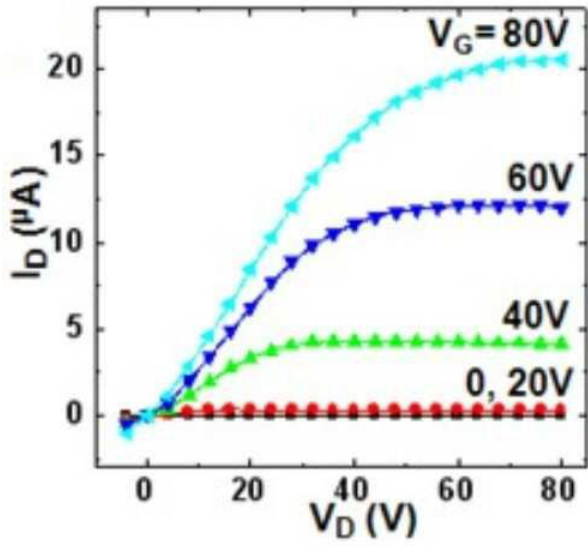
도면5a



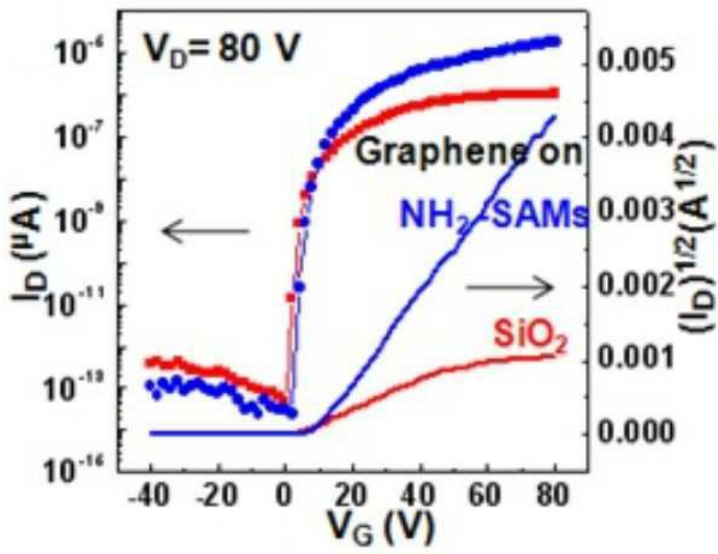
도면5b



도면5c



도면5d



도면5e

