



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2014년01월16일  
 (11) 등록번호 10-1351001  
 (24) 등록일자 2014년01월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*C01B 31/02* (2006.01) *C23C 2/04* (2006.01)  
*H01L 31/042* (2014.01)  
 (21) 출원번호 10-2012-0084905  
 (22) 출원일자 2012년08월02일  
 심사청구일자 2012년08월02일  
 (56) 선행기술조사문헌  
 EP2362459 A1  
 KR1020110095751 A  
 JP2011066427 A  
 KR1020110061909 A

(73) 특허권자  
 그래핀스퀘어 주식회사  
 서울특별시 강남구 봉은사로72길 18,301(삼성동)  
 서울대학교산학협력단  
 서울특별시 관악구 관악로 1 (신림동)  
 (72) 발명자  
 홍병희  
 경기도 수원시 장안구 화산로 85 (천천동, 천천푸르지오아파트 120동 1503호)  
 김영수  
 서울특별시 서초구 효령로77길 20, 현대ESA아파트 1107호 (서초동)  
 박재성  
 대전광역시 동구 고니5길 16, 우정하이빌 302동 (자양동)  
 (74) 대리인  
 특허법인엠에이피에스

전체 청구항 수 : 총 15 항

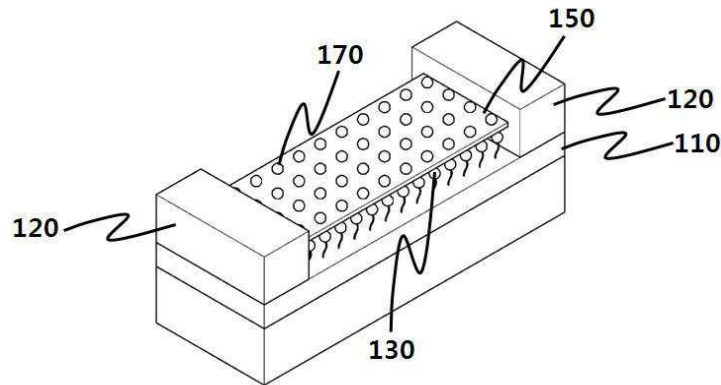
심사관 : 임도경

(54) 발명의 명칭 **그래핀의 양방향 도핑 방법, 양방향 도핑된 그래핀, 및 이를 포함하는 소자**

**(57) 요약**

그래핀의 양방향 도핑 방법, 양방향 도핑된 그래핀, 및 상기 양방향 도핑된 그래핀을 포함하는 소자에 관한 것이다.

**대표도** - 도2



**특허청구의 범위**

**청구항 1**

기재 상에 자기조립단분자 층을 형성하는 단계;  
 상기 자기조립단분자 층 상에 그래핀을 전사하는 단계; 및,  
 도펀트에 의해 상기 그래핀을 도핑하는 단계  
 를 포함하는, 그래핀의 양방향 도핑 방법.

**청구항 2**

제 1 항에 있어서,  
 상기 도펀트는 n-도펀트를 포함하는 것인, 그래핀의 양방향 도핑 방법.

**청구항 3**

제 1 항에 있어서,  
 상기 자기조립단분자 층은 이온성 또는 극성 말단기를 포함하는 것인, 그래핀의 양방향 도핑 방법.

**청구항 4**

제 2 항에 있어서,  
 상기 n-도펀트는 아민 화합물, 환원성 물질, 또는 금속 나노입자를 포함하는 것인, 그래핀의 양방향 도핑 방법.

**청구항 5**

제 4 항에 있어서,  
 상기 아민 화합물은 디에틸렌트리아민(diethylene triamine; DETA), 암모니아(NH<sub>3</sub>), 히드라진(NH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>), 피리딘(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N), 피롤(C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>N), 아세토니트릴(CH<sub>3</sub>CN), 트리에타놀아민, 아닐린, 메틸아민(methylamine; CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>), 디메틸아민[dimethylamine; (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH], 2-아미노펜탄(2-aminopentane), 프로필아민(propylamine; CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>), 2-프로필아민[2-propylamine; (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>], 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것인, 그래핀의 양방향 도핑 방법.

**청구항 6**

제 4 항에 있어서,  
 상기 환원성 물질은 NaBH<sub>4</sub>, LiAlH<sub>4</sub>, 하이드로퀴논(hydroquinone), 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것인, 그래핀의 양방향 도핑 방법.

**청구항 7**

제 4 항에 있어서,

상기 금속 나노입자는 Li, Mg, Na, K, Rb, Cs, Fr, Au, Ag, Pt, Cu, 및 이들의 조합들로 이루어지는 군에서 선택되는 금속의 나노입자를 포함하는 것인, 그래핀의 양방향 도핑 방법.

#### 청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 기재는 투명성, 유연성, 및 연신 가능성 중 하나 이상의 특성을 가지는 것인, 그래핀의 양방향 도핑 방법.

#### 청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 그래핀을 도핑하는 단계는 기상 도핑에 의해 수행되는 것을 포함하는 것인, 그래핀의 양방향 도핑 방법.

#### 청구항 10

일 면이 자기조립단분자 층에 의하여 도핑되어 있고, 다른 일 면은 n-도펀트에 의하여 n-도핑되어 있는, 양방향 도핑된 그래핀.

#### 청구항 11

제 10 항에 따른 상기 양방향 도핑된 그래핀을 포함하는, 전극.

#### 청구항 12

제 11 항에 있어서,

상기 전극은 투명전극인 것인, 전극.

#### 청구항 13

제 10 항에 따른 상기 양방향 도핑된 그래핀을 포함하는, 소자.

#### 청구항 14

제 11 항 또는 제 12 항에 따른 상기 전극을 포함하는, 유기 발광 다이오드(OLED).

#### 청구항 15

제 11 항 또는 제 12 항에 따른 상기 전극을 포함하는, 태양전지.

**명세서**

**기술분야**

[0001] 본원은, 그래핀의 양방향 도핑 방법, 양방향 도핑된 그래핀, 및 상기 양방향 도핑된 그래핀을 포함하는 소자에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0002] 그래핀은 2 차원의 벌집구조를 가지는 탄소로만 이루어진 물질로서 전기적, 기계적, 광학적으로 매우 우수한 신소재로 현재 자연과학 및 공학분야에서 활발히 연구되고 있으며, 상대적으로 가벼운 원소인 탄소만으로 이루어져 1 차원 또는 2 차원 나노패턴을 가공하기가 매우 용이하다는 장점이 있다. 그래핀을 이용하여 반도체-도체 성질을 조절할 수 있을 뿐 아니라 탄소가 가지는 화학결합의 다양성을 이용해 센서, 메모리 등 광범위한 기능성 소자의 제작이 가능하다. 또한, 이러한 그래핀을 이용하여 생활에 응용될 수 있는 디스플레이에서의 투명전극, 태양전지, 압력센서 등으로의 연구 또한 활발하게 이루어지고 있다. 이러한 응용에 있어서 그래핀의 전기적 특성 개질은 필수적이며, 현재까지 연구중에 있다.

[0003] 지금까지 p-도펀트나 n-도펀트를 이용한 그래핀의 전도성 개선에 대한 연구는 활발하게 진행되어 왔다. 예를 들어, 대한민국 공개특허 제2012-0064980호는 질소가 도핑된 그래핀의 제조 방법 및 이에 의하여 제조되는 질소가 도핑된 그래핀에 대하여 개시하고 있다. 또한, 화학적 도핑에 대해 선행된 연구들은 소자층중에 있어 디락 전압을 최대 120 V가량 개선시키는 연구가 있었다.

[0004] 그러나 전기적 특성의 개질을 위하여 그래핀의 양면을 동시에 도핑하는 것에 대한 연구는 아직 보고되지 않았다.

### 발명의 내용

#### 해결하려는 과제

[0005] 본원은 그래핀의 양방향 도핑 방법, 양방향 도핑된 그래핀, 및 상기 양방향 도핑된 그래핀을 포함하는 소자를 제공한다.

[0006] 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

[0007] 본원의 제 1 측면은, 기재 상에 자기조립단분자(self-assembled monolayers; SAMs) 층을 형성하는 단계; 상기 자기조립단분자 층 상에 그래핀을 전사하는 단계; 및 도펀트에 의해 상기 그래핀을 도핑하는 단계를 포함하는 것인, 그래핀의 양방향 도핑 방법을 제공할 수 있다.

[0008] 본원의 제 2 측면은, 일 면이 자기조립단분자 층에 의하여 도핑되어 있고, 다른 일 면은 n-도펀트에 의하여 n-도핑되어 있는, 양방향 도핑된 그래핀을 제공할 수 있다.

[0009] 본원의 제 3 측면은, 본원의 제 2 측면에 따른 양면이 도핑된 그래핀을 포함하는 전극을 제공할 수 있다.

[0010] 본원의 제 4 측면은, 본원의 제 2 측면에 따른 양면이 도핑된 그래핀을 포함하는 소자를 제공할 수 있다.

[0011] 본원의 제 5 측면은, 본원의 제 3 측면에 따른 전극을 포함하는 유기 발광 다이오드를 제공할 수 있다.

[0012] 본원의 제 6 측면은, 본원의 제 3 측면에 따른 전극을 포함하는 태양전지를 제공할 수 있다.

#### 발명의 효과

[0013] 본원에 의하면, 그래핀의 일 면만이 아닌 양 면을 도핑한 양방향 도핑된 그래핀을 제조할 수 있다. 상기 양방향 도핑된 그래핀은 전기적 특성이 개질되어 우수한 전도성을 가지며, 이에 따라 다양한 소자로의 응용가능성을 가진다.

**도면의 간단한 설명**

- [0014] 도 1a 내지 도 1d는 본원의 일 구현예에 따른 그래핀의 양방향 도핑 방법의 각 단계를 설명하기 위한 단면도이다.  
 도 2는 본원의 일 구현예에 따른 양방향 도핑된 그래핀 소자의 개략도이다.  
 도 3은 본원의 일 구현예에 따른 양방향 도핑된 그래핀 소자의 단면도이다.  
 도 4는 본원의 일 실시예에 따른 양방향 도핑된 그래핀의 전계효과 트랜지스터 특성을 나타낸 그래프이다.  
 도 5는 본원의 일 실시예에 따른 양방향 도핑된 그래핀 소자의 디락 전압 분포 및 전하밀도 분포도를 나타낸 그래프이다.  
 도 6은 본원의 일 실시예에 따른 양방향 도핑된 그래핀의 면저항의 분포도를 나타낸 그래프이다.  
 도 7은 본원의 일 실시예에 따른 양방향 도핑된 그래핀의 라만 스펙트럼의 G-피크의 위치와 2D/G 피크 비율의 의존도를 나타낸 그래프이다.  
 도 8은 본원의 일 실시예에 따른 양방향 도핑된 그래핀의 라만 스펙트럼의 G-peak의 위치와 2D/G 비율의 의존도를 나타낸 것이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0015] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 구현예 및 실시예를 상세히 설명한다.
- [0016] 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 구현예 및 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.
- [0017] 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.
- [0018] 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.
- [0019] 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.
- [0020] 본 명세서에서 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. 또한, 본원 명세서 전체에서, "~ 하는 단계" 또는 "~의 단계"는 "~를 위한 단계"를 의미하지 않는다.
- [0021] 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.
- [0022] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본원의 구현예 및 실시예를 상세히 설명한다. 그러나, 본원이 이러한 구현예 및 실시예와 도면에 제한되는 것은 아니다.
- [0023] 본원의 제 1 측면은, 기재 상에 자기조립단분자(self-assembled monolayers; SAMs) 층을 형성하는 단계; 상기 자기조립단분자 층 상에 그래핀을 전사하는 단계; 및, 도펀트에 의해 상기 그래핀을 도핑하는 단계를 포함하는, 그래핀의 양방향 도핑 방법을 제공할 수 있다.
- [0024] 도 1a 내지 도 1d는 본원의 일 구현예에 따른 그래핀의 양방향 도핑 방법의 각 단계를 설명하기 위한 단면도이고, 도 2는 본원의 일 구현예에 따라 양방향 도핑된 그래핀의 개략도이다.

- [0025] 이하에서는, 도 1a 내지 도 1d를 참조하여 본원의 구현예에 따른 그래핀의 양방향 도핑 방법을 상세히 설명한다.
- [0026] 먼저, 기재(110)를 준비하고 (도 1a), 상기 기재 상에 자기조립단분자 층(130)을 형성한다 (도 1b).
- [0027] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 자기조립단분자 층은 이온성 또는 극성 말단기를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 극성 말단기는 아민기를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 자기조립단분자 층은 3-아미노프로필트리에톡시실란(3-aminopropyltriethoxysilane)에 의하여 형성되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 자기조립단분자 층에 의하여 그래핀의 일 면이 도핑되는 것일 수 있다.
- [0028] 예를 들어, 상기 기재는 산화물, 질화물 및 이들의 조합들로 이루어지는 군에서 선택되는 것을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 산화물은 MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>BeO, SnO<sub>2</sub>, Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, UO<sub>2</sub>, (U-Pu)O<sub>2</sub>, ThO, 이들의 복합산화물, 및 이들의 조합들로 이루어지는 군에서 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 질화물은 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, AlN, TiN, BN, CrN, W<sub>2</sub>N, TaN, BeSiN<sub>2</sub>, Ti<sub>3</sub>AlN, 이들의 복합질화물, 및 이들의 조합들로 이루어지는 군에서 선택되는 것을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0029] 예를 들어, 상기 기재는 투명성을 가지는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 기재는 전극(120)이 패터닝된 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0030] 다음으로, 상기 자기조립단분자 층(130)이 형성된 기재 상에 그래핀(150)을 형성한다 (도 1c).
- [0031] 그래핀을 형성하기 위해서는 먼저 그래핀 성장용 기재 상에 그래핀을 성장시킨 후 상기 그래핀을 전사하여야 하는데, 상기 그래핀 성장용 기재 상에 그래핀을 성장시키는 방법은 당업계에서 그래핀 성장을 위해 통상적으로 사용되는 방법이라면 특별히 제한 없이 사용가능하다. 예를 들어, 상기 그래핀은 화학기상증착법에 의해 성장될 수 있으며, 상기 화학기상증착법의 비제한적인 예시로 고온 화학기상증착(rapid thermal chemical vapour 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), 또는 플라즈마 화학기상증착(plasma-enhanced chemical vapor deposition; PECVD)을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0032] 상기 그래핀 성장용 기재 상에 그래핀을 성장시키는 방법은, 금속을 포함하는 그래핀 성장용 기재를 로(furnace)에 넣고 탄소 소스를 포함하는 반응가스를 공급하고 처리 함으로써 그래핀을 성장시키는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 탄소 소스는, 예를 들어, 일산화탄소, 이산화탄소, 메탄, 에탄, 에틸렌, 에탄올, 아세틸렌, 프로판, 부탄, 부타디엔, 펜탄, 헥산, 사이클로펜타디엔, 헥산, 사이클로헥산, 벤젠, 톨루엔, 및 이들의 조합들로 이루어지는 군에서 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기와 같은 탄소 소스를 기상으로 공급하면서, 예를 들어, 약 300℃ 내지 약 2000℃의 온도로 열처리하면 상기 탄소 소스에 존재하는 탄소 성분들이 결합하여 6각형의 판상 구조를 형성하면서 그래핀이 성장되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0033] 상기 그래핀을 성장시키는 공정은 상압, 저압 또는 진공 하에서 수행 가능하다. 예를 들어, 상압 조건 하에서 상기 공정을 수행하는 경우 헬륨(He) 등을 캐리어 가스로 사용함으로써 고온에서 무거운 아르곤(Ar)과의 충돌에 의해 야기되는 그래핀의 손상(damage)을 최소화시킬 수 있다. 또한 상압 조건 하에서 상기 공정을 수행하는 경우, 저비용으로 간단한 공정에 의하여 대면적 그래핀을 제조할 수 있는 이점이 있다. 또한, 상기 공정이 저압 또는 진공 조건에서 수행되는 경우, 수소(H<sub>2</sub>)를 분위기 가스로 사용하며, 온도를 올리면서 처리하여 주면 금속 촉매의 산화된 표면을 환원시킴으로써 고품질의 그래핀을 합성할 수 있다.
- [0034] 그래핀이 성장되는 그래핀 성장용 기재의 재료는 특별히 제한 되지 않으며, 예를 들어, 실리콘, Ni, Co, Fe, Pt, Au, Al, Cr, Cu, Mg, Mn, Mo, Rh, Si, Ta, Ti, W, U, V, Zr, 황동(brass), 청동(bronze), 백동(white brass), 스테인레스 스틸(stainless steel) 및 Ge 로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 금속 또는 합금을 포함할 수 있다. 상기 그래핀 성장용 기재가 금속인 경우는 그래핀 성장용 기재 자체가 그래핀 층이 형성

되기 위한 촉매 역할을 할 수 있다. 다만, 상기 그래핀 성장용 기체가 반드시 금속일 필요는 없다. 예를 들어, 상기 그래핀 성장용 기체는 실리콘을 포함하는 것일 수 있으며, 상기 실리콘을 포함하는 그래핀 성장용 기체 상에 촉매층을 형성하기 위해 상기 실리콘을 포함하는 그래핀 성장용 기체를 산화시켜 실리콘 산화물층이 추가 형성된 그래핀 성장용 기체를 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0035] 또한, 상기 그래핀 성장용 기체 상에 용이하게 그래핀을 성장시키기 위하여 촉매층을 추가로 형성할 수 있다. 상기 촉매층은 재료, 두께, 및 형태에 있어, 제한 없이 사용될 수 있으며, 예를 들어, 상기 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 합금일 수 있으며, 상기 그래핀 성장용 기체와 동일하거나 상이한 재료에 의해 형성될 수 있다. 또한, 상기 촉매층의 두께는 제한되지 않으며, 박막 또는 후막일 수 있다.

[0036] 상기 언급한 방법에 의해 형성되는 그래핀은 횡방향 또는 종방향 길이가 약 1 mm 내지 약 1000 m 에 이르는 대면적일 수 있다. 또한, 결함이 거의 없는 균질한 구조를 갖는 그래핀을 포함한다. 상기 언급한 방법에 의해 제조되는 그래핀은 그래핀의 단일층 또는 복수층을 포함할 수 있다. 비제한적 예로서, 상기 그래핀의 두께는 1 층 내지 100 층 범위에서 조절할 수 있다.

[0037] 예를 들어, 그래핀을 양방향 도핑함으로써 기존의 그래핀과 비교하였을 때 디락 전압을 약 210 V 가량 변화시킬 수 있고, 그래핀의 면저항을 대폭 향상 시키는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0038] 예를 들어, 상기 성장된 그래핀은 그래핀의 전사 공정을 통하여 다른 기체 상에 전사될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 전사 공정은 당업계에서 통상적으로 사용되는 그래핀의 전사 공정이라면 특별히 제한 없이 사용 가능하며, 예를 들어, 건식 전사 공정, 습식 전사 공정, 스프레이 공정, 롤투롤 공정, 및 이들의 조합들로 이루어지는 군에서 선택되는 공정을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0039] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 그래핀을 전사하는 단계는 그래핀을 습식 전사 공정, 건식 전사 공정, 스프레이 공정, 롤투롤 전사 공정, 및 이들의 조합들로 이루어지는 군에서 선택되는 공정에 의하여 수행되는 것을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 그래핀을 전사하는 단계는, 그래핀 성장용 기체 상에 성장된 그래핀을 PMMA로 코팅하고 암모늄 퍼설페이트(ammonium persulfate; APS)를 이용하여 에칭한 뒤, 상기 그래핀을 상기 자기조립단분자 층이 형성된 기체 위에 습식 전사를 하고, 상기 코팅된 PMMA를 아세톤으로 제거하는 것을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0040] 다음으로, 도펀트(170)에 의하여 상기 그래핀을 도핑한다 (도 1d).

[0041] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 도펀트는 n-도펀트를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 n-도펀트는 아민 화합물, 환원성 물질, 또는 금속 나노입자를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 금속 나노입자는 알칼리 금속을 포함하는 금속의 나노입자를 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0042] 예를 들어, 상기 그래핀을 도핑하는 단계는, 일 면에 상기 자기조립단분자 층이 형성된 그래핀의 다른 일 면에 도핑하는 것을 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 그래핀을 도핑하는 단계에 의하여 상기 그래핀의 다른 일 면이 도핑되는 것일 수 있다.

[0043] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 아민 화합물은 다이에틸렌트리아민(diethylene triamine; DETA), 암모니아(NH<sub>3</sub>), 히드라진(NH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>), 피리딘(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N), 피롤(C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>N), 아세토니트릴(CH<sub>3</sub>CN), 트리에타놀아민, 아닐린, 메틸아민(methylamine; CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>), 디메틸아민(dimethylamine; (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH), 2-아미노펜탄(2-aminopentane), 프로필아민(propylamine; CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>), 2-프로필아민[2-propylamine; (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>], 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0044] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 환원성 물질은 NaBH<sub>4</sub>, LiAlH<sub>4</sub>, 하이드로퀴논(hydroquinone), 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0045] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 금속 나노입자는 Li, Mg, Na, K, Rb, Cs, Fr, 및 이들의 조합들로 이루어지는 군에서 선택되는 금속의 나노입자를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0046] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 도펀트에 의해 상기 그래핀을 도핑하는 단계는, n-도펀트에 의해 상기 그래핀

을 n-도핑하는 단계를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

- [0047] 예를 들어, 상기 그래핀을 도핑하는 단계는 기상 도핑 방법, 금속 나노입자를 이용한 도핑 방법, 용액을 이용한 도핑 방법, 또는 그래핀 합성시 추가적으로 가스를 혼합하여 도핑된 그래핀을 합성하는 방법에 의하여 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 금속 나노입자를 이용한 도핑 방법의 경우 Li, Mg, Na, K, Rb, Cs, Fr, Au, Ag, Pt, Cu, 및 이들의 조합들로 이루어지는 금속의 나노입자를 분산이 가능한 용액, 예를 들어, 클로로벤젠 또는 클로로포름 등에 분산시킨 후, 상기 용액에 그래핀을 함침시켜 도핑을 수행하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0048] 예를 들어, 용액을 이용한 도핑 방법의 경우 상기 아민 화합물 또는 상기 환원성 물질을 물에 희석시킨 후 그래핀을 함침하여 도핑을 수행하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 그래핀 합성시 추가적으로 가스를 혼합하여 도핑된 그래핀을 합성하는 방법의 경우, 그래핀 합성 시 통상적으로 사용되는 메탄과 수소 가스 외에 암모니아, 보란(borane), 또는 보라진(borazine) 등의 가스를 추가적으로 혼합 공급하여 그래핀을 합성하는 것일 수 있으며, 이 경우 그래핀 사이에 붕소나 질소가 추가되어 도핑된 그래핀을 얻을 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0049] 예를 들어, 상기 기상 도핑 방법, 또는 용액을 이용한 도핑 방법에 의하여 대면적의 그래핀을 용이하게 도핑할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0050] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 기재는 투명성, 유연성, 및 연신 가능성 중 하나 이상의 특성을 가지는 것을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0051] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 그래핀을 도핑하는 단계는 기상 도핑 방법에 의해 수행되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0052] 본원의 제 2 측면은, 일 면이 자기조립단분자 층에 의하여 도핑되어 있고, 다른 일 면은 n-도펀트에 의하여 n-도핑되어 있는, 양방향 도핑된 그래핀을 제공할 수 있다. 도 3은 본원의 일 구현예에 따른 양방향 도핑된 그래핀의 단면도를 나타낸 것이다.
- [0053] 예를 들어, 상기 양방향 도핑된 그래핀은 본원의 제 1 측면에 따른 그래핀의 양방향 도핑 방법에 의하여 도핑된 그래핀을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0054] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 자기조립단분자 층은 이온성 또는 극성 말단기를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0055] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 n-도펀트는 아민 화합물, 환원성 물질, 또는 금속 나노입자를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 금속 나노입자는 알칼리 금속을 포함한 금속의 나노입자를 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0056] 예를 들어, 상기 아민 화합물은 디에틸렌트리아민(diethylene triamine; DETA), 암모니아(NH<sub>3</sub>), 히드라진(NH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>), 피리딘(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N), 피롤(C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>N), 아세토니트릴(CH<sub>3</sub>CN), 트리에타놀아민, 아닐린, 메틸아민(methylamine; CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>), 디메틸아민(dimethylamine; (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH), 2-아미노펜탄(2-aminopentane), 프로필아민(propylamine; CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>), 2-프로필아민[2-propylamine; (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>] 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0057] 예를 들어, 상기 환원성 물질은 NaBH<sub>4</sub>, LiAlH<sub>4</sub>, 하이드로퀴논(hydroquinone), 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0058] 예를 들어, 상기 금속 나노입자는 Li, Mg, Na, K, Rb, Cs, Fr, Au, Ag, Pt, Cu, 및 이들의 조합들로 이루어지는 군에서 선택되는 금속의 나노입자를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0059] 본원의 제 3 측면은, 본원의 제 2 측면에 따른 양방향 도핑된 그래핀을 포함하는 전극을 제공할 수 있다. 예를 들어, 상기 양방향 도핑된 그래핀을 포함하는 전극은 투명전극일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 양방향 도핑된 그래핀을 포함하는 전극을 이용하여 유기 발광 다이오드(OLED) 또는 태양전지 등을



제조할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0060] 본원의 제 4 측면은, 본원의 제 2 측면에 따른 양방향 도핑된 그래핀을 포함하는 소자를 제공할 수 있다. 예를 들어, 상기 소자는 전자 장치, 광전자 장치, 광학 장치, 발광 장치, 박막 트랜지스터 (thin film transistor), 유기 발광 다이오드, 유기 반도체 장치, LCD 디스플레이, p-n 접합 다이오드, 또는 박막 센서 등을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0061] 본원의 제 5 측면은, 본원의 제 3 측면에 따른 전극을 포함하는 유기 발광 다이오드를 제공할 수 있다. 예를 들어, 상기 전극은 빛의 투과도 및 전기 전도도가 우수한 투명전극이므로 상기 유기 발광 다이오드의 효율이 우수한 것일 수 있다.

[0062] 본원의 제 6 측면은, 본원의 제 3 측면에 따른 전극을 포함하는 태양전지를 제공할 수 있다. 예를 들어, 상기 그래핀이 포함된 전극을 사용함으로써 상기 태양전지의 효율이 향상되는 것일 수 있다.

[0063] 이하 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명하고자 하나, 하기의 실시예는 단지 설명의 목적을 위한 것이며 본원의 범위를 한정하고자 하는 것은 아니다.

[0064] **[실시예]**

[0065] 본 실시예에서는 도핑이 되지 않은 그래핀, 일 면에 자기조립단분자 층이 형성되어 도핑된 그래핀, 및 자기조립 단분자 층과 n-도펀트에 의하여 양방향 도핑된 그래핀 각각의 전기적 특성을 비교분석 및 평가하였고, 라만 스펙트럼 분석을 통하여 그래핀의 도핑 경향성을 분석하였다.

[0066] **1. 그래핀의 양방향 도핑 방법**

[0067] 크롬/금 합금 전극이 패터닝 되어 있는 Si/SiO<sub>2</sub> 기재를 99%의 3-아미노프로필트리에톡시실란(3-aminopropyltriethoxysilane; Aldrich)과 물이 1 : 500의 비율로 혼합된 용액에 30 분간 함침시키고 상온에서 반응시켜 자기조립단분자 층(self-assembled monolayers; SAMs)을 먼저 형성하였다.

[0068] 이어서, 화학기상증착법을 이용하여 1000℃에서 메탄 가스와 수소 가스를 흘려주며 구리 호일 상에 그래핀을 합성한 후, PMMA[Poly(methyl methacrylate)]를 이용하여 상기 그래핀을 코팅하였다. 이어서, 암모늄 퍼셀레이트와 물이 2 g : 100 ml의 비율로 섞인 용액을 이용하여 상기 구리 호일을 에칭하여 제거한 뒤, 남은 그래핀을 다시 물로 세척한 후에 상기 자기조립단분자 층이 형성된 기재 위에 습식 전사를 하였다. 이후, 상기 전사된 그래핀 상에 코팅되어 있는 상기 PMMA를 아세톤을 이용하여 제거하여 일 면이 자기조립단분자 층에 의하여 도핑된 그래핀을 수득하였다.

[0069] 다음으로, 페트리 디쉬 내에 상기 기재를 넣고 다이에틸렌트리아민(DETA; Aldrich)를 2 방울 내지 3 방울 정도 떨어트린 뒤 핫플레이트(hot plate)를 이용하여 약 80℃에서 약 30 분간 가열하면서 상기 DETA를 증기화시켜 상기 DETA를 상기 그래핀의 다른 일 면에 기상 도핑하여 양방향 도핑된 그래핀을 수득하였다.

[0070] **2. 그래핀의 도핑에 따른 전계효과 트랜지스터 특성 분석**

[0071] 본 실시예에서는 Agilent 사의 2912A장비 (Precision Source/Measure Unit)를 사용하여 양방향 도핑된 그래핀의 전계효과 트랜지스터 특성을 분석하였다. 본 실시예에서 사용된 실리콘/실리콘옥사이드 기제는 높은 디락 전압을 측정하기 위해 실리콘 옥사이드의 두께가 100 nm인 것을 사용하였다. 도 4에 나타난 바에 따르면, 도핑되지 않은 그래핀(A)의 경우 디락 전압이 약 1 V에서 관측되었으며, 아민 계열 자기조립단분자 층에 의하여 일 면이 도핑된 그래핀(B)의 경우 디락 전압이 약 -36 V에서 관측되었다. 그리고 양방향 도핑된 그래핀(C)의 경우에는 디락 전압이 약 -67 V에서 관측됨을 확인할 수 있었다. 여기에서 기술된 디락 전압은 기존의 소자(실리콘

옥사이드의 두께가 300 nm임)에서 기술된 값과 비교를 하면 3 배에 해당하는 3 V, -108 V, 및 -201 V의 값 각각에 해당하는 것이었다.

[0072] **3. 그래핀의 도핑에 따른 그래핀 소자의 디락 전압 분포 및 전하밀도 분포 분석**

[0073] 본 실시예에서는 그래핀의 도핑 여부에 따른 그래핀 소자의 디락 전압 분포 및 전하밀도 분포를 분석하였다. 도 5는 도핑되지 않은 그래핀(pristine graphene; A), 아민 계열 자기조립단분자 층에 의하여 일 면이 도핑된 그래핀(B), DETA에 의하여 일 면이 도핑된 그래핀(C), 및 양방향 도핑된 그래핀(D)의 소자 약 30 개의 디락 전압을 각각 측정하여 분포도를 나타낸 것이다. 도 5에 나타난 바에 따르면, 도핑되지 않은 그래핀의 경우 0.5 V, 아민 계열 자기조립단분자 층에 의하여 일 면이 도핑된 그래핀의 경우 -35 V, DETA에 의하여 일 면이 도핑된 그래핀의 경우 -46 V, 그리고 양방향 도핑된 그래핀의 경우 -70 V에서 디락 전압이 주로 분산됨을 확인할 수 있었으며, 이를 전하밀도로 전환 하면 각각,  $0.5 \times 10^{12} \text{ \#/cm}^2$ ,  $7.5 \times 10^{12} \text{ \#/cm}^2$ ,  $1.0 \times 10^{13} \text{ \#/cm}^2$ , 및  $1.5 \times 10^{13} \text{ \#/cm}^2$ 에 해당하는 값을 알 수 있었다.

[0074] **4. 그래핀의 도핑에 따른 면저항의 분포 분석**

[0075] 본 실시예에서는 AC and DC Current Source (Keithley, 6221)와 저전압계 (2182A, Keithley)를 사용하여 그래핀의 도핑에 따른 면저항의 변화를 분석하였다. 도 6는 도핑되지 않은 그래핀(A), 아민 계열 자기조립단분자 층에 의하여 일 면이 도핑된 그래핀(B), DETA에 의하여 일 면이 도핑된 그래핀(C), 및 양방향 도핑된 그래핀(D)의 면저항을 측정하고 이의 분산을 나타낸 것이다. 도 6에 나타난 바에 따르면, 도핑되지 않은 그래핀의 경우 950  $\Omega/\text{sq}$ , 아민 계열 자기조립단분자 층에 의하여 일 면이 도핑된 그래핀은 350  $\Omega/\text{sq}$ , DETA에 의하여 일 면이 도핑된 그래핀의 경우 180  $\Omega/\text{sq}$ , 그리고 양방향 도핑된 그래핀의 경우 80  $\Omega/\text{sq}$ 의 면저항을 가짐을 확인할 수 있었다.

[0076] **5. 그래핀의 도핑에 따른 라만 스펙트럼의 G-피크의 위치 분석**

[0077] 본 실시예에서는 라만 현미경 (inVia, Renishaw)을 이용하여 그래핀의 도핑에 따른 라만 스펙트럼을 분석하였다. 일반적으로, 그래핀의 도핑 정도는 G-peak의 위치의 이동에 의해 알 수 있으며, 보통 도핑이 되지 않은 그래핀의 경우 약 1583  $\text{cm}^{-1}$  내지 1585  $\text{cm}^{-1}$ 의 위치에서 G-peak이 관측된다는 것이 알려져 있다.

[0078] 도 7은 본 실시예에 따른 라만 스펙트럼 분석 결과이며, 도핑되지 않은 그래핀(A), 아민 계열 자기조립단분자 층에 의하여 일 면이 도핑된 그래핀(B), DETA에 의하여 일 면이 도핑된 그래핀(C), 및 양방향 도핑된 그래핀(D)의 라만 스펙트럼을 측정하였다. 이에 따르면 도핑이 되지 않은 그래핀의 경우 G-peak가 1584  $\text{cm}^{-1}$ 에서 관측되었고, 아민 계열 자기조립단분자 층에 의하여 일 면이 도핑된 그래핀의 경우 1593  $\text{cm}^{-1}$ 에서, DETA에 의하여 일 면이 도핑된 그래핀의 경우 1596  $\text{cm}^{-1}$ 에서, 그리고 양방향 도핑된 그래핀의 경우 1599  $\text{cm}^{-1}$ 에서 각각 관측되었다. 이에 따라, 양방향 도핑된 그래핀의 도핑의 정도가 가장 큼을 확인 할 수 있었다. 또한 그래핀의 G-peak의 세기와 2D-peak의 세기를 통해서도 그래핀의 도핑 정도를 확인 할 수 있는데, 도 7을 참조하면 도핑의 정도가 강해질 수록 2D-peak의 세기가 줄어들음을 확인할 수 있었다.

[0079] **6. 그래핀의 도핑에 따른 라만 스펙트럼의 2D/G 피크 비율의 의존도 분석**

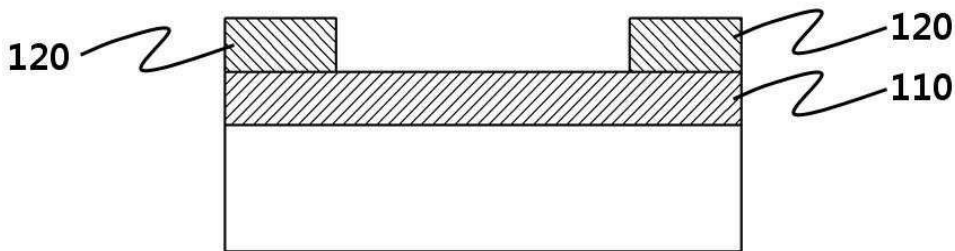
[0080] 도 8은 그래핀의 도핑에 따른 라만 스펙트럼의 G-peak의 변화와 2D-peak과 G-peak의 비율을 이용하여 분석한 그림이다. 각각 도핑되지 않은 그래핀 (사각형), 아민 계열 자기조립단분자 층에 의하여 일 면이 도핑된 그래핀 (원), DETA에 의하여 일 면이 도핑된 그래핀 (정삼각형), 및 양방향 도핑된 그래핀 (역삼각형)에 대하여 분석하였는데, 이를 통해 라만의 G-peak가 청색 이동 (blue-shift)할 수록 n-도핑의 정도가 커지는 것을 알 수 있었고, 도핑을 함에 따라 2D-peak, G-peak의 비율이 3.5 정도에서 점점 감소하여 1.2 정도까지 감소함을 확인할 수 있었다.

[0081] 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 구성요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성요소들도 결합된 형태로 실시될 수도 있다.

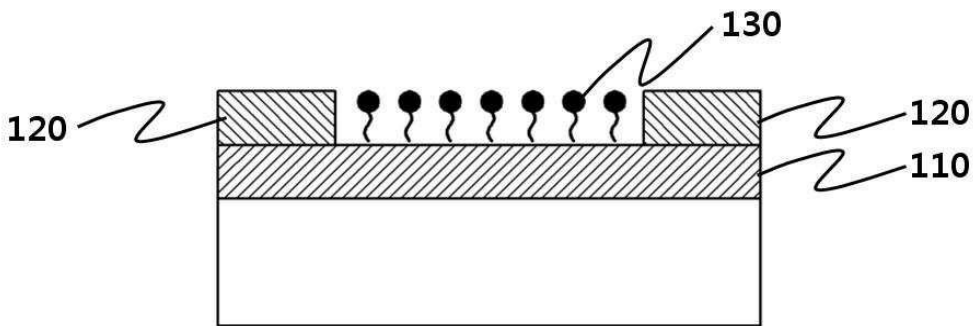
[0082] 본원의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위, 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본원의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

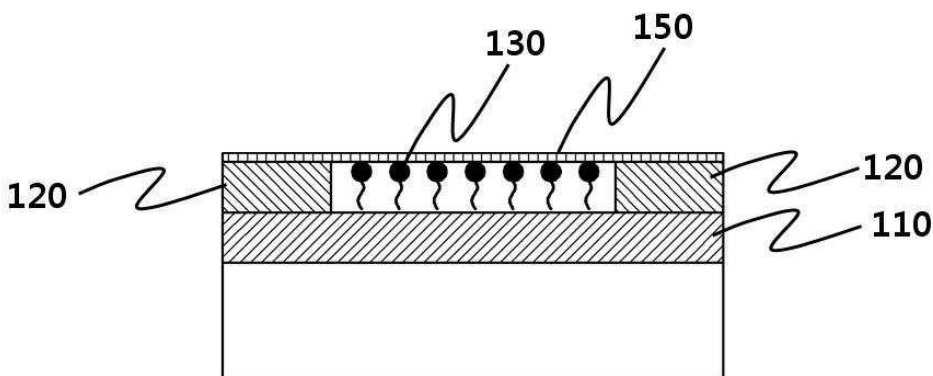
도면1a



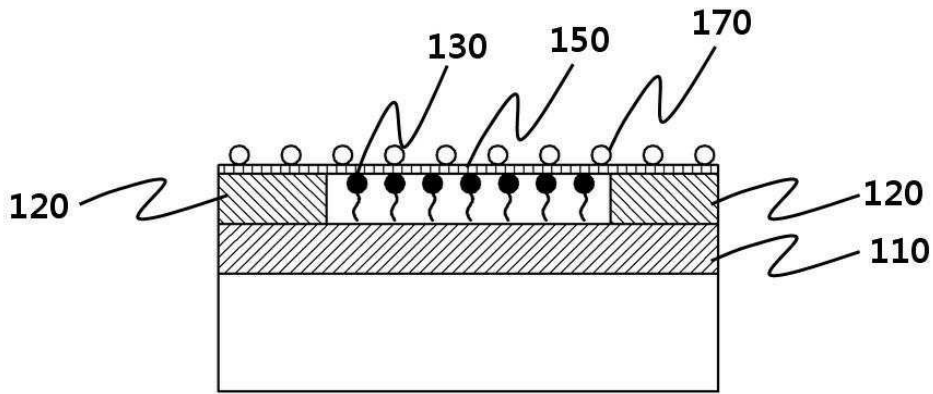
도면1b



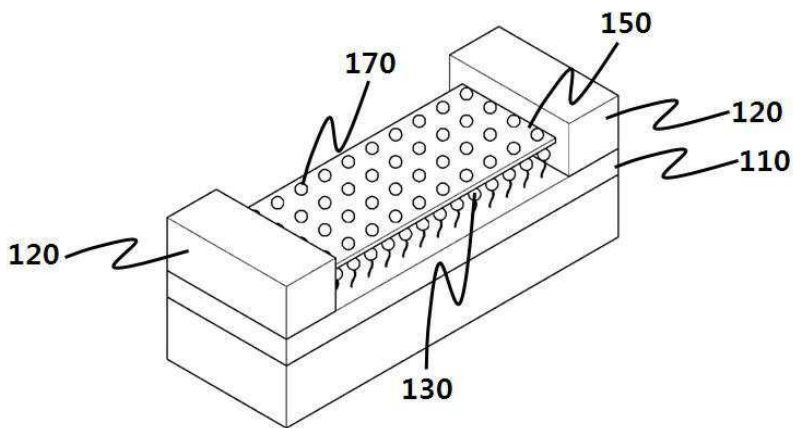
도면1c



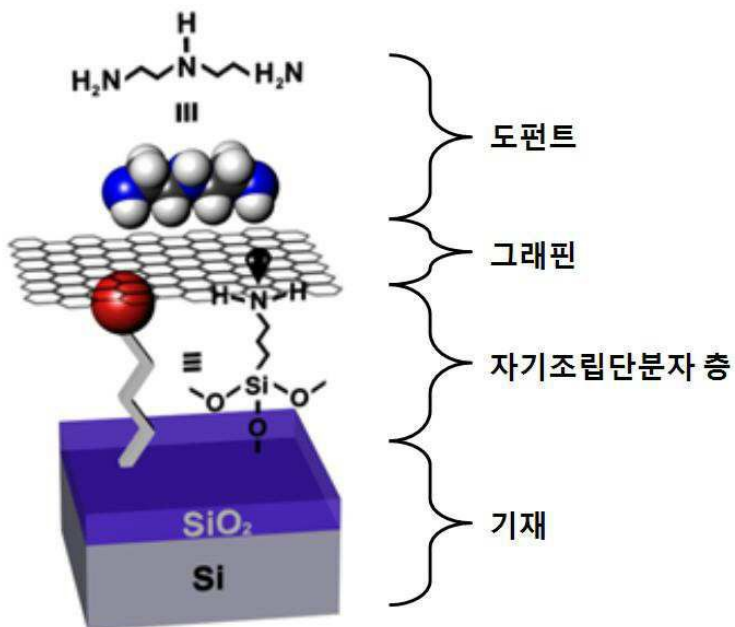
도면1d



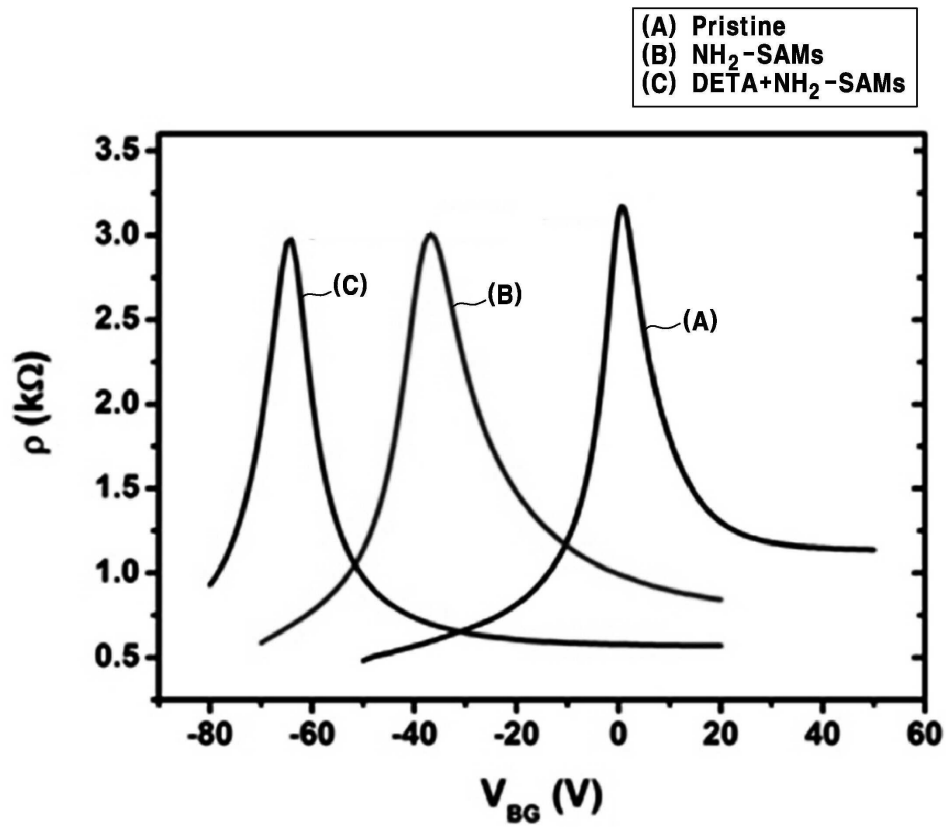
도면2



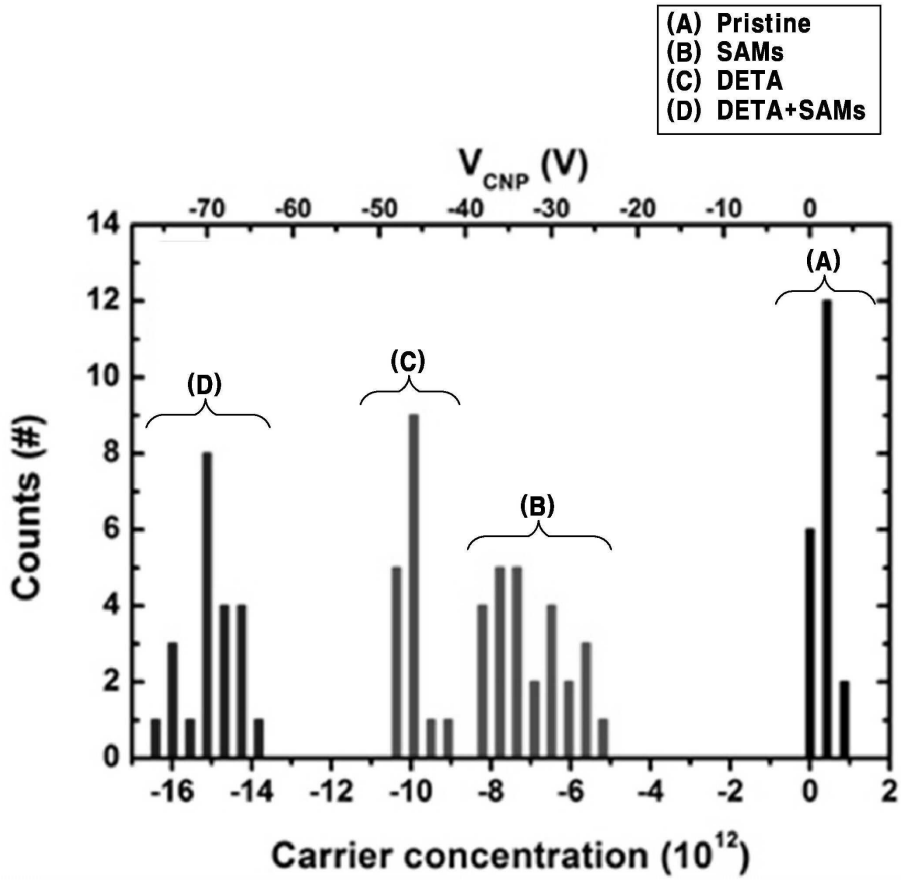
도면3



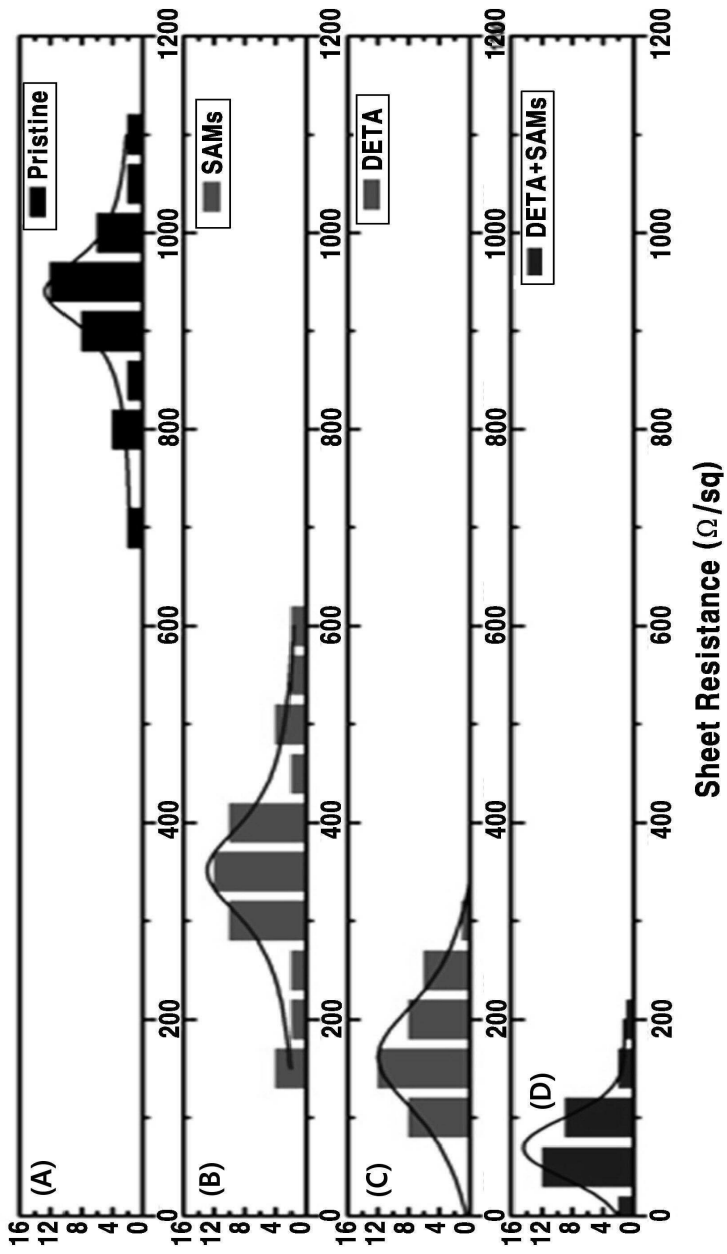
도면4



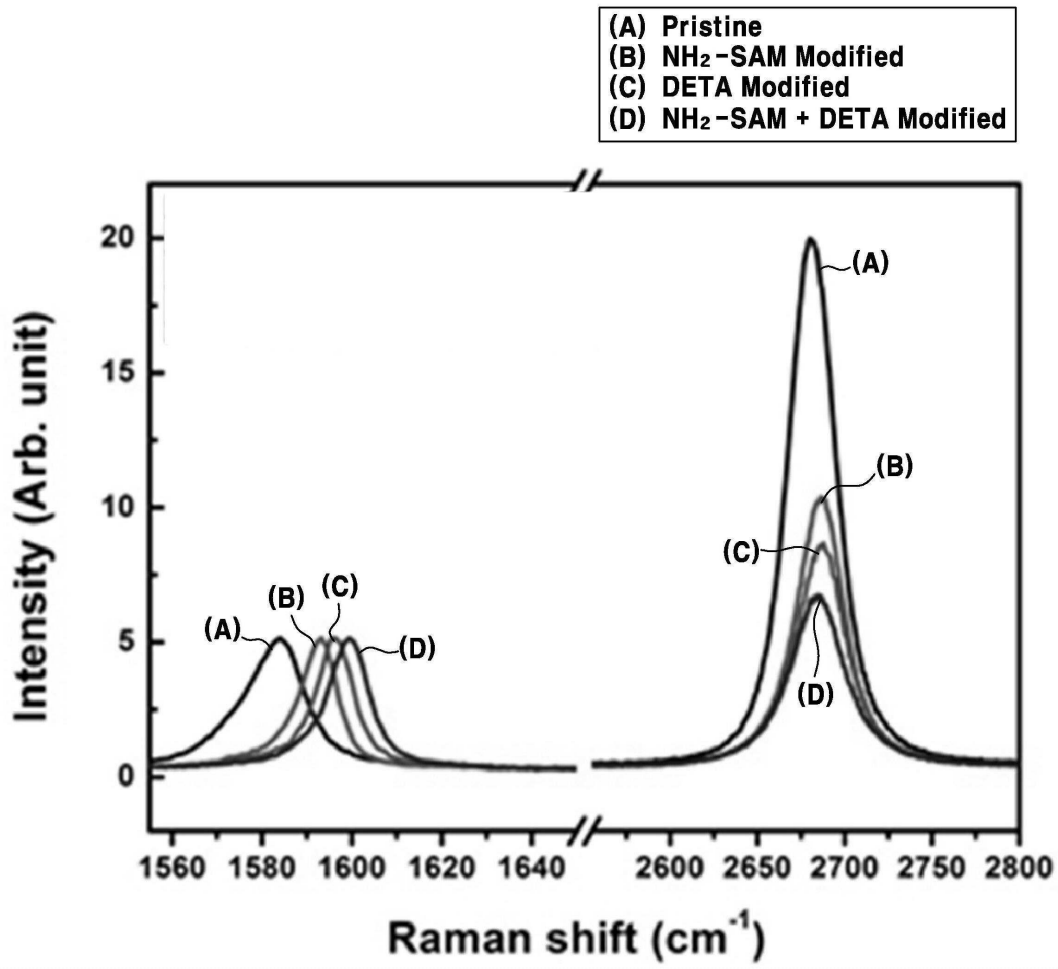
도면5



도면6



도면7





도면8

