



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0037518
(43) 공개일자 2014년03월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01S 4/00 (2006.01) H01S 3/14 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-0103760
(22) 출원일자 2012년09월19일
심사청구일자 2012년09월19일

(71) 출원인
한국과학기술원
대전광역시 유성구 대학로 291(구성동)
(72) 발명자
최경철
대전 유성구 대학로 291, 5-5223 (구성동, 한국과학기술원)
김국주
대전 유성구 대학로 291, 전자과 2228호 (구성동, 한국과학기술원)
이성민
대전 유성구 대학로 291, E3영상처리동3 1328호 (구성동, 한국과학기술원)
(74) 대리인
특허법인명문

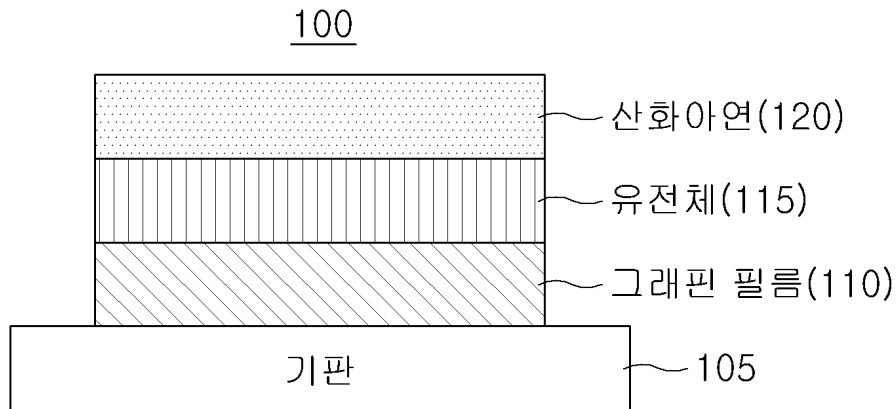
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 그래핀을 포함하는 산화아연 나노구조물

(57) 요약

그래핀을 포함하는 산화아연 나노구조물이 제공된다. 산화아연 나노구조물은, 기판과, 기판 위에 형성되는 그래핀 층과, 그래핀 층 위에 형성되고 산화아연 나노 소재를 포함하는 산화아연(ZnO) 층을 포함한다. 산화아연 나노구조물은 광전자 소자에 적용될 수 있다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

그래핀을 포함하는 산화아연 나노구조물에 있어서,
기판;

상기 기판 위에 형성되는 그래핀 층; 및

상기 그래핀 층 위에 형성되고 산화아연 나노 소재를 포함하는 산화아연(ZnO) 층
을 포함하는 산화아연 나노구조물.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 산화아연 나노구조물은,

상기 그래핀 층과 상기 산화아연 층 사이에 형성되는 유전체 층을 더 포함하는 산화아연 나노구조물.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 그래핀 층과 상기 산화아연 층 사이의 거리는 1(nm)를 초과하고 100(nm)미만인 산화아연 나노구조물.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 기판은, 유리, 실리콘, 또는 플라스틱을 포함하는 산화아연 나노구조물.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 그래핀 층은, 산화흑연으로부터 박리(exfoliation)된 산화 그래핀들을 포함하는 용액을 용액공정(solution process)을 통하여 상기 기판 위에 도포하여 산화 그래핀 필름을 형성한 후 상기 형성된 산화 그래핀 필름을 화학적 환원법을 통해 환원시키는 것에 의해 형성되는 산화아연 나노구조물.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 산화아연 층은 원자층 증착(atomic layer deposition) 방법에 의해 형성되는 산화아연 나노구조물.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 산화아연 층은 스퍼터(sputter) 증착 방법 또는 용액공정에 의해 형성되는 산화아연 나노구조물.

청구항 8

그래핀을 포함하는 산화아연 나노구조물에 있어서,
기판;

상기 기판 위에 형성되고 산화아연 나노 소재를 포함하는 산화아연(ZnO) 층; 및

상기 산화아연 층 위에 형성되는 그래핀 층

을 포함하는 산화아연 나노구조물.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 산화아연 나노구조물은,
상기 산화아연 층과 상기 그래핀 층 사이에 형성되는 유전체 층을 더 포함하는 산화아연 나노구조물.

청구항 10

제9항에 있어서,
상기 그래핀 층과 상기 산화아연 층 사이의 거리는 1(nm)를 초과하고 100(nm)미만인 산화아연 나노구조물.

청구항 11

제8항에 있어서,
상기 그래핀 층은, 산화흑연으로부터 박리(exfoliation)된 산화 그래핀들을 포함하는 용액을 용액공정(solution process)을 통하여 상기 산화아연 층 위에 도포하여 산화 그래핀 필름을 형성한 후 상기 형성된 산화 그래핀 필름을 화학적 환원법을 통해 환원시키는 것에 의해 형성되는 산화아연 나노구조물.

청구항 12

그래핀을 포함하는 산화아연 나노구조물에 있어서,
기판;
상기 기판 위에 형성되고 산화아연 나노 소재를 포함하는 산화아연(ZnO) 층; 및
상기 산화아연 층 내에 형성되는 그래핀 층
을 포함하는 산화아연 나노구조물.

청구항 13

제12항에 있어서,
상기 그래핀 층은, 산화흑연으로부터 박리(exfoliation)된 산화 그래핀들을 포함하는 용액을 용액공정(solution process)을 통하여 상기 산화아연 층 위에 도포하여 산화 그래핀 필름을 형성한 후 상기 형성된 산화 그래핀 필름을 화학적 환원법을 통해 환원시키는 것에 의해 형성되는 산화아연 나노구조물.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 그래핀을 이용한 산화아연(zinc oxide)의 발광 특성 향상 기술에 관한 것으로서, 보다 상세하게는, 그래핀을 포함하는 산화아연 나노구조물에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 나노 사이즈의 재료들은 최근 그들의 고유한 광학적 및 전기적인 특성과 함께 전자공학 또는 광전자공학에서의 잠재적인 사용으로 인하여 많은 연구가 되어지고 있다.

[0003] 최근에는 산화아연(ZnO) 나노구조물이 큰 주목을 받고 있는바, 이는 상기 산화아연 나노구조가 3.37eV 정도의 밴드갭 에너지와 60meV의 큰 엑시톤(exciton) 바인딩 에너지를 가지고 있을 뿐만 아니라, 태양전지, 자외선용 다이오드, 초단파 액츄에이터, 또는 청색광 발광장치 등 다양한 장치에 응용될 수 있기 때문이다. 또한, 상기 산화아연 나노구조는 높은 압전특성과 화학적 감지특성(sensing properties)을 가지고 있기 때문에 나노스케일의 기계적 장치나 센서에도 사용될 수 있다. 이에 따라, 산화아연 나노구조물을 합성하는 방법에 대해 활발한 연구가 진행되고 있다.

[0004] 종래에는 상기 산화아연 나노구조물을 펄스레이저증착법(PLD법)이나 유기금속화학증착법이나 분자선증착법 등과 같은 방법을 이용하여 제조하여 왔다.

[0005] 또한, 상기 산화아연 나노구조물을 주기적으로 성장시키기 위하여 나노 패턴을 이용하는 방법을 주로 사용하는

데, 이러한 나노 패턴을 제작하기 위해서는 전자빔 리소그래피나 나노 임프린트 같은 장비가 필요하였다.

[0006] 한편, 상기 전자빔 리소그래피의 경우에는 나노 패턴의 제조방법이 복잡하고 제조 시간이 오래 걸린다는 단점이 있고, 상기 나노 임프린트의 경우에는 나노 크기의 패턴 제작시 사용되는 스탬프(stamp)가 고가일 뿐만 아니라 스탬프(몰드)의 패턴을 조절할 수 없는 문제점이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명이 해결하고자 하는 기술적 과제(목적)는, 플라즈몬 공명(plasmon resonance) 특성을 가지는 그래핀을 포함하는 것에 의해 자외선(ultraviolet) 영역에서의 발광 특성이 향상되는 산화아연(ZnO) 구조물을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 상기 기술적 과제를 달성하기 위하여, 본 발명의 실시예에 따른 그래핀을 포함하는 산화아연 나노구조물은, 기관; 상기 기관 위에 형성되는 그래핀 층; 및 상기 그래핀 층 위에 형성되고 산화아연 나노 소재를 포함하는 산화아연(ZnO) 층을 포함할 수 있다. 상기 산화아연 나노구조물은 광전자 소자에 포함될 수 있다.

[0009] 상기 산화아연 나노구조물은, 상기 그래핀 층과 상기 산화아연 층 사이에 형성되는 유전체 층을 더 포함할 수 있다. 상기 그래핀 층과 상기 산화아연 층 사이의 거리는 1(nm)를 초과하고 100(nm)미만일 수 있다. 상기 기관은, 유리, 실리콘, 또는 플라스틱을 포함할 수 있다.

[0010] 상기 그래핀 층은, 산화흑연으로부터 박리(exfoliation)된 산화 그래핀들을 포함하는 용액을 용액공정(solution process)을 통하여 상기 기관 위에 도포하여 산화 그래핀 필름을 형성한 후 상기 형성된 산화 그래핀 필름을 화학적 환원법을 통해 환원시키는 것에 의해 형성될 수 있다.

[0011] 상기 산화아연 층은 원자층 증착(atomic layer deposition) 방법에 의해 형성될 수 있다. 상기 산화아연 층은 스퍼터(sputter) 증착 방법 또는 용액공정에 의해 형성될 수 있다.

[0012] 상기 기술적 과제를 달성하기 위하여, 본 발명의 다른 실시예에 따른 그래핀을 포함하는 산화아연 나노구조물은, 기관; 상기 기관 위에 형성되고 산화아연 나노 소재를 포함하는 산화아연(ZnO) 층; 및 상기 산화아연 층 위에 형성되는 그래핀 층을 포함할 수 있다. 상기 산화아연 나노구조물은, 상기 산화아연 층과 상기 그래핀 층 사이에 형성되는 유전체 층을 더 포함할 수 있다. 상기 그래핀 층과 상기 산화아연 층 사이의 거리는 1(nm)를 초과하고 100(nm)미만일 수 있다.

[0013] 상기 그래핀 층은, 산화흑연으로부터 박리(exfoliation)된 산화 그래핀들을 포함하는 용액을 용액공정(solution process)을 통하여 상기 산화아연 층 위에 도포하여 산화 그래핀 필름을 형성한 후 상기 형성된 산화 그래핀 필름을 화학적 환원법을 통해 환원시키는 것에 의해 형성될 수 있다.

[0014] 상기 기술적 과제를 달성하기 위하여, 본 발명의 다른 실시예에 따른 그래핀을 포함하는 산화아연 나노구조물은, 기관; 상기 기관 위에 형성되고 산화아연 나노 소재를 포함하는 산화아연(ZnO) 층; 및 상기 산화아연 층 내에 형성되는 그래핀 층을 포함할 수 있다.

[0015] 상기 그래핀 층은, 산화흑연으로부터 박리(exfoliation)된 산화 그래핀들을 포함하는 용액을 용액공정(solution process)을 통하여 상기 산화아연 층 위에 도포하여 산화 그래핀 필름을 형성한 후 상기 형성된 산화 그래핀 필름을 화학적 환원법을 통해 환원시키는 것에 의해 형성될 수 있다.

발명의 효과

[0016] 본 발명에 따른 그래핀을 포함하는 산화아연 나노구조물은, 금속의 플라즈몬 공명 형태와 유사한 특성을 가지는 그래핀(그래핀 층)이 결합된 산화아연 구조를 포함하므로, 산화아연(산화아연 층)의 여기효율을 향상시키고, 최종적으로 산화아연의 발광 특성을 향상시킬 수 있다.

[0017] 본 발명은 그래핀을 이용하여 산화아연의 형광 발광 특성을 향상시키는 방법에 관한 것으로서, 그래핀과 산화아연의 혼합(hybrid) 구조에서 그래핀의 플라즈몬(plasmon)에 의한 공명 여기(resonant excitation)가 산화아연의 에너지 흡수 향상에 영향을 주고, 최종적으로 산화아연의 자외선 발광 특성을 향상시킬 수 있다.

[0018] 또한 본 발명은 용액 공정 기반의 그래핀 층을 활용함으로써 저비용 및 대면적의 광전자 소자를 제작하기 위해 사용될 수 있다. 본 발명에 의해 산화아연 자체에서 얻을 수 없는 향상된 발광 특성을 얻게 됨으로써 산화아연이 사용되는 발광 다이오드 또는 레이저(레이저 소자) 등의 광전자 소자의 효율향상을 기대할 수 있다. 따라서 광전자 시장의 확대 및 성장에 박차를 가할 수 있을 것으로 기대된다. 또한, 그래핀을 이용한 산화아연의 발광 증대를 현실화함으로써 전자소자에서의 그래핀의 광범위한 활용에 새로운 연구분야 및 그 가능성을 제시할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0019] 본 발명의 상세한 설명에서 사용되는 도면을 보다 충분히 이해하기 위하여, 각 도면의 간단한 설명이 제공된다. 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 그래핀을 포함하는 산화아연 나노구조물(100)을 나타내는 도면(종단면도)이다. 도 2는 본 발명의 다른 실시예에 따른 그래핀을 포함하는 산화아연 나노구조물(200)을 설명하는 도면(종단면도)이다. 도 3은 본 발명의 다른 실시예에 따른 그래핀을 포함하는 산화아연 나노구조물(300)을 설명하는 도면(종단면도)이다. 도 4는 본 발명의 실시예에 따른 용액 공정을 통해 형성된 도 1, 도 2, 또는 도 3의 그래핀이 적용된 산화아연 형광 특성 향상을 위한 구조물(100, 200, 또는 300)의 파장에 따른 발광 세기를 나타내는 그래프(graph)이다. 도 5는 본 발명의 실시예에 따른 용액 공정을 통해 형성된 도 1, 도 2, 또는 도 3의 산화아연 형광 특성 향상을 위한 구조(100, 200, 또는 300)에 포함된 그래핀의 파장에 따른 소광(Extinction) 특성을 설명하는 그래프이다. 도 6은 본 발명의 실시예에 따른 용액 공정을 통해 형성된 도 1, 도 2, 또는 도 3의 산화아연 형광 특성 향상을 위한 구조(100, 200, 또는 300)에 포함된 그래핀 층(110, 220, 또는 315)의 AFM(atomic force microscopy) 이미지 형상을 설명하는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0020] 본 발명, 및 본 발명의 실시예에 의하여 달성되는 목적을 충분히 이해하기 위해서는, 본 발명의 실시예를 예시하는 첨부 도면 및 첨부 도면에 기재된 내용이 참조되어야 한다.

[0021] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명의 실시예를 설명하는 것에 의해, 본 발명을 상세히 설명한다. 본 발명을 설명함에 있어, 관련된 공지 구성 또는 기능에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명은 생략한다. 각 도면에 제시된 동일한 참조 부호는 동일한 구성 요소를 나타낸다.

[0022] 본 명세서에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 이 명세서에서, “포함하다” 또는 “가지다” 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0023] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 용어들은 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가진 것으로 해석되어야 하며, 본 명세서에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.

[0024] 산화아연(나노크기 산화아연)은 LED(light emitting diode) 소자 또는 반도체 소자에 널리 사용되고 있는 재료(화합물 반도체)로서, 산화아연의 발광 특성을 향상시키는 것은 최근 매우 중요한 문제가 되었다. 산화아연은 그 자체로 자외선 영역에서 형광 발광을 하는 특성을 가지고 있어 다양한 분야에서 연구 및 적용되어 왔다. 산화아연은 최종적으로 자외선을 필요로 하는 발광 다이오드(light emitting diode)(자외선 반도체 발광 다이오드) 외에도, 다른 형광체를 통해서 자외선을 가시광선으로 변환시켜 사용하는 발광 다이오드나 레이저(laser)(레이저 다이오드 또는 반도체 레이저) 등의 광전자 소자에 많이 적용되어 왔다. 또한, 산화아연의 경우 상온에서 3.3 eV의 직접 밴드갭(direct bandgap)과, 여기자(exciton)의 결합에너지(binding energy)가 비교적

크기 때문에, 산화아연은 광전지 혹은 광발전 소자에도 많이 이용되고 있다.

- [0025] 따라서 이러한 산화아연의 광특성을 향상시키는 것이 무엇보다 중요하며, 이것은 산화아연의 여기효율 및 발광 효율을 향상시킴으로써 가능하다. 현재까지 산화아연의 광특성을 향상시키는 방법으로는 산화아연의 표면에 유전재료의 나노 구조물을 배열화하여 형성함으로써 광결정 밴드갭(photonic bandgap)을 제어하여 산화아연의 발광이 잘 추출되도록 하는 방법이 적용되어 왔다. 또한 금속 재질의 나노 구조물을 산화아연의 표면에 형성하여, 금속 나노 구조체의 표면 플라즈몬 특성을 이용하여 산화아연의 발광 특성을 향상시키고자하는 연구가 최근 보고되었다. 그러나 유전재료를 주기적으로 형성하는 방법은 공정비용의 상승을 초래하는 문제가 발생할 수 있고, 금속 나노 구조체의 경우 아직까지 산업에 적용하는 데 많은 걸림돌이 산재해 있고 제조공정상 고가 또는 대면적 공정의 어려움 등의 문제점이 있을 수 있다.
- [0026] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 그래핀을 포함하는 산화아연 나노구조물(100)을 나타내는 도면(중단면도)이다.
- [0027] 도 1을 참조하면, 산화아연 나노구조물(100)은, 기판(105), 그래핀 층(graphene layer)(110), 유전체 층(115), 및 산화아연(ZnO) 층(120)을 포함한다. 산화아연 나노구조물(100)은 그래핀을 이용한 산화아연 형광 발광(photoluminescence) 특성 향상을 위한 구조물이다. 그래핀 층(110), 유전체 층(115), 및 산화아연 층(120)은 기판(105) 위에, 순서대로 적층되어 형성될 수 있다.
- [0028] 산화아연 나노구조물(100)은 산화아연 층(120)의 발광 특성을 향상시킬 수 있는 그래핀 층(110)을 포함하므로, 발광 다이오드(Light Emitting Diode)(예를 들어 자외선 발광 다이오드) 또는 반도체 레이저와 같은 광전자 소자(optoelectronic device), 또는 유기 태양전지와 같은 광발전 소자에 적용(포함)될 수 있다. 예를 들어, 산화아연 나노구조물(100)은 발광 다이오드(예를 들어, 발광 다이오드 전극의 양극(투명전극)) 상부에 형성되어 발광 다이오드의 광 추출효율을 높일 수 있다. 또한 산화아연 나노구조물(100)은 유기 태양전지의 양극(투명전극) 상부에 형성되어 유기 태양전지의 광 흡수 효율(광 변환효율)을 향상시키거나 또는 유기 태양전지의 투명전극으로 사용될 수 있다. 또한 산화아연 나노구조물(100)은 반도체 레이저 위에 형성되어 레이저 광의 세기(출력)를 증가시킬 수 있다.
- [0029] 기판(105)은, 예를 들어, 유리, 실리콘(Si)(또는 실리콘 웨이퍼(silicon wafer)), 또는 플라스틱을 포함할 수 있다. 상기 플라스틱은 예를 들어 PET(polyethylene terephthalate, 폴리에스테르), PEN(Polyethylene naphthalate, 폴리에틸렌 나프탈레이트), 또는 폴리이미드(polyimide)일 수 있다.
- [0030] 그래핀 층(또는 그래핀 필름(film))(110)은 기판(105) 위에 형성되고 그래핀(그래핀들)을 포함한다. 그래핀 층(110)에서 빛(예를 들어 자외선)에 의해 유도될 수 있는 플라즈몬 공명은 산화아연 층(120)의 여기 및 발광 효율을 향상시킬 수 있다. 그래핀 층(110)의 두께는 예를 들어 0.34(nm)이상이고 30(nm)이하일 수 있다. 그래핀(Graphene)은 한 겹(layer)의 2차원 판상 구조에 탄소원자들이 육각형의 기본 형태로 배열되어 있는 나노재료로서, 우수한 역학적 강도와 화학적, 열적 안정성 및 전기 전자적 성질을 가질 수 있다.
- [0031] 그래핀 층(110)은, 예를 들어, 산화흑연으로부터 박리(exfoliation)된 산화 그래핀들을 포함하는 용액(코팅액)을 스펀코팅(spin-coating) 법과 같은 용액공정(solution process)을 통하여 기판(105) 위에 도포(application)하여 산화 그래핀 필름을 형성한 후 상기 형성된 산화 그래핀 필름을 화학적 환원법을 통해 환원시키는 것에 의해 형성(생성)될 수 있다. 상기 용액은 산화 그래핀들이 수용액 또는 유기용매에 분산(dispersion)된 용액일 수 있다.
- [0032] 그래핀 층(110)의 형성 방법의 다른 실시예를 설명하면 다음과 같다. 상기 그래핀 층(110)의 용액공정은 흑연(graphite)을 예를 들어 질산(HNO₃)과 같은 강산을 이용하여 산화시켜서 산화흑연(graphite oxide)을 먼저 얻는다. 그렇게 얻어진 용액에 초음파 분해(sonication) 처리(또는 초음파 분쇄법(ultrasonic agitation)) 등을 가하여 산화흑연을 산화 그래핀 조각(flake)들로 뜯어낸다. 이렇게 박리된 산화 그래핀 조각들을 스펀코팅(spin coating), 스프레이 코팅(spray coating), 잉크젯 인쇄(inkjet printing), 진공여과법(vacuum filtration) 혹은 랭뮤어블라지(Langmuir-Blodgett) 방식 등과 같은 용액공정을 통해 균일한 층이나 패턴으로 형성한 다음 각종 열처리(예를 들어, 수소를 이용한 고온(예를 들어 200[°C]) 열처리 과정)와 화학적 후처리(예를 들어, hydrazine(N₂H₄)와 같은 환원제에 의한 화학적 환원법)를 통해서 그래핀 층(110)이나 패턴으로 환원시킨다. 전술한 그래핀 층(110)의 형성방법인 용액 공정 방법은 용매를 기반으로 하는 방법으로서 흑연을 산화시켜 용액에서 분리(박리)한 후 환원시키는 화학적 박리법(chemical exfoliation)일 수 있다. 상기 화학적 박리법은 저가로 그래핀의 대량생산에 용이한 그래핀 제조방법이다.

- [0033] 부연하여 설명하면, 전술한 용액상 화학적 방법은 그래핀 산화물(graphene oxide)을 생성하여 스핀코팅(spin coating)이나 진공여과법(vacuum filtration) 등을 이용하여 그래핀 산화물 필름을 형성한 다음에 열처리나 화학약품 처리 등의 환원 기법들을 사용하여 환원된 그래핀 층(110)을 얻는 방법일 수 있다. 상기 용액 공정 방법은 저비용으로 대면적 그래핀 층을 얻을 수 있기 때문에 실제 산업화에 유리할 수 있다.
- [0034] 상기 용액 공정 방법과 비교되는 그래핀 필름의 형성방식에는 두 가지 기술들이 있을 수 있다. 첫 째로, 흑연(graphite)에서 기계적(mechanically)으로 그래핀 층을 박리시키는 기술이다. 이 기술은 가장 최초로 그래핀 층을 형성시키는데 사용되었으나, 재현성 문제 및 다량의 그래핀 확보의 어려움 등의 문제가 있기 때문에 실제 소자 제작 공정이나 양산 공정에 적용되기는 어렵다. 두 번째로, 화학적 기상 증착(chemical vapor deposition)법을 이용하여 그래핀을 증착시키는 기술이 있다. 이 기술을 이용하면 고성능(고품질)의 그래핀을 비교적 균일하게 얻을 수 있으나, 기본적으로 진공 공정이기 때문에 비용이 많이 들고 확장성에도 문제가 있다.
- [0035] 유전체 층(115)은 유전체 버퍼(buffer) 층으로서 그래핀 층(110) 위에 형성된다. 즉, 유전체 층(115)은 그래핀 층(110)과 산화아연 층(120) 사이에 형성된다. 유전체 층(115)은 예를 들어 산화 알루미늄(Al_2O_3), 실리카(SiO_2), 또는 질화 실리콘(SiN)과 같은 유전체를 포함할 수 있다. 유전체 층(115)은 그래핀 층(110)을 위쪽에서 덮고 있고 있으므로, 유전체 층(115)은 외부의 물리적 충격과 같은 외부 환경 또는 산화아연 층(120)의 형성과정에서 발생할 수 있는 영향으로부터 그래핀 층(110)을 보호하는 역할을 수행할 수 있다. 유전체 층(115)의 두께는 예를 들어 1(nm)를 초과하고 100(nm) 미만일 수 있다. 본 발명의 다른 실시예에 있어서, 유전체 층(115)은 제거(생략)될 수 있다.
- [0036] 산화아연 층(120)은 유전체 층(115) 위에 형성되고, 자외선에 의해 광 발광(photoluminescence)하는 산화아연 나노막대(nanorod), 산화아연 나노와이어(nanowire), 산화아연 나노월(nanowall), 산화아연 나노볼(nanoball), 또는 산화아연 나노튜브(nanotube)와 같은 산화아연 나노 소재(산화아연 나노 구조체 또는 산화아연 나노입자)를 포함할 수 있다. 산화아연 나노막대는 1차원 성장기법으로 성장될 수 있다. 산화아연 층(120)의 두께는 예를 들어 100(nm)일 수 있다. 산화아연 층(120)은 그래핀 층(110)에 닿는 산화아연의 표면적을 최대화하기 위해서, 원자층 증착(atomic layer deposition) 방법으로 형성될 수 있다. 본 발명의 다른 실시예에 있어서, 산화아연 층(120)은 진공증착법의 일종인 스퍼터 증착 방법(sputtering), 또는 스핀 코팅법과 같은 용액공정으로도 형성될 수 있다.
- [0037] 상기 원자층 증착 방법은 화학적으로 달라붙는 단원자층의 현상을 이용한 나노 박막 증착 기술로서, 기판 표면에서 분자의 흡착과 치환을 번갈아 진행함으로 원자층 두께의 초미세 층간(layer-by-layer) 증착이 가능하고, 산화물과 금속 박막을 최대한 얇게 쌓을 수 있으며, 가스의 화학반응으로 형성된 입자들을 기판 표면에 증착시키는 화학 기상 증착(CVD, chemical vapor deposition)보다 낮은 온도(예를 들어 500도 이하)에서 막질을 형성할 수 있다. 원자층 증착 방법은 대면적의 기판에서 CVD 보다 우수한 박막의 두께 균일성 특성을 나타내며, 재현성 또한 우수한 특성을 보일 수 있다.
- [0038] 산화아연 자체의 자외선 발광은 그 세기(intensity)에 한계가 있기 때문에 그 특성을 향상시키기 위한 다양한 연구가 있어왔다. 특히, 표면 플라즈몬(surface plasmon) 공명 현상을 이용한 연구가 다양하게 이루어졌는데, 표면 플라즈몬이란 입사되는 빛(자외선)과 같은 특정 전자기파에 의해 금속과 같이 표면에 풍부한 전자를 갖고 있는 물질에서 표면 전자가 집단적으로 진동하는 현상을 말한다. 산화아연과 같은 발광체 근처에서 표면 플라즈몬 공명이 유도되면 형광체(발광체)에 입사하는 광원(자외선)의 여기 효율이 증가될 뿐만 아니라, 국부적으로 강화된 필드(field) 및 주변의 광학 상태 밀도가 증가하여 발광체의 발광 특성이 향상될 수 있다. 이러한 원리를 이용하여 최근 몇 년간 금속을 활용한 산화아연의 발광 특성 향상이 보고되어왔다.
- [0039] 금속의 표면 플라즈몬 공명을 이용하는 방법은 알루미늄 및 은(Ag) 재질을 이용하므로, 금속자원의 매장량으로 인해 비용이 상승할 수 있다는 점과 진공증착법(vapour deposition)에 의한 공정비용의 증가 등이 실제적인 걸림돌이 되고 있다.
- [0040] 본 발명은 상기 문제점을 보다 저비용 및 고효율로 해결하고자 그래핀의 플라즈몬 특성을 이용한다. 즉, 본 발명은 금속과 유사한 플라즈몬 특성을 보이는 재료로서 그래핀을 활용한 그래핀 및 산화아연의 혼합 구조(혼성 구조)를 가진다. 그래핀은 탄소 원자가 한 겹으로 형성된 나노 필름으로서 금속의 플라즈몬과 유사한 특성을 보이는 것으로 알려져 있다. 기본적으로 그래핀 플라즈몬이 유도될 수 있는 수십 나노미터(nano meter)의 공간에 존재하는 산화아연은 UV 광(자외선)에 의한 여기효율이 향상될 수 있어, 그 효과가 발광 세기의 증가로 나타날 수 있다. 이러한 효과는 산화아연이 그래핀에 근접할수록 현저하게 나타나며, 그 거리가 멀어짐에 따라 효과가

감소하는 것으로 나타난다. 따라서 본 발명의 산화아연 층(120)은 그래핀 층(110)으로부터 100 nm 미만의 거리에 형성하는 것이 바람직할 수 있다. 즉, 그래핀 층(110)과 산화아연 층(120) 사이의 거리(간격)는 0(nm)이상이고 100(nm)미만일 수 있다.

- [0041] 진공 분위기 속에서 그래핀을 성장시키는 방법(고온에서 탄소를 잘 흡착하는 전이금속을 촉매층으로 이용하여 그래핀을 합성하는 화학기상 증착법)이외에, 그래핀 층(110)은 전술한 화학적 환원방법을 통해 용액공정으로 형성될 수 있으므로 상기 금속의 표면 플라즈몬 공명을 이용하는 방법의 문제점을 해결할 수 있다. 특히, 그래핀은 탄소원자로 구성되므로 자연에 무한히 많이 존재함으로 매장량 고갈 등에 대한 문제점이 원천적으로 해결될 수 있다. 또한, 용액공정의 경우 저비용의 장점 외에도 공정 및 소자의 대면적화가 용이하다는 장점도 있다.
- [0042] 전술한 바와 같이, 본 발명은 금속의 플라즈몬 공명 형태와 유사한 특성을 가지는 그래핀이 결합된 산화아연 구조이므로, 산화아연(120)의 여기효율을 향상시키고, 최종적으로 산화아연의 발광 특성을 향상시킬 수 있다.
- [0043] 상기 본 발명은, 그래핀을 이용하여 산화아연의 발광 특성을 향상시키는 방법, 또는 그래핀을 이용한 산화아연 나노구조물의 제조 방법에 관한 발명으로 표현될 수도 있다. 즉, 본 발명은 그래핀과 산화아연의 혼합(hybrid) 구조에서 그래핀의 플라즈몬(plasmon)에 의한 공명 여기(resonant excitation)가 산화아연의 에너지 흡수 향상에 영향을 주고, 최종적으로 산화아연의 자외선 발광 특성을 향상시키는 기술이다. 또한, 본 발명은 용액 공정으로 형성된 그래핀을 사용함으로써 저비용으로 대면적의 광전자 소자에도 적용할 수 있는 방법을 제공한다. 즉, 본 발명에 따른 그래핀과 산화아연의 혼합구조가 발광 다이오드나 레이저 등의 광전자 소자에 적용(포함)될 때, 광전자 소자는 향상된 발광 특성을 가질 수 있다.
- [0044] 도 2는 본 발명의 다른 실시예에 따른 그래핀을 포함하는 산화아연 나노구조물(200)을 설명하는 도면(종단면도)이다.
- [0045] 도 2를 참조하면, 산화아연 나노구조물(200)은, 기관(205), 산화아연(ZnO) 층(210), 유전체 층(215), 및 그래핀 층(220)을 포함한다. 산화아연 나노구조물(200)은 그래핀을 이용한 산화아연 형광 특성 향상을 위한 구조물이다. 산화아연 층(210), 유전체 층(215), 및 그래핀 층(220)이 기관(205) 위에, 순서대로 적층되어 형성될 수 있다. 산화아연 나노구조물(200)은 산화아연 층(210)의 발광 특성을 향상시킬 수 있는 그래핀 층(220)을 포함하므로, 광전자 소자 또는 광발전 소자에 적용될 수 있다.
- [0046] 산화아연 층(210)은 기관(205) 위에 형성된다. 유전체 층(215)은 산화아연 층(210) 위에 형성된다. 본 발명의 다른 실시예에 있어서, 유전체 층(215)은 제거(생략)될 수 있다. 유전체 층(215)은 그래핀 층(220)을 아래쪽에서 덮고 있고 있으므로, 유전체 층(215)은 외부의 물리적 충격과 같은 외부 환경으로부터 그래핀 층(220)을 보호하는 역할을 수행할 수 있다.
- [0047] 그래핀 층(또는 그래핀 필름)(220)은 유전체 층(215) 위에 형성된다. 본 발명의 다른 실시예에 있어서, 그래핀 층(220)은, 예를 들어, 산화흑연으로부터 박리(exfoliation)된 산화 그래핀들을 포함하는 용액을 스핀코팅(spin-coating) 법과 같은 용액공정(solution process)을 통하여 산화아연 층(210) 위에 도포하여 산화 그래핀 필름을 형성한 후 상기 형성된 산화 그래핀 필름을 화학적 환원법을 통해 환원시키는 것에 의해 형성(생성)될 수 있다. 상기 용액은 산화 그래핀들이 수용액 또는 유기용매에 분산된 용액일 수 있다.
- [0048] 도 2에 도시된 산화아연 나노구조물(200)은 도 1의 산화아연 나노구조물(100)의 구성요소의 배치관계(결합관계)와 달리 산화아연 층(210) 위(상부)에 그래핀 층(220)이 형성된다는 점을 제외하고는 유사하므로, 도 2에 도시된 기관(205), 산화아연(ZnO) 층(210), 유전체 층(215), 및 그래핀 층(220)의 구성(구성 물질을 포함하는 구성) 및 작용(기능 또는 역할) 등에 대한 설명은 도 1을 참조하여 설명된 기관(105), 산화아연 층(120), 유전체 층(115), 및 그래핀 층(110)의 구성 및 작용 등에 대한 설명이 참조될 수 있다.
- [0049] 도 3은 본 발명의 다른 실시예에 따른 그래핀을 포함하는 산화아연 나노구조물(300)을 설명하는 도면(종단면도)이다.
- [0050] 도 3을 참조하면, 산화아연 나노구조물(300)은, 기관(305), 산화아연(ZnO) 층(310), 및 그래핀 층(315)을 포함한다. 산화아연 나노구조물(300)은 그래핀을 이용한 산화아연 형광 특성 향상을 위한 구조물이다. 산화아연 나노구조물(300)은 산화아연 층(310)의 발광 특성을 향상시킬 수 있는 그래핀 층(315)을 포함하므로, 광전자 소자 또는 광발전 소자에 적용될 수 있다.
- [0051] 기관(305)은, 예를 들어 유리, 실리콘(Si)(또는 실리콘 웨이퍼), 또는 플라스틱을 포함할 수 있다. 상기 플라스틱은 예를 들어 PET(polyethylene terephthalate), PEN(Polyethylene naphthalate), 또는 폴리이미드

(polyimide)일 수 있다.

- [0052] 산화아연 층(310)은 기판(305) 위에 형성되고, 자외선에 의해 광 발광(photoluminescence)하는 산화아연 나노막대, 산화아연 나노와이어, 산화아연 나노월, 산화아연 나노볼, 또는 산화아연 나노튜브와 같은 산화아연 나노소재를 포함할 수 있다. 산화아연 층(310)의 두께는 예를 들어 30(nm)일 수 있다. 산화아연 층(310)은 그래핀 층(315)에 닿는 산화아연의 표면적을 최대화하기 위해서, 원자층 증착 방법으로 형성될 수 있다. 본 발명의 다른 실시예에 있어서, 산화아연 층(310)은 스퍼터(sputter) 증착 방법, 또는 스핀 코팅법과 같은 용액공정으로 형성될 수 있다.
- [0053] 그래핀 층(또는 그래핀 필름)(315)은 산화아연 층(310) 내(내부)에 형성되고 그래핀(그래핀들)을 포함한다. 그래핀 층(315)이 산화아연 층(310) 내에 형성되는 제조 방법의 실시예가 다음과 같이 설명될 수 있다. 기판(305) 위에 제1 산화아연 층(310)이 형성되고 제1 산화아연 층(310) 위에 그래핀 층(315)이 형성된다. 그 후, 다시 그래핀 층(315) 위에 제1 산화아연층과 동일한 구성을 가지는 제2 산화아연 층(310)이 형성되면 도 3에 도시된 산화아연 나노구조물(300)이 제조(제작)될 수 있다.
- [0054] 그래핀 층(315)에서 빛(예를 들어 자외선)에 의해 유도될 수 있는 플라즈몬 공명은 산화아연 층(310)의 여기 및 발광 효율을 향상시킬 수 있다. 그래핀 층(315)의 두께는 예를 들어 0.34(nm)이상이고 30(nm)이하일 수 있다.
- [0055] 그래핀 층(315)은, 예를 들어, 산화흑연으로부터 박리(exfoliation)된 산화 그래핀들을 포함하는 용액을 스핀코팅(spin-coating) 법과 같은 용액공정(solution process)을 통하여 산화아연 층(310) 위에 도포하여 산화 그래핀 필름을 형성한 후 상기 형성된 산화 그래핀 필름을 화학적 환원법을 통해 환원시키는 것에 의해 형성(생성)될 수 있다. 상기 용액은 산화 그래핀들이 수용액 또는 유기용매에 분산된 용액일 수 있다. 그래핀 층(315)의 형성 방법의 다른 실시예는 도 1을 참조하여 설명된 그래핀 층(110)의 다른 실시예와 유사할 수 있다.
- [0056] 전술한 바와 같이, 본 발명은 금속과 유사한 플라즈몬 특성을 보이는 재료로서 그래핀을 활용한 그래핀 및 산화아연 혼합 구조를 가진다. 본 발명의 산화아연 층(310)은 그래핀 층(315)에 접촉하여 형성되므로 그래핀 층(315)의 그래핀 플라즈몬이 유도될 수 있는 공간에 존재한다.
- [0057] 그래핀 층(315)은 전술한 화학적 환원방법을 통해 용액공정으로 형성될 수 있으므로 상기 금속의 표면 플라즈몬 공명을 이용하는 방법의 문제점을 해결할 수 있다. 특히 그래핀은 탄소원자로 구성되므로 자연에 무한히 많이 존재함으로 매장량 고갈 등에 대한 문제점이 원천적으로 해결될 수 있다. 또한, 용액공정의 경우 저비용의 장점 외에도 공정 및 소자의 대면적화가 용이하다는 장점도 있다.
- [0058] 전술한 바와 같이, 본 발명은 금속의 플라즈몬 공명 형태와 유사한 특성을 가지는 그래핀이 결합된 산화아연 구조이므로, 산화아연의 여기효율을 향상시키고, 최종적으로 산화아연의 발광 특성을 향상시킬 수 있다.
- [0059] 본 발명(300)은 도 1을 참조하여 설명된 산화아연 나노구조물(100)의 효과와 유사한 효과를 가지며, 본 발명에 따른 그래핀과 산화아연의 혼합구조가 발광 다이오드나 레이저 등의 광전자 소자에 적용(포함)될 때, 광전자 소자는 향상된 발광 특성을 가질 수 있다.
- [0060] 도 4는 본 발명의 실시예에 따른 용액 공정을 통해 형성된 도 1, 도 2, 또는 도 3의 그래핀이 적용된 산화아연 형광 특성 향상을 위한 구조물(100, 200, 또는 300)의 파장에 따른 발광 세기를 나타내는 그래프(graph)이다.
- [0061] 도 4를 참조하면, 굵은 선이 본 발명의 그래핀이 적용된 산화아연 나노구조물(100, 200, 또는 300)의 발광 세기(PL(photoluminescence) intensity))를 지시(indication)하고, 가는 선은 그래핀 층이 없고 기판과 산화아연 층만을 포함하는 본 발명과 비교되는 예인 산화아연 나노구조물의 발광세기를 지시한다. 굵은 선의 값과 가는 선의 값을 비교하면, 본 발명의 발광세기가 비교예의 발광세기보다 상대적으로 큰 것을 알 수 있다. 또한 약 380 nm 파장인 자외선 파장 대역에서, 본 발명의 발광세기는 비교예의 발광세기보다 매우 큼을 도 4를 통해 알 수 있다.
- [0062] 도 5는 본 발명의 실시예에 따른 용액 공정을 통해 형성된 도 1, 도 2, 또는 도 3의 산화아연 형광 특성 향상을 위한 구조(100, 200, 또는 300)에 포함된 그래핀의 파장에 따른 소광(Extinction) 특성을 설명하는 그래프이다.
- [0063] 도 5를 참조하면, 그래핀 층(110, 220, 또는 315)의 표면 플라즈몬 공명 특성은 소광 스펙트럼(normalized extinction spectrum)을 통해 관찰될 수 있고, 소광은 흡수(absorption)와 산란(scattering)의 합으로 나타내어질 수 있다.
- [0064] 도 5에 도시된 바와 같이, 그래핀 층(110, 220, 또는 315)의 플라즈몬 공명 파장은 약 300(nm)(자외선 파장 영

역 내) 임을 알 수 있다. 따라서 그래핀 층(110, 220, 또는 315)은 산화아연 층(120, 210, 또는 310)의 발광 세기를 증가시킬 수 있다.

[0065] 도 6은 본 발명의 실시예에 따른 용액 공정을 통해 형성된 도 1, 도 2, 또는 도 3의 산화아연 형광 특성 향상을 위한 구조(100, 200, 또는 300)에 포함된 그래핀 층(110, 220, 또는 315)의 AFM(atomic force microscopy) 이미지 형상을 설명하는 그래프이다.

[0066] 도 6에 도시된 AFM의 이미지를 참조하면, 본 발명의 그래핀 층(110, 220, 또는 315)이 형성됨을 알 수 있고, AFM을 이용하여 본 발명의 그래핀 층의 두께가 측정될 수도 있다.

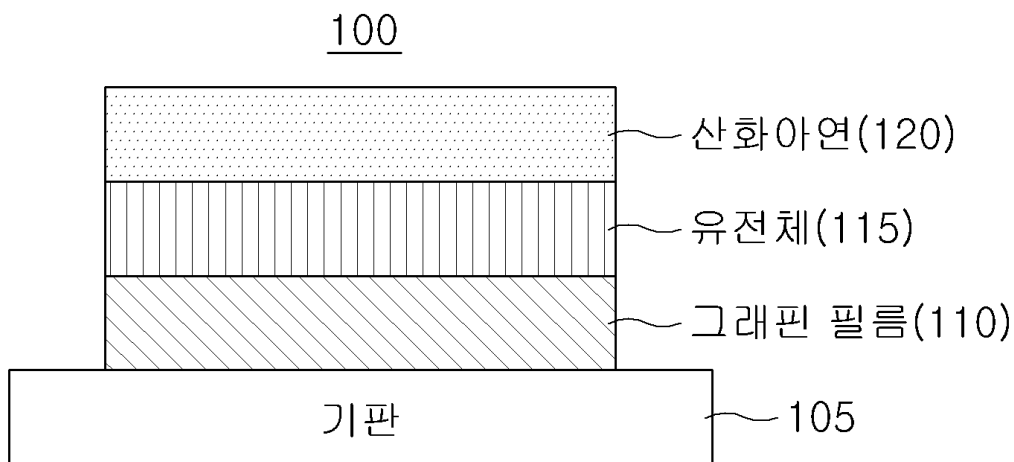
[0067] 이상에서와 같이, 도면과 명세서에서 실시예가 개시되었다. 여기서, 특정한 용어들이 사용되었으나, 이는 단지 본 발명을 설명하기 위한 목적에서 사용된 것이며 의미 한정이나 특허청구범위에 기재된 본 발명의 범위를 제한하기 위하여 사용된 것은 아니다. 그러므로 이 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본 발명으로부터 다양한 변형 및 균등한 실시예가 가능하다는 점을 이해할 수 있을 것이다. 따라서 이 발명의 진정한 기술적 보호 범위는 첨부된 특허청구범위의 기술적 사상에 의해 정해져야 할 것이다.

부호의 설명

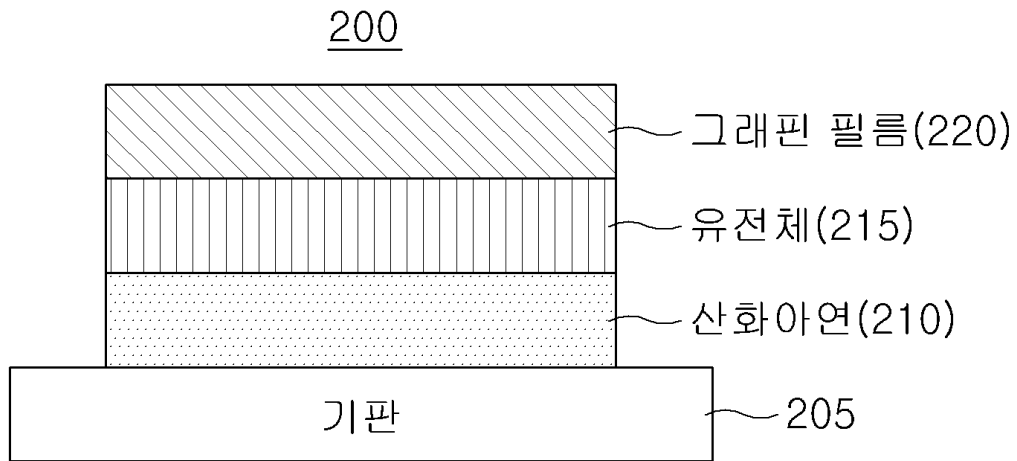
- [0068] 105: 기판
- 110: 그래핀 층
- 115: 유전체 층
- 120: 산화아연 층
- 205: 기판
- 210: 산화아연 층
- 215: 유전체 층
- 220: 그래핀 층
- 305: 기판
- 310: 산화아연 층
- 315: 그래핀 층

도면

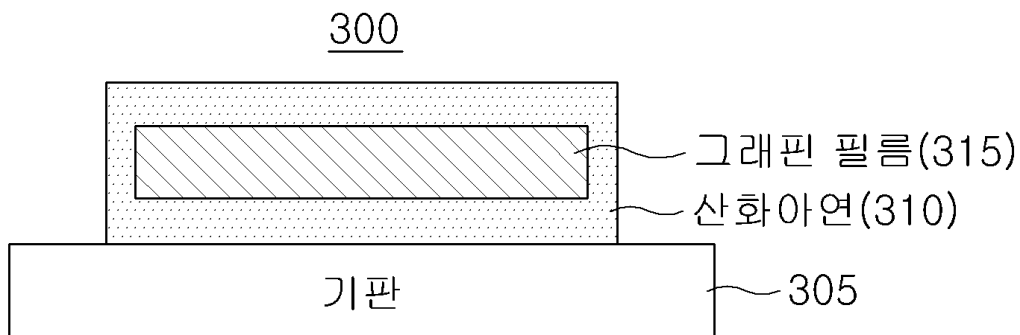
도면1



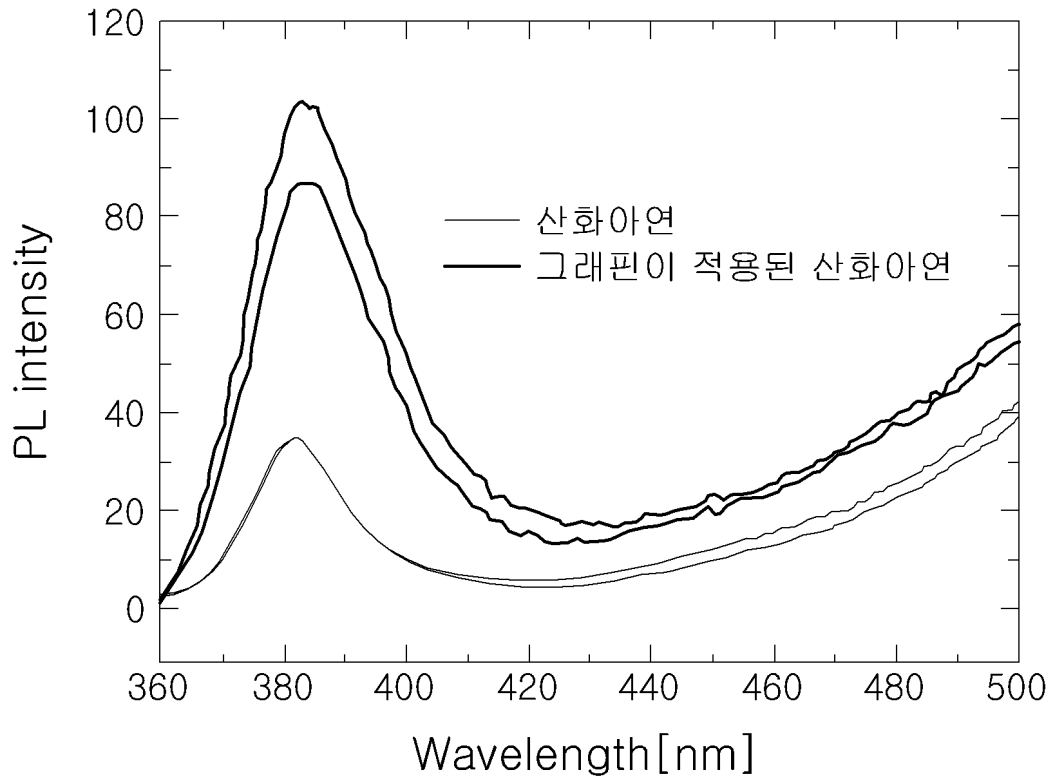
도면2



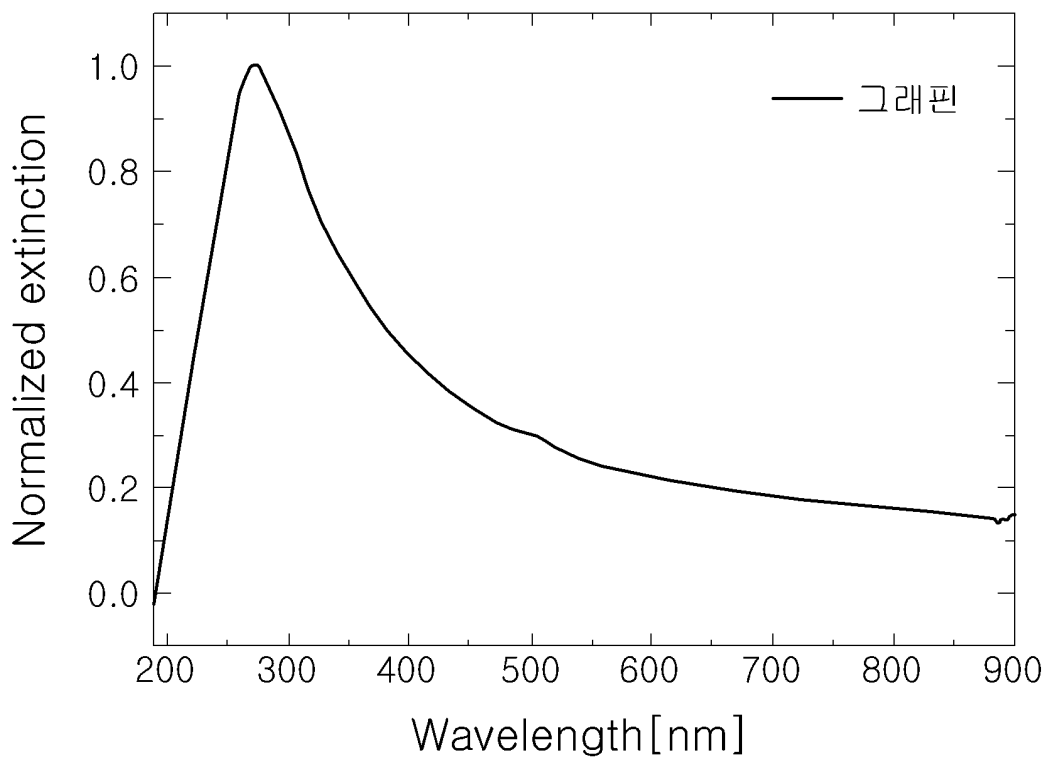
도면3



도면4



도면5



도면6

