(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0023989
(43) 공개일자 2020년03월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 32/198 (2017.01) *C01B 32/194* (2017.01)
C23C 16/26 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C01B 32/198 (2017.08)
C01B 32/194 (2017.08)
(21) 출원번호 10-2018-0100576
(22) 출원일자 2018년08월27일
심사청구일자 2018년08월27일

(71) 출원인
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
김건호
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(74) 대리인
리앤목특허법인

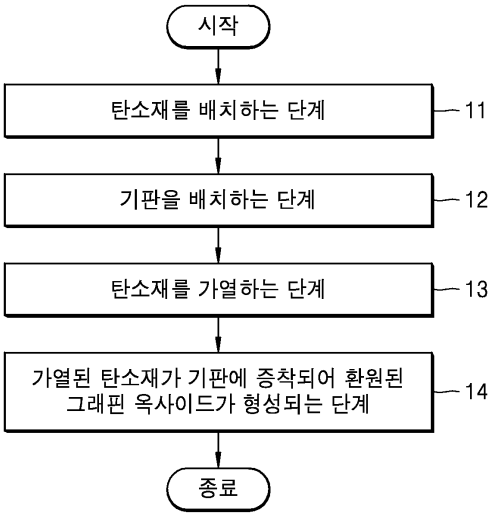
전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 발명의 명칭 **환원된 그래핀 옥사이드 제조 방법**

(57) 요 약

본 발명의 일 실시예는 탄소재를 배치하는 단계, 상기 배치된 탄소재에 인접하게 기판을 배치하는 단계, 상기 배치된 탄소재를 600℃ 이상의 온도로 가열하는 단계, 상기 가열된 탄소재가 상기 기판에 증착되어 환원된 그래핀 옥사이드 박막을 형성하는 단계를 포함하고, 상기 배치된 탄소재는 고체형 씨드락인 환원된 그래핀 옥사이드 제조 방법을 제공한다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C23C 16/26 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1345269958
부처명 교육부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 개인기초연구(교육부)
연구과제명 고열전도도 무정형 고분자 및 고효율 유기열전소자 개발을 위한 유기물질 열전달 연구
기 여 율 1/1
주관기관 울산과학기술원
연구기간 2017.11.01 ~ 2018.08.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

탄소재를 배치하는 단계;

상기 배치된 탄소재에 인접하게 기판을 배치하는 단계;

상기 배치된 탄소재를 600℃ 이상의 온도로 가열하는 단계;

상기 가열된 탄소재가 상기 기판에 증착되어 환원된 그래핀 옥사이드 박막을 형성하는 단계를 포함하되,

상기 배치된 탄소재는 고체형 씨드락인, 환원된 그래핀 옥사이드 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 배치된 탄소재는 800℃로 가열되는, 환원된 그래핀 옥사이드 제조 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 기판은 금속(metal), 합금(alloy), 금속산화물(metal oxide), 및 절연재(insulating material) 중 어느 하나로 구성되는, 환원된 그래핀 옥사이드 제조 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 기판은 웨이퍼로 구성되는, 환원된 그래핀 옥사이드 제조 방법.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 기판은 표면에 산화막(SiO2)이 형성된 산화막 웨이퍼(oxided wafer)로 구성되는, 환원된 그래핀 옥사이드 제조 방법.

청구항 6

제4항에 있어서,

상기 웨이퍼는 2.0인치 이상 8.0인치 이하의 직경을 갖는, 환원된 그래핀 옥사이드 제조 방법.

청구항 7

제6항에 있어서

상기 웨이퍼는 2.5인치의 직경을 갖는, 환원된 그래핀 옥사이드 제조 방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 고체형 씨드락은 파우더(powder) 또는 박막(thin film)의 형태를 갖는, 환원된 그래핀 옥사이드 제조 방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 고체형 씨드락은 1㎍ 이상 1000kg 이하의 무게를 갖는, 환원된 그래핀 옥사이드 제조 방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 고체형 씨드락은 1.5그램의 무게를 갖는, 환원된 그래핀 옥사이드 제조 방법.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 탄소재 및 상기 기판은 내부 온도 조절이 가능한 가열 챔버 내에 배치되며,

상기 기판은 상기 탄소재 주변 1m 내의 인접하는 공간에 배치되는, 환원된 그래핀 옥사이드 제조 방법.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 가열 챔버는 기체(질소, 아르곤, 헬륨)로 채워지고,

상기 가열 챔버의 내부 압력은 대기압 이하인, 환원된 그래핀 옥사이드 제조 방법.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 기체(질소, 아르곤, 헬륨)는 상기 탄소재로부터 상기 기판으로 흐르는, 환원된 그래핀 옥사이드 제조 방법.

청구항 14

제11항에 있어서,

상기 가열 챔버의 내부 압력은 $1x10^{-1}$토르(torr) 이하인, 환원된 그래핀 옥사이드 제조 방법.

청구항 15

제14항에 있어서,

상기 가열 챔버의 내부 압력은 $1x10^{-2}$토르(torr)인, 환원된 그래핀 옥사이드 제조 방법.

청구항 16

제11항에 있어서,

상기 가열 챔버의 내부 공간은 원통형인, 환원된 그래핀 옥사이드 제조 방법.

청구항 17

제1항 내지 제16항 중 어느 한 항에 따른 방법에 의해 생성된 환원된 그래핀 옥사이드.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명의 실시예들은 환원된 그래핀 옥사이드(reduced graphene oxide, RGO)를 제조하는 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 그래핀은 탄소의 동소체 중 하나로, 탄소 원자들이 육각형의 모양으로 서로 연결된 2차원의 평면 구조를

갖는다. 육각형의 모양을 벌집구조(honeycomb structure) 또는 벌집격자(honeycomb lattice)라고 부르기도 한다. 그래핀의 두께는 0.2 nm 정도로 매우 얇아서 투명성이 높고, 물리적, 화학적 안정성이 높다.

[0003] 그래핀은 상온에서 구리보다 많은 전류를 통하고, 실리콘보다 전자를 빨리 전달할 수 있으며, 또한 열전도성 및 물리적 강도가 높고, 신축성이 뛰어나다. 이러한 우수한 특성 때문에 트랜지스터, 투명전극, 전자 종이, 디스플레이, 이차전지 등 다양한 분야에서 응용되고 있다.

[0004] 그래핀을 제조하는 방법에는 물리적 박리법이 있다. 물리적 박리법은 흑연에 스카치 테이프 등과 같은 접착 부재를 붙인 뒤 이를 떼어내는 방법이다. 그래핀 표면과 접착 부재 사이의 접착력이 그래핀 사이의 결합력보다 더 강하므로, 그래핀은 스카치 테이프에 붙은 채 떨어지게 된다.

[0005] 물리적 박리법은 박리되는 그래핀이 균일하지 못하고, 넓은 면적의 그래핀을 만들 수 없으며, 그래핀의 대량생산이 어렵다는 한계가 있다.

[0006] 그래핀을 제조하는 다른 방법에는 화학적 박리법이 있다. 화학적 박리법은 흑연의 산화/환원 특성을 활용한 방법이다. 화학적 방리법은 흑연을 강산과 산화제 등으로 산화시켜 산화 흑연(graphite oxide)을 제작하고, 장시간의 교반이나 초음파 분쇄기를 이용해 박리시키는 방법이다.

[0007] 그러나 화학적 박리법 또한 산화 및 초음파를 처리하는 과정에서 sp2 혼성탄소 구조가 많이 파괴되어 박리된 그래핀의 품질이 좋지 않다는 한계가 있다.

[0008] 화학적 박리법을 이용하여 제조된 그래핀 옥사이드를 화학적으로 환원반응을 시키게 되면, 그래핀 옥사이드에 결합된 산소를 포함하는 작용기들이 제거되며 환원된 그래핀 옥사이드가 생성된다.

[0009] 한편, 종래의 환원된 그래핀 옥사이드 제조 방법은 히드라진(hydrazine)과 같은 독성이 있는 환원제를 이용하여 그래핀 옥사이드를 환원시키거나, 복잡한 제어가 요구되는 공정을 이용하거나, 비용이 많이 소요되는 공정을 이용하거나, 그 방법에 따라 생성된 환원된 그래핀 옥사이드의 품질이 우수하지 못한 한계가 있었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명의 실시예들은 상기한 문제점들을 해결하기 위한 것으로 독성이 있는 화학물질의 사용 및 복잡한 공정 없이, 품질이 우수한 환원된 그래핀 옥사이드를 제조할 수 있는 방법을 제공한다.

과제의 해결 수단

[0011] 본 발명의 일 실시예에 따른 환원된 그래핀 옥사이드 제조 방법에 있어서, 탄소재를 배치하는 단계; 상기 배치된 탄소재에 인접하게 기판을 배치하는 단계; 상기 배치된 탄소재를 600℃ 이상의 온도로 가열하는 단계; 상기 가열된 탄소재가 상기 기판에 증착되어 환원된 그래핀 옥사이드 박막을 형성하는 단계를 포함하되, 상기 배치된 탄소재는 고체형 씨드락일 수 있다.

[0012] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 배치된 탄소재는 800℃로 가열될 수 있다.

[0013] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 기판은 금속(metal), 합금(alloy), 금속산화물(metal oxide), 반도체물질, 및 절연재(insulating material) 중 어느 하나로 구성될 수 있다.

[0014] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 기판은 웨이퍼로 구성될 수 있다.

[0015] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 기판은 표면에 산화막이 형성된 산화막 웨이퍼(oxided wafer)로 구성될 수 있다.

[0016] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 웨이퍼는 2.0인치 이상 8.0인치 이하의 직경을 가질 수 있다.

[0017] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 웨이퍼는 2.5인치의 직경을 가질 수 있다.

[0018] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 고체형 씨드락은 파우더(powder) 또는 박막(thin film) 형태일 수 있다.

[0019] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 고체형 씨드락은 1㎍ 이상 1000kg 이하의 무게를 가질 수 있다.

[0020] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 고체형 씨드락은 1.5g의 무게를 가질 수 있다.

[0021] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 탄소재 및 상기 기판은 내부 온도 조절이 가능한 가열 챔버 내에 배치되며, 상기 기판은 상기 탄소재 주변 1m 내의 인접하는 공간에 배치될 수 있다.

[0022] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 가열 챔버는 기체(질소, 아르곤, 헬륨)로 채워지고, 상기 가열 챔버의 내부 압력은 대기압 이하일 수 있다.

[0023] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 기체(질소, 아르곤, 헬륨)는 상기 탄소재로부터 상기 기판으로 흐를 수 있다.

[0024] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 가열 챔버의 내부 압력은 $1x10^{-1}$토르(torr) 이하일 수 있다.

[0025] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 가열 챔버의 내부 압력은 $1x10^{-2}$토르(torr)일 수 있다.

[0026] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 가열 챔버의 내부 공간은 원통형일 수 있다.

발명의 효과

[0027] 본 발명의 실시예들에 따른 환원된 그래핀 옥사이드 제조 방법은 독성이 있는 화학물질의 사용이 필요하지 않고, 그 공정이 단순하다. 또한 본 발명의 실시예들에 따른 환원된 그래핀 옥사이드는 품질이 우수하며, 보다 상세하게 우수한 I_D/I_G 비율(ratio)과 시트 저항(sheet resistance)값을 갖는다.

도면의 간단한 설명

[0028] 도 1은 일 실시예에 따른 환원된 그래핀 옥사이드 제조 방법을, 도 2는 일 실시예에 따른 제조 방법이 수행되는 장치를 나타낸다.

도 3은 씨드락의 분자 구조를 나타낸다.

도 4는 일 실시예에 따른 제조 방법에 의해 생성된 환원된 그래핀 옥사이드에 있어서, 가열 온도에 따른 두께를 나타낸다.

도 5는 일 실시예에 따른 제조 방법에 의해 생성된 환원된 그래핀 옥사이드에 있어서, 가열 온도에 따른 시트 저항을 나타낸다.

도 6은 일 실시예에 따른 제조 방법에 의해 생성된 환원된 그래핀 옥사이드에 대한 라만 스펙트럼을 나타낸다.

도 7은 일 실시예에 따른 제조 방법에 의해 생성된 환원된 그래핀 옥사이드에 대한 X-선 광전자 분광법에 따른 스펙트럼을 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0029] 이하 첨부된 도면을 참조하면서 오로지 예시를 위한 실시예들을 상세히 설명하기로 한다. 하기 설명은 실시예들을 구체화하기 위한 것일 뿐 발명의 권리 범위를 제한하거나 한정하는 것이 아님은 물론이다. 상세한 설명 및 실시예로부터 당해 기술분야의 전문가가 용이하게 유추할 수 있는 것은 권리범위에 속하는 것으로 해석된다.

[0030] 본 명세서에서 사용되는 '구성된다' 또는 '포함한다' 등의 용어는 명세서 상에 기재된 여러 구성 요소들, 또는 여러 단계들을 반드시 모두 포함하는 것으로 해석되지 않아야 하며, 그 중 일부 구성 요소들 또는 일부 단계들은 포함되지 않을 수도 있고, 또는 추가적인 구성 요소 또는 단계들을 더 포함할 수 있는 것으로 해석되어야 한다.

[0031] 본 명세서에서 사용되는 용어는 본 발명에서의 기능을 고려하면서 가능한 현재 널리 사용되는 일반적인 용어들을 선택하였으나, 이는 당 분야에 종사하는 기술자의 의도 또는 판례, 새로운 기술의 출현 등에 따라 달라질 수 있다. 또한, 특정한 경우는 출원인이 임의로 선정한 용어도 있으며, 이 경우 해당되는 발명의 설명 부분에서 상세히 그 의미를 기재할 것이다. 따라서 본 발명에서 사용되는 용어는 단순한 용어의 명칭이 아닌, 그 용어가 가지는 의미와 본 발명의 전반에 걸친 내용을 토대로 정의되어야 한다.

[0032] 도 1은 일 실시예에 따른 환원된 그래핀 옥사이드 제조 방법을, 도 2는 일 실시예에 따른 제조 방법이 수행되는 장치를 나타낸다.

[0033] 도 1 및 도 2를 참조하면, 단계 11에서 가열 챔버(21) 내에 탄소재(22)가 배치된다.

[0034] 가열 챔버(21)는 공정이 진행됨에 따라 내부 온도 및 압력 등의 환경 요인이 제어될 수 있는 장치로, 내부 공간이 원통형으로 구성된 튜브로(tube furnace)일 수 있다. 가열 챔버(21)의 내부 공간은 원통형 외에도 다양한 형상으로 구성될 수 있다.

[0035] 탄소재(22)는 환원된 그래핀 옥사이드를 제조하기 위한 재료가 되는 소재로 씨드락(seedlac)일 수 있다. 씨드락은 락 수지(lac resin)로부터 생성될 수 있으며, 그 분자 구조는 도 3과 같을 수 있다. 바람직하게는 가열 챔버(21)에 배치되는 탄소재(22)는 고체형 씨드락일 수 있으며, 파우더(powder) 형태 또는 박막(thin film) 형태의 씨드락일 수 있다.

[0036] 일 실시예에 따른 환원된 그래핀 옥사이드 제조 방법에서 1μg 이상 1000kg 이하의 씨드락이 사용될 수 있다. 본 실시예에서는, 100㎟의 면적을 가진 기판에 증착하는 것을 소개하고, 이때 1그램~1.5그램의 씨드락이 사용될 수 있다.

[0037] 파우더 형태의 고체형 씨드락을 사용할 경우에는, 알코올 등과 같이 씨드락 용액을 만들기 위한 재료가 필요하지 않아, 환원된 그래핀 옥사이드의 제조 비용을 절감시킬 수 있다. 또한 씨드락 용액을 만들기 위한 공정이 불필요하므로 전체 제조 공정이 단순화 될 수 있다.

[0038] 탄소재(22)는 가열 챔버(21) 내의 플레이트(23) 상에 배치될 수 있다. 플레이트(23)는 환원된 그래핀 옥사이드를 생성하는데 영향을 미치지 않도록, 반응성이 낮고 고온에도 변형되지 않는 소재로 구성될 수 있다. 예를 들어, 플레이트(23)는 석영 페트리 디쉬(quartz petri dish)로 구성될 수 있다.

[0039] 다음으로 단계 12에서 배치된 탄소재(22)의 주변에 기판을 배치하되, 일 실시예에서는 탄소재(22)의 상측에 기판(24)을 배치할 수 있다. 즉, 플레이트(23) 상측에 기판(24)을 배치할 수 있다. 단계 11과 단계 12는 순서가 바뀌어 수행될 수 있으며, 또는 동시에 수행될 수 있다.

[0040] 이와 달리 다른 실시예에서 탄소재는 가열 챔버 내부의 상측에, 기판은 가열 챔버 내부의 하측에 배치될 수 있다. 또 다른 실시예에서는, 탄소재는 가열 챔버 내부의 중앙에, 기판은 탄소재를 둘러싸며 가열 챔버 내부에 배치될 수 있다. 또한 탄소재와 기판은 복수개로 구성되어 가열 챔버 내부에 배치될 수 있다.

[0041] 일 실시예에 따른 환원된 그래핀 옥사이드 제조 방법은 탄소재(22)를 풀림(annealing)하는 단일 공정으로 이루어지므로, 기판(24)의 소재는 공정에 영향을 미치지 않을 수 있다. 따라서 기판(24)은 금속(metal), 합금(alloy), 금속산화물(metal oxide), 반도체 물질, 및 절연재(insulating material)등과 같은 다양한 소재로 구성될 수 있으며 이상 나열한 물질에 제한 받지 않는다.

[0042] 또는 기판(24)은 탄소재(22)가 용이하고 균일하게 증착될 수 있도록 웨이퍼(wafer)로 구성될 수 있다. 바람직하게는 기판(24)은 표면에 산화막(SiO2)이 형성된 산화막 웨이퍼(oxided wafer)일 수 있다. 산화막(SiO2)은 1713℃의 녹는점을 가지므로, 씨드락이 환원된 그래핀 옥사이드로 변환되는 과정에 영향을 미치지 않을 수 있다.

[0043] 일 실시예에 따른 환원된 그래핀 옥사이드 제조 방법에서 2.0인치 이상 8.0인치 이하의 직경을 갖는 산화막 웨이퍼가 사용될 수 있다. 본 실시예에서는, 100㎟의 면적을 가진 기판에 증착하는 것을 소개하고, 이 때 사용되는 1그램~1.5그램의 탄소재(22)에서 바람직하게는 2.5인치의 직경을 갖는 산화막 웨이퍼가 사용될 수 있다. 2.5인치의 직경을 갖는 산화막 웨이퍼가 사용됨에 따라, 탄소재(22)가 전적으로 기판(24)에 증착될 수 있도록, 플레이트(23)의 직경은 2.5인치 이하로 구성될 수 있다.

[0044] 탄소재(22)가 배치된 플레이트(23) 및 기판(24)이 준비되면, 단계 13에서 가열 챔버(21) 내부가 가열될 수 있다. 가열이 되기 전 가열 챔버(21)의 내부는 상온일 수 있으며, 단계 13에서 가열 챔버(21)의 내부는 600℃ 이상으로 가열될 수 있다. 바람직하게는 800℃로 가열될 수 있다.

[0045] 또한 탄소재(22)와 기판(24) 사이에 유체의 흐름을 만들어 가열 생성된 그래핀 소재의 이동을 조절할 수 있다. 가열 챔버(21)는 기체(질소, 아르곤, 헬륨)으로 채워질 수 있고 내부 압력은 대기압 이하로 유지될 수 있다. 또는 가열 챔버(21)는 진공으로 유지될 수 있고, $1x10^{-1}$토르(torr) 이하로 유지될 수 있다. 바람직하게는 $1x10^{-2}$토르로 유지될 수 있다.

[0046] 가열 챔버(21)가 가열됨에 따라, 단계 14에서 탄소재(22)가 그래핀 옥사이드로 변환되면서 확산되어 기판(24)에 증착된다. 가열 챔버(21)는 탄소재(22)가 기판(24)에 증착되어 환원된 그래핀 옥사이드 박막이 생성되기까지 충분한 시간 동안 가열을 지속할 수 있다.

[0047] 이상의 설명에 따르면 일 실시예에 따른 환원된 그래핀 옥사이드 제조 방법은 재료로 고체형 씨드락만이 요구된다. 즉, 재료 구매를 위한 비용으로 씨드락에 대한 비용(1kg에 약 2달러)만 소요되므로, 저렴한 비용으로 환원된 그래핀 옥사이드를 생성할 수 있다.

[0048] 또한 이상의 설명에 따르면 일 실시예에 따른 환원된 그래핀 옥사이드 제조 방법은 환원제를 사용하지 않는다. 따라서 하이드라진(hydrazine)과 같은 독성 화학물질의 사용 없이도 환원된 그래핀 옥사이드를 생성할 수 있다.

[0049] 또한 이상의 설명에 따르면 일 실시예에 따른 환원된 그래핀 옥사이드 제조 방법은 풀림(annealing)을 수행하는 단일 공정으로 구성되므로, 복잡한 공정이 요구되지 않는다.

[0050] 또한 이상의 설명에 따른 제조 방법에 따라 생성된 환원된 그래핀 옥사이드는 종래의 방법에 의해 생성된 환원된 그래핀 옥사이드 보다 더 우수한 품질을 갖는다. 이에 대한 구체적인 설명을 위해, 이하에서는 도 4 내지 도 7을 참조하여 일 실시예에 따른 제조 방법에 의해 생성된 환원된 그래핀 옥사이드의 에 대해 살펴본다.

[0051] 이하의 설명에서 환원된 그래핀 옥사이드를 생성하기 위한 조건으로 가열 챔버 내부의 압력이 $1x10^{-2}$토르로 설정되었다. 또한 탄소재에 고체 파우더형 씨드락 1.5그램이, 플레이트에 석영 페트리 디쉬가, 기판에 직경 2.5인치의 산화막 웨이퍼가 사용되었다.

[0052] 도 4는 일 실시예에 따른 제조 방법에 의해 생성된 환원된 그래핀 옥사이드에 있어서, 가열 온도에 따른 두께를 나타낸다.

[0053] 도 4를 참조하면, 씨드락이 550℃로 가열된 경우 약 5.5nm ~ 7.5nm의 두께의 환원된 그래핀 옥사이드가 생성되었다. 660℃로 가열된 경우에는 약 6.5nm ~ 8nm의 두께, 650℃로 가열된 경우에는 약 8nm ~ 10.5 nm의 두께, 700℃로 가열된 경우에는 약 5.5nm ~ 7nm의 두께, 750℃로 가열된 경우에는 약 6nm ~ 7nm의 두께, 800℃로 가열된 경우에는 10nm ~ 11nm의 두께를 갖는 환원된 그래핀 옥사이드가 생성되었다.

[0054] 도 4에 도시된 가열 온도 모두에서 5nm 이상의 두께를 갖는 환원된 그래핀 옥사이드가 생성되었으며, 특히 800℃로 가열된 경우에는 10nm 이상의 두께를 갖는 환원된 그래핀 옥사이드가 생성되었으며, 생성된 두께의 변화폭이 1nm로 기판에 균일하게 증착이 이루어졌다.

[0055] 도 5는 일 실시예에 따른 제조 방법에 의해 생성된 환원된 그래핀 옥사이드에 있어서, 가열 온도에 따른 시트 저항을 나타낸다.

[0056] 도 5를 참조하면, 씨드락이 550℃로 가열된 경우 약 20000kΩ/sq의 시트 저항을 갖는 환원된 그래핀 옥사이드가 생성되었다. 660℃로 가열된 경우에는 약 500kΩ/sq, 650℃로 가열된 경우에는 약 400kΩ/sq, 700℃로 가열된 경우에는 약 10kΩ/sq, 750℃로 가열된 경우에는 약 6kΩ/sq, 800℃로 가열된 경우에는 2kΩ/sq의 시트 저항을 갖는 환원된 그래핀 옥사이드가 생성되었다.

[0057] 도 5에 도시된 가열 온도 모두에서 20000 kΩ/sq 이하의 시트 저항을 갖는 환원된 그래핀 옥사이드가 생성되었으며, 600℃ 이상의 온도로 가열된 경우에는 500kΩ/sq 이하의 시트 저항을 갖는 환원된 그래핀 옥사이드가 생성되었다. 특히 800℃에서는 2kΩ/sq 이하의 시트 저항을 갖는 전기 전도성이 우수한 환원된 그래핀 옥사이드가 생성되었다.

[0058] 도 6은 일 실시예에 따른 제조 방법에 의해 생성된 환원된 그래핀 옥사이드에 대한 라만 스펙트럼을 나타낸다. 구체적으로 도 6은 800℃로 가열되어 생성된 환원된 그래핀 옥사이드에 대한 라만 스펙트럼을 나타낸다.

[0059] 도 6을 참조하면, 생성된 환원된 그래핀 옥사이드의 I_D/I_G 비율(ratio)은 약 0.6, I_{2D}/I_G 비율은 약 20%의 값을 갖는다. 획득된 수치들에 대해서는 표 1과 함께 종래기술들과 비교하여 설명한다.

[0060] 도 7은 일 실시예에 따른 제조 방법에 의해 생성된 환원된 그래핀 옥사이드에 대한 X-선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)에 따른 스펙트럼을 나타낸다. 구체적으로 도 7은 800℃로 가열되어 생성된 환원된 그래핀 옥사이드에 대한 스펙트럼을 나타낸다.

[0061] 도 7을 참조하면, 생성된 환원된 그래핀 옥사이드에 대한 C1s는 약 90%에서 95%, O1s는 약 10%에서 5%의 값을 갖는다. 획득된 수치들에 대해서는 표 1과 함께 종래기술들과 비교하여 설명한다.

[0062] 다음의 표 1은, 도 4 내지 도 7을 참조하여 설명한 환원된 그래핀 옥사이드의 특성(our value)과 종래기술(references)에 따른 특성(earlier reported value)을 비교한 표이다.

표 1

[0063]

Properties	Our value	Earlier reported value	References
I_D/I_G	0.6	0.9	Diaz et al.
		0.91	Ren et al.
		1.15	Lima et al.
		0.966-0.76	Wan et al.
		0.91	Guex et al.
		1.04	Zhu et al.
I_{2D}/I_G	20%	~5%	Diaz et al.
		N/A	Zhu et al.
C1s(at%)	90% to 95%	63% to 74% (RGO)	Ren et al.
		68% to 89% (RGO)	Lima et al.
		63% to 85% (RGO)	Wan et al.
		60% to 90% (RGO)	Diaz et al.
		68% to 84% (RGO)	Guex et al.
		68% to 86% (RGO)	Overgaard et al.
O1s(at%)	10% to 5%	35% to 20% (RGO)	Ren et al.
		32% to 7% (RGO)	Lima et al.
		30% to 9% (RGO)	Wan et al.
		35% to 10% (RGO)	Diaz et al.
		31% to 12% (RGO)	Guex et al.
		31% to 12% (RGO)	Overgaard et al.
Sheet resistance	~2KΩ/sq	1KΩ/sq (RGO)	Ren et al.
		3.0KΩ/sq (RGO)	Lima et al.
		1.7KΩ/sq (RGO)	Overgaard et al.

[0064] 표 1을 참조하면, 일 실시예에 따라 생성된 환원된 그래핀 옥사이드는 I_D/I_G 비율이 약 0.6으로, 약 0.76 이상의 값을 갖는 종래기술보다 작은 값을 갖는다. 따라서 일 실시예에 따라 생성된 환원된 그래핀 옥사이드가 종래기술과 비교하여 결함 빈도(defect density)가 감소 된, sp2 결합 된 탄소 구조를 갖는 것을 알 수 있다.또한 일 실시예에 따라 생성된 환원된 그래핀 옥사이드의 I_{2D}/I_G 비율은 약 20%로, 약 5%미만을 갖는 종래기술보다 큰 범주를 갖는다. 따라서 일 실시예에 따라 생성된 환원된 그래핀 옥사이드가 종래기술과 비교하여 매우 큰 크기의 sp2 혼성 도메인을 가지고 있는 것을 알 수 있다.

[0065] 또한 일 실시예에 따라 생성된 환원된 그래핀 옥사이드의 C1s의 백분율은 약 90%보다 크고, O1s 백분율은 약 10%보다 작으며, 이는 종래기술에 의한 값들과 비교하였을 때 유사한 수준이다.

[0066] 또한 일 실시예에 따라 생성된 환원된 그래핀 옥사이드의 시트 저항은 약 2KΩ/sq 이하로, 이는 종래기술에 의한 값들과 비교하였을 때 유사한 수준이다. 즉, 일 실시예에 따라 생성된 환원된 그래핀 옥사이드는 종래기술과 비교하였을 때 유사한 수준의 전기 전도성을 갖는 것을 알 수 있다.

[0067] 표 1에서 종래기술(references)로 사용된 자료들에 대한 출처는 다음과 같다.

[0068] Diaz et al., "Evolution of the Raman Spectrum with the Chemical Composition of Graphene Oxide," Journal of Physical Chemistry C 121 (37), pp. 20489-20497, 2017.

[0069] Ren et al., "Environmentally-friendly conductive cotton fabric as flexible strain sensor based on hot press reduced graphene oxide," Carbon, 111, pp. 622-630, 2017.

[0070] Lima et al., "Reduced graphene oxide prepared at low temperature thermal treatment as transparent conductors for organic electronic applications," Organic Electonics 49, pp. 165-173, 2017.

[0071] Wan et al., "Graphene paper for exceptional EMI shielding performance using large-sized graphene oxide sheets and doping strategy," Carbon, 122, pp. 74-81, 2017.

[0072] Guex et al., "chemical reduction of graphene oxide (GO) to reduced graphene oxide (rGO) by aqueous chemistry," Nanoscale, 9, pp. 9562-9571, 2017.

[0073] Zhu et al., "Healing of reduced graphene oxide with methane+ hydrogen plasma," Carbon, 120, pp. 274-280, 2017.

[0074] Overgaard et al., "Highly Conductive Semitransparent Graphene Circuits Screen-Printed from Water-Based Graphene Oxide Ink," Advaced Materials Technologies, Vol. 2, 1700011, 2017.

[0075] 이상에서 실시예들에 대하여 상세하게 설명하였지만 본 발명의 권리범위는 이에 한정되는 것은 아니고 다음의 청구범위에서 정의하고 있는 본 발명의 기본 개념을 이용한 당업자의 여러 변형 및 개량 형태 또한 본 발명의 권리범위에 속한다.

부호의 설명

[0076] 21: 가열 챔버

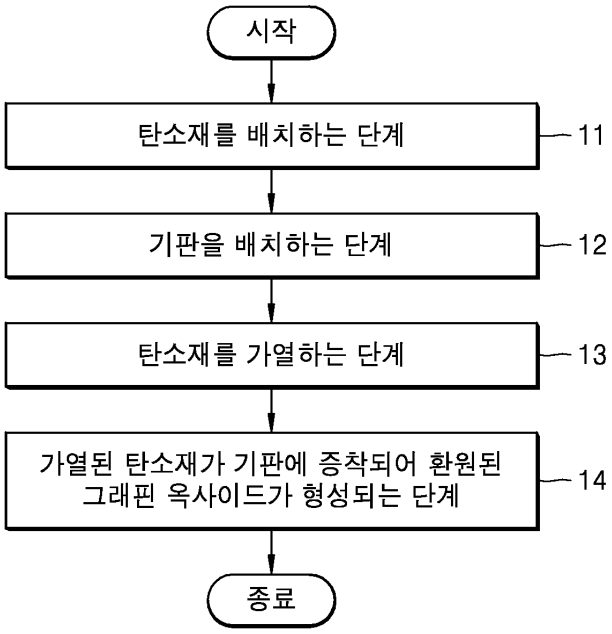
22: 탄소재

23: 플레이트

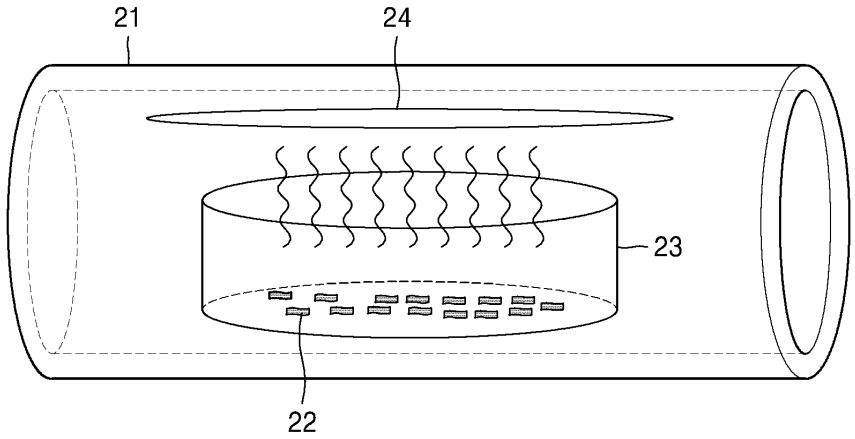
24: 기판

도면

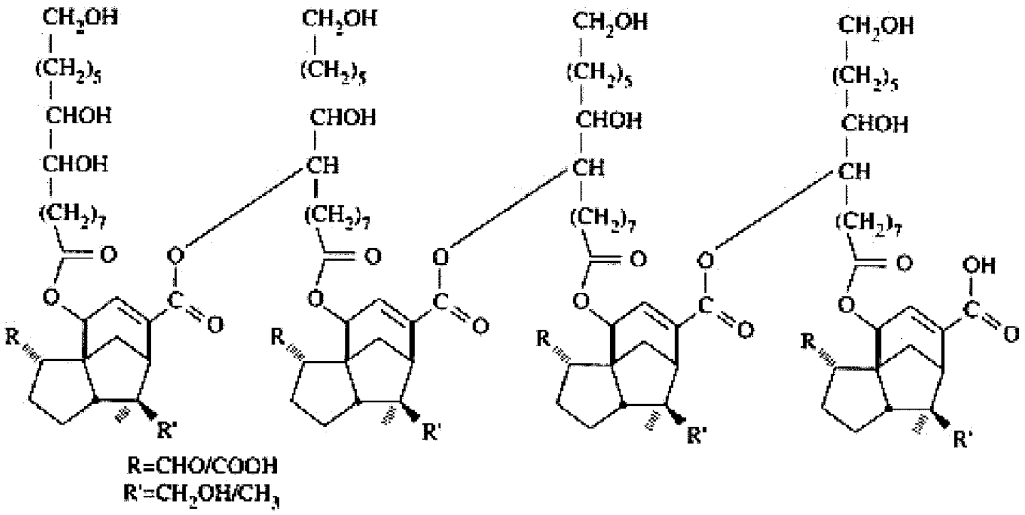
도면1



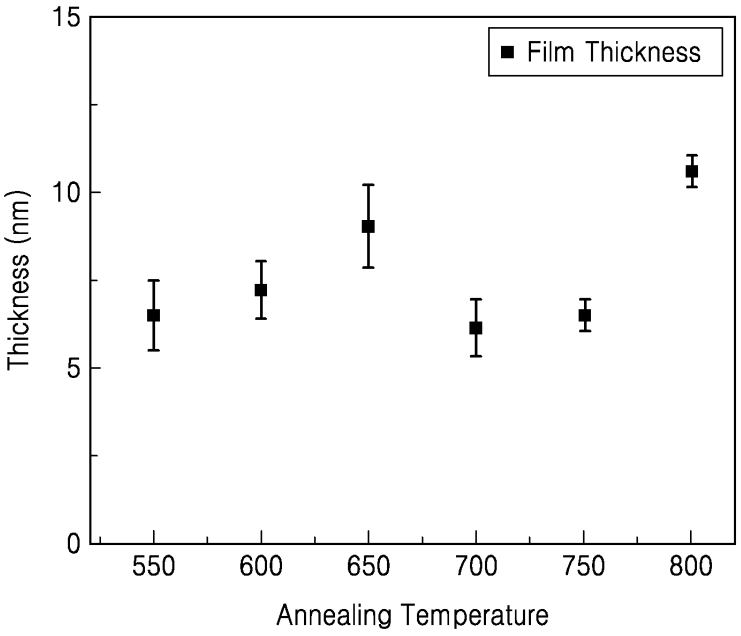
도면2


21
24
23
22

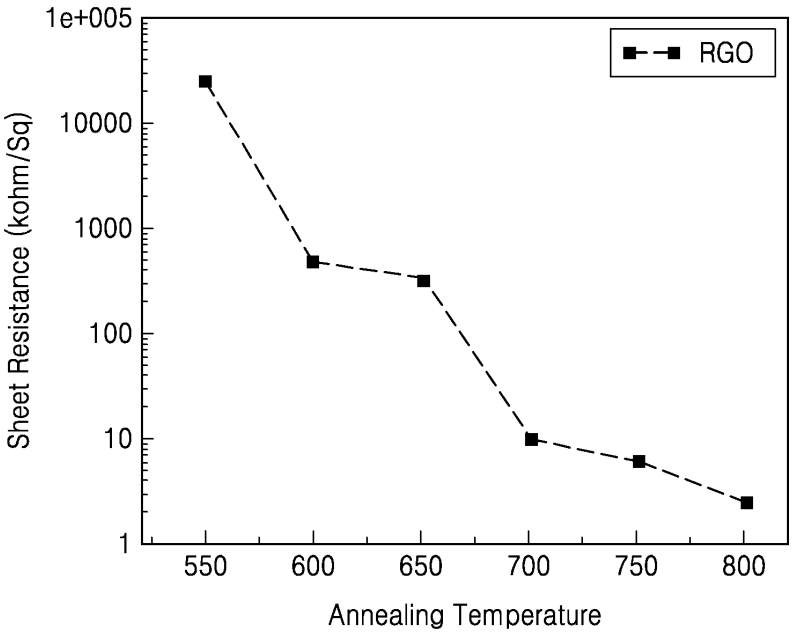
도면3


R=CHO/COOH
R'=CH2OH/CH3

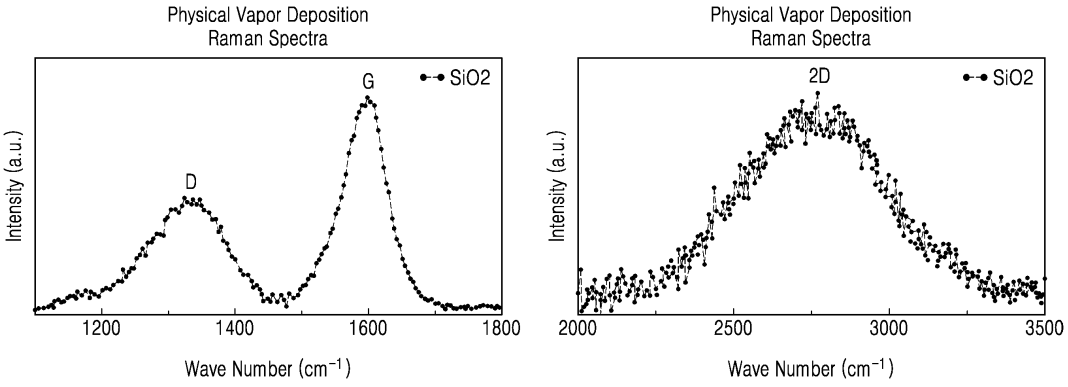
도면4


Film Thickness
Thickness (nm)
0
5
10
15
550
600
650
700
750
800
Annealing Temperature

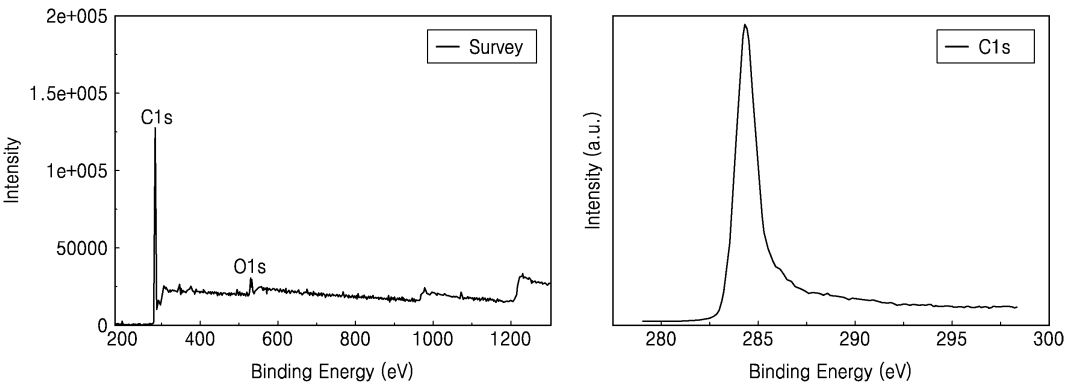
도면5


1e+005
10000
1000
100
10
1
Sheet Resistance (kohm/Sq)
RGO
550
600
650
700
750
800
Annealing Temperature

도면6


Physical Vapor Deposition
Raman Spectra
SiO2
G
D
Intensity (a.u.)
1200
1400
1600
1800
Wave Number (cm-1)
Physical Vapor Deposition
Raman Spectra
SiO2
2D
Intensity (a.u.)
2000
2500
3000
3500
Wave Number (cm-1)

도면7


2e+005
1.5e+005
1e+005
50000
0
Intensity
Survey
C1s
O1s
200
400
600
800
1000
1200
Binding Energy (eV)
C1s
Intensity (a.u.)
280
285
290
295
300
Binding Energy (eV)