



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0045828
(43) 공개일자 2011년05월04일

(51) Int. Cl.

C01B 31/02 (2006.01) B32B 37/06 (2006.01)
B82B 3/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-0102543

(22) 출원일자 2009년10월28일

심사청구일자 2009년10월28일

(71) 출원인

서강대학교산학협력단

서울 마포구 신수동 1-1 서강대학교

(72) 발명자

신관우

서울특별시 강남구 도곡2동 도곡렉슬아파트 401동
1403호

이미진

서울특별시 마포구 신수동1 서강대학교 화학과

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

한라특허법인

전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 전자빔을 이용한 그래핀 시트 제조방법

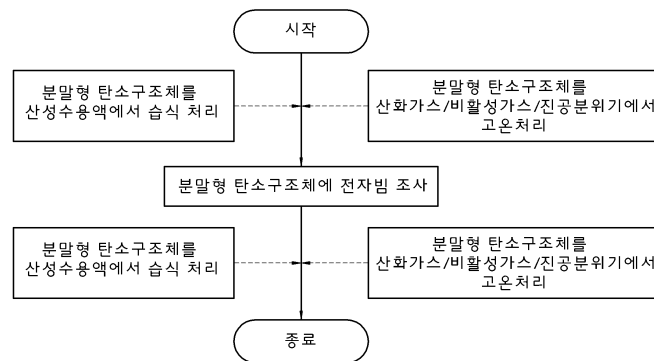
(57) 요약

본 발명은 분말형 탄소나노튜브에 전자빔을 조사하여 산업적으로 활용도가 높고 길이방향으로 높은 에스펙트비(aspect ratio)를 갖는 그래핀 시트를 제조하는 방법에 관한 것이다.

본 발명은 분말형 탄소나노튜브에 상온에서 가속된 전자빔을 조사하여 분말형 탄소나노튜브의 표면 탄소구조 결합을 분리시킴으로써, 처리속도가 빠르면서도 화학적 부산물이 형성되지 않고, 단일한 그래핀을 제조할 수 있는 새로운 그래핀 제조방법을 제공한다.

본 발명에서 제공하는 그리핀 시트 제조방법은 그래핀 시트 제조시 강한 산화제와 기계적인 분산기법을 사용하지 않으면서도 전자빔 조사만으로 매우 우수한 그래핀 시트를 제조할 수 있으며, 기존에 방법에 의한 화공 약품에 의한 오염성 부산물이 발생되지 않고, 빠른 시간 안에 대량 제조가 가능함은 물론 제조 수율을 높일 수 있으며, 그래핀 구조체를 기 합성된 탄소나노튜브로부터 쉽게 제조할 수 있어 산업적인 활용도를 높일 수 있는 등 다양한 산업에 활용할 수 있는 효과가 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

최재학

대전광역시 유성구 장대동 월드컵패밀리타운
106-202

김진오

서울특별시 영등포구 문래동4가 삼환아파트
104-802

특허청구의 범위

청구항 1

분말형 구조체를 그래핀으로 제조하는 방법에 있어서,

분말형 탄소구조체에 전자빔을 조사하여 탄소구조체의 표면 탄소구조 결합을 분리시키는 전자빔 조사 처리단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 전자빔을 이용한 그래핀 시트 제조방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서, 상기 전자빔 조사 처리단계는 가스 분위기 또는 진공 분위기에서 수행하는 것을 특징으로 하는 전자빔을 이용한 그래핀 시트 제조방법.

청구항 3

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서, 상기 전자빔 조사 처리단계에서 조사하는 전자빔의 전자 에너지는 300keV 내지 10MeV인 것을 특징으로 하는 전자빔을 이용한 그래핀 시트 제조방법.

청구항 4

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서, 상기 전자빔 조사 처리단계에서 조사하는 전자빔의 출력은 전자빔 전류에 의하여 2mA 내지 50mA인 것을 특징으로 하는 전자빔을 이용한 그래핀 시트 제조방법.

청구항 5

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서, 상기 분말형 탄소구조체는 단일벽 탄소나노튜브, 다층벽 탄소나노튜브, 탄소 섬유, 플러렌 중 적어도 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 전자빔을 이용한 그래핀 시트 제조방법.

청구항 6

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서, 상기 전자빔 조사 처리단계 이전 또는 이후에 상기 분말형 탄소구조체를 산성 수용액에 처리하는 습식처리단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 전자빔을 이용한 그래핀 시트 제조방법.

청구항 7

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서, 상기 전자빔 조사 처리단계 이전 또는 이후에 상기 분말형 탄소구조체를 산화가스나 비활성가스나 진공 분위기에서 고온처리하는 건식 처리단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 전자빔을 이용한 그래핀 시트 제조방법.

명 세 서

발명의 상세한 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 분말형 탄소나노튜브에 전자빔을 조사하여 산업적으로 활용도가 높고 길이방향으로 높은 에스펙트비(aspect ratio)를 갖는 그래핀 시트를 제조하는 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

- [0002] 그래핀은 여러 개의 탄소층으로 된 그래파이트(graphite)에서 하나의 탄소층에 원자들이 얹혀 있는 얇은 막 형태의 소재이다.
- [0003] 이 그래핀은 전기적, 열적, 기계적 성질이 탁월하여 나노일렉트로닉스(nanoelectronics), 센서, 배터리, 슈퍼커패시터(supercapacitor), 수소 저장 등 다양한 분야에 응용될 수 있다.
- [0004] 그래핀의 주된 특징은 전기전도성이 매우 탁월하면서도 다이아몬드보다 2배 이상, 기계적 강도는 강철(steel)보다 200배 이상 강하며, 게다가 신축성이 좋아 늘리거나 접어도 전기전도성을 잃지 않는 특성이 있다.
- [0005] 또한, 탄소로 이루어진 계면에 다양한 화학적 처리나 기능화가 가능하며, 전기전도성을 제어하여 전도성, 또는 반도체적 특성을 나타내어, 디스플레이 소자나 고강도 미세 전도성 나노 구조체를 구성하는 재료로 활용될 수 있다.
- [0006] 또한, 그래핀은 탄소 원자 한 층으로 되어 있어 아토믹(atomic) 단층 물질이면서도 구조적, 화학적으로 매우 안정하며, 양자역학적 특성으로 뛰어난 전기적 성질을 가지고 있다.
- [0007] 현재 반도체나 디스플레이 분야에서 주로 사용하고 있는 투명전극인 산화인듐주석(ITO)은 늘리거나 구부리면 깨지거나 쉽게 전기전도성을 잃는다.
- [0008] 그래서 대부분의 전자기기들은 이를 보호하기 위해 단단한 케이스가 필요하며, 최근에 많은 관심을 받고 있는 플렉시블 디스플레이나 전자종이, 입는 컴퓨터와 같은 전자기기를 개발하려면 실리콘이나 ITO와 비슷한 수준의 전기전도성을 가지면서 동시에 변형을 잘 견디는 유연한 소재가 필요하다.
- [0009] 그래핀은 이러한 점을 모두 만족시키는 실리콘 반도체를 대체할 새로운 소재로 각광받고 있다.
- [0010] 최근 양질의 그래핀을 생산할 수 있는 방법들이 속속 개발되고 있으며, 크게 화학적 전환 기술과 열적인 팽창 혹은 환원 기술이 사용되어 왔다.
- [0011] 일반적인 방법은 겹겹이 쌓여있는 그래파이트를 화학적이나 기계적으로 분리하여 한 장의 그래파이트 시트(graphene sheet)로 분리(exfoliate)시키는 방법이 있다.
- [0012] 먼저, 기계적 방법으로는 볼 밀링(ball milling)이나 초음파(ultrasound)를 이용하거나, 테이프를 이용하여 그래파이트로부터 적층된 시트를 얻어내는 방법이 있다.
- [0013] 그러나, 이 방법의 경우 떨어져 나온 그래핀 시트는 그 층의 수가 일정하지 않고, 모양도 일정하지 않으며, 더욱이 대면적으로 그래핀 시트를 얻는데 어려움이 있다.
- [0014] SiC 결정을 열분해하는 방법도 또한 알려져 있다.
- [0015] 이때, 표면의 Si는 분해되며, 남은 탄소에 의하여 그래핀 시트를 형성하는 방법인데, SiC 단결정이 매우 고가이며, 대면적 그래핀을 얻기 어려운 문제가 있다.(J.S. Moon, D. Curtis, M. Hu, D. Wong, C. McGuire, P.M. Campbell, G. Jernigan, J.L. Tedesco, B. VanMil, R. Myers-Ward, C. Eddy Jr. and D.K. Gaskill (2009). "Epitaxial-Graphene RF Field-Effect Transistors on Si-Face 6H-SiC Substrates". IEEE Electron Device Letters 30: 650-652.)
- [0016] 전기적 절연체인 산화그래핀 GO(graphene oxide)는 환원제인 히드라진(hydrazine)을 이용한 화학적 환원반응으로 전도성 그래핀으로 전환될 수 있지만, 고분자를 안정제로 사용한 경우에는 친수성으로 인한 비가역적인 덩어리가 만들어지게 된다.
- [0017] 이처럼 화학적으로 개조된 그래핀(chemically converted graphene; CCG) 덩어리는 물과 유기용매에 녹지 않으며 다른 작업을 수행하기 어려운 문제점을 가진다.(Eda G, Fanchini G, Chhowalla M (2008). "Large-area ultrathin films of reduced graphene oxide as a transparent and flexible electronic material". Nat Nanotechnol 3 (5): 270-4.)
- [0018] 이러한 방법에서 그래파이트를 분리시키는 방법은 각 그래파이트를 구성하는 층들의 결합을 분리시키기 위하여 열적인 처리와 산처리가 모든 층을 분리시키는 것이 아니라서, 그래핀의 단층인 0.34nm의 막을 얻기 매우 어려우며, 보통 수십에서 수백층이 혼합된 그래핀을 얻게 된다.
- [0019] 따라서, 다량의 그래핀을 생산하기 위해서는 그래핀이 가진 고유의 성질을 유지하기 위해 집합체 형성을 막아야 하는 과제를 해결해야 하는데, 그래핀 위에 다른 분자들과 고분자와 같은 외부 안정제를 부착함으로써 집합체

형성을 줄일 수는 있었으나, 현재 사용되는 외부 안정제의 사용은 다양한 분야의 응용에 적합하지 않다.

- [0020] 최근에 알려진 또 한가지 방법은 탄소나노튜브를 열어서(unzipping) 얻는 방법이 있으며, 이 방법은 다음과 같다.
- [0021] Kosynkin et al은 강산에 탄소나노튜브를 넣어서, 세로로 자르고 연결된 화학적 결합을 풀어서 그래핀을 생산하였다.
- [0022] 처음 황산과 질산을 액체상태에서 정제되지 않은 탄소나노튜브를 섞어 산에 의하여 쉽게 산화되어 녹아 버리는 비정질불순물들을 녹여 탄소나노튜브만 남게 한 후, 과망간산칼륨(KMnO₄)를 혼합하여 탄소나노튜브 내부의 C-C bonds를 공격하여 연결부위를 끊어 언지핑함으로써, 그래핀 나노리본(graphene nanoribbons)(GNRs)을 제조하였다.(D. V. Kosynkin et al. (2009). "Longitudinal unzipping of carbon nanotubes to form graphene nanoribbons". Nature 458: 872.)
- [0023] 또한, 카본나노튜브 표면에 폴리머 필름(PMMA)으로 코팅한 후, 아르곤 플라즈마 에칭을 하여 10~20nm의 좁은 폭을 갖는 그래핀 리본을 제조하기도 하였으며, (Nature 458, 877, 2009) 또한 Ni or Co와 같은 전이금속 나노입자를 사용하여 카본나노튜브를 열어 15~40nm의 폭과 100~500nm의 길이를 갖는 그래핀을 제조하였다. (Nano Lett. 9, 1527(2009))
- [0024] 위에 상기한 방법들은 모두 산처리와 같은 화학적 방법이 필수적으로 필요하여, 다음과 같은 문제점이 있다.
- [0025] 첫째, 다량의 산성용매를 사용하는 각 처리 단계마다 원심분리 및 필터를 통하여 분리 추출을 반복해야 하기 때문에 수율이 낮다.
- [0026] 둘째, 처리과정이 복잡하고, 처리과정에 많은 시간이 소요되며, 처리비용이 많이 든다.
- [0027] 셋째, 처리과정에서 생성되는 화공약품의 부산물에 대한 처리가 어렵고, 이러한 부산물은 환경을 오염시킬 수 있다.
- [0028] 이러한 문제점을 해결하기 위하여 화공약품의 부산물처리가 없는 건식방법이면서도 각각의 그래핀 판들이 복합체를 형성하지 않는 단일 판으로 이루어진 진정한 그래핀의 구조를 제조하는 방법이 필요하다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

- [0029] 따라서, 본 발명은 이와 같은 점을 감안하여 안출한 것으로서, 분말형 탄소나노튜브에 상온에서 가속된 전자빔을 조사하여 분말형 탄소나노튜브의 표면 탄소구조 결합을 분리시킴으로써, 처리속도가 빠르면서도 화학적 부산물이 형성되지 않고, 단일한 그래핀을 제조할 수 있는 새로운 그래핀 제조방법을 제공하는데 그 목적이 있다.

과제 해결수단

- [0030] 상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명에서 제공하는 그래핀 시트 제조방법은 전자빔 조사를 통한 탄소구조체의 언지핑 방법으로서, 산소가 포함된 분위기에서 분말형 탄소나노튜브에 전자빔을 조사하는 전자빔 조사 처리단계를 포함한다.
- [0031] 여기서, 상기 전자빔의 전자 에너지는 300keV 내지 10MeV, 출력은 2mA 내지 50mA의 범위가 적당하다.
- [0032] 그리고, 상기 그래핀 시트 제조방법에서는 전자빔 조사 처리단계 이전이나 이후에 분말형 탄소구조체를 산성 수용액에 처리하는 습식처리단계, 또는 분말형 탄소구조체를 산화가스, 비활성가스, 진공 분위기 등에서 고온처리하는 건식처리단계를 더 포함하는 것이 바람직하다.

효 과

- [0033] 본 발명의 일 실시예에 따른 전자빔을 이용한 그리핀 시트 제조방법은 다음과 같은 장점을 제공한다.
- [0034] 그래핀 시트 제조시 강한 산화제와 기계적인 분산기법을 사용하지 않으면서도 전자빔 조사만으로 매우 우수한

그래핀 시트를 제조할 수 있으며, 기존에 방법에 의한 화공 약품에 의한 오염성 부산물이 발생되지 않고, 빠른 시간 안에 대량 제조가 가능함은 물론 제조 수율을 높일 수 있으며, 그래핀 구조체를 기 함성된 탄소나노튜브로부터 쉽게 제조할 수 있어 산업적인 활용도를 높일 수 있는 등 다양한 산업에 활용할 수 있는 효과가 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

- [0035] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명을 상세히 설명하면 다음과 같다.
- [0036] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 전자빔을 이용한 그래핀 시트 제조방법을 나타내는 블록도이다.
- [0037] 도 1에 도시한 바와 같이, 여기서는 분말형 나노구조체의 언지핑(unzipping) 방법을 보여준다.
- [0038] 탄소구조체의 표면처리방법은 처리대상 탄소구조체를 산소 분위기, 혹은 산화를 방지하기 위하여 헬륨이나 질소 분위기에서 이온빔을 조사하여 처리한다.
- [0039] 즉, 산소가 포함된 분위기 등에서 전자빔을 처리대상 분말형 나노구조체에 조사 처리한다.
- [0040] 여기서, 외부 분위기는 진공, 혹은 산소나 질소 등의 기체가 적용된 분위기를 말한다.
- [0041] 또한, 전자빔 조사 처리단계에서 조사되는 전자빔은 음전하를 띄는 전자(electron)가 적용된다.
- [0042] 또한, 전자빔 조사에 적용될 수 있는 분말형 탄소구조체는 균일한 단일벽 탄소나노튜브, 다층벽 탄소나노튜브, 탄소섬유, 플러렌 등을 적용할 수 있으며, 이하에서는 단일벽 탄소나노튜브를 기준으로 설명한다.
- [0043] 그리고, 전자빔을 조사하는 시간은 처리대상 탄소나노튜브의 양을 고려하여 적절하게 적용하면 되고, 일 예로서 20초 내지 6000초 정도 적용한다.
- [0044] 또한, 1회 조사에 사용될 탄소나노튜브의 양은 전자빔을 고르게 조사받을 수 있는 정도로 적절하게 적용하면 된다.
- [0045] 주사형 전자빔을 사용하는 경우 표면에 도포된 다량의 탄소나노튜브를 연속적으로 조사할 수 있다.
- [0046] 용되는 탄소나노튜브의 추가적인 정제를 위하여 빔 조사 전, 혹은 후에 산성수용액에 탄소나노튜브를 처리하는 습식처리과정이나, 고온 열처리 산화법, 산화가스, 비활성가스, 진공 분위기 등에서 고온처리하는 건식처리과정이 더 추가될 수 있다.
- [0047] 그리고, 조사하는 전자빔의 전자 에너지는 300keV 내지 10MeV의 범위를 적용할 수 있으며, 더욱 바람직하게는 2MeV를 적절하고, 높은 에너지를 갖기 위해 가속되어 분산된 스펙트럼을 갖는 전자빔을 적용할 수 있다.
- [0048] 만약, 전자 에너지가 300KeV 미만이면 탄소나노튜브의 탄소결합을 깨주는데 어려운 단점이 있고, 10MeV를 초과하게 되면 탄소나노튜브의 탄소결합이 너무 많이 깨져 탄소나노튜브의 구조가 변화하는 단점이 있으므로, 위의 범위를 유지하는 것이 바람직하다.
- [0049] 또한, 조사하는 전자빔의 출력은 전자빔 전류에 의하여 2mA 내지 50mA를 적용하는 것이 바람직하다.
- [0050] 여기서, 출력이 2mA 미만이면 너무 천천히 반응이 진행되는 단점이 있고, 50mA를 초과하게 되면 너무 빠르게 반응이 진행되는 단점이 있으므로, 위의 범위를 유지하는 것이 바람직하다.
- [0051] 이러한 탄소나노튜브의 표면처리 방법은 전자빔을 생성하여 처리대상 탄소나노튜브에 적절한 에너지로 조사시킬 수 있는 공지된 각종 전자 가속기를 이용하여 처리할 수 있다.
- [0052] 본 발명에 적용될 수 있는 입자가속기는 전자를 생성하여 적절한 에너지로 출사시킬 수 있는 정도면 적용하는데 문제가 없으며, 이러한 전자 가속 장치나 방법에 의해 본 발명의 결과가 영향을 받지 않으므로, 구체적인 입자가속기에 대한 내용은 생략한다.
- [0053] 이러한 장치를 이용한 탄소나노튜브의 표면처리과정을 공기분위기, 혹은 산화를 효과적으로 방지하기 위하여 진공이나, 헬륨이나 질소분위기에서 수행될 수 있다.
- [0054] 반응과정을 설명하면, 전자 가속기로부터 조사되는 수 메가 일렉트론 볼트(MeV)의 에너지의 전자는 탄소나노튜브의 표면에서 에너지 흡수 및 산란에 의한 에너지 전이가 일어난다.
- [0055] 탄소-탄소 결합은 조사된 전자빔에 의하여 탄소나노튜브에 존재하는 탄소-탄소 간의 결합에 흡수되어 결합을 분

리시킨다.

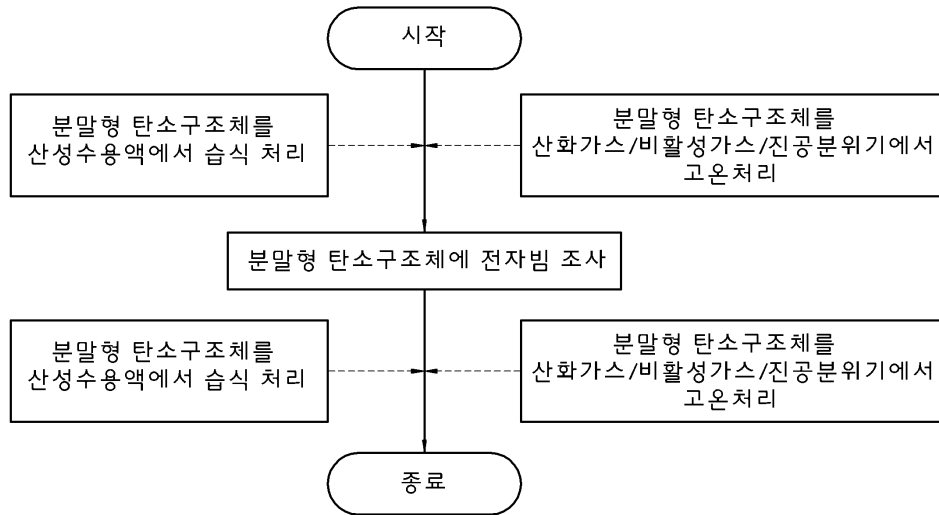
- [0056] 이때, 분절된 탄소-탄소결합이 탄소나노튜브의 튜브 전체적으로 형성된 폴딩 텐션(folding tension)이 열림(unzipping) 현상에 의하여 에너지를 릴리스하게 될 수 있도록 외부 환경이 조성되면, 쉽게 언폴딩(unfolding) 되려는 특성이 일어나게 된다.
- [0057] 진공이나 비활성 가스 분위기에서 생성된 라디칼들의 산화가 방지되는 과정에서 탄소나노튜브의 온도가 올라가게 되며, 이때 탄소나노튜브의 온도가 상승하며, 탄소나노튜브에 길이방향으로 높은 텐션으로 인하여 탄소나노튜브의 열림 현상이 나타나게 된다.
- [0058] 본 발명을 통하여 얻고자 하는 고품위의 정질(晶質) 그래핀은 이렇게 탄소나노튜브의 관이 열리게 됨에 따라서 리본과 같은 단일 탄소 관의 형태로 제조되며, 길이방향으로 긴 그래핀이 완성된다.
- [0059] 이러한 열림 현상을 모식적으로 설명하기 위하여 도 2에 전자빔에 의한 언지핑 현상의 모식도를 보여주고 있다.
- [0060] 반응 결과를 확인하기 위해 전자빔을 조사하기 이전과 전자빔을 조사한 후의 각각에 대해 TEM(transmission electron microscopy)를 이용하여 비교 측정한 결과가 도 3 및 도 4에 도시되어 있다.
- [0061] 도 3은 단일벽 탄소나노튜브가 전자빔을 조사 받기 전에 튜브형태를 유지하고 있는 TEM 결과이다.
- [0062] 원형막대 형태로 폴딩된 탄소나노튜브의 구조가 명확하게 확인된다.
- [0063] 도 4는 본 발명의 바람직한 실시예에서, 단일벽 탄소나노튜브를 헬륨가스 분위기에서, 0.8 MeV의 전자빔 가속기를 10분 동안 조사하였으며, 조사시 온도가 약 400℃까지 상승한 후에 TEM을 분석한 결과이다.
- [0064] 그래핀 리본의 대표적인 현상인 판상 접힘구조를 명확하게 확인할 수 있다.
- [0065] 이러한 실시예는 단지 본 발명의 실효적 결과를 명시하기 위함이고, 온도, 가스분위기, 조사시간 등은 탄소나노튜브의 종류나 특성에 따라 다르게 선택될 수 있다.
- [0066] 이의 결과물에 의한 그래핀은 탄소나노튜브가 갖고 있는 높은 에스펙트비와 균일한 표면 구조를 갖고 있어, 많은 산업적 활용도를 갖는 그래핀을 이용한 유기고분자와의 나노 복합체, 반도체 및 도체 구조물, 나노 전자소자 등에 이용될 수 있음을 밝힌다.
- [0067] 이상의 실시예를 통해 알 수 있는 바와 같은 전자빔 조사를 거친 탄소나노튜브는 빠른 시간에 그래핀의 구조를 제조하는 효과를 갖는다.
- [0068] 즉, 기존의 그래파이트를 산성용액이나, 기계적인 처리에 의하여 그래핀을 제조하는 방법에 비하여, 수율이 높으며, 처리가 간단하고, 화공약품의 부산물이 없으며, 길이방향으로 높은 에스펙트비(aspect ratio)를 가지며, 빠른 시간에 대량 처리가 가능한 효과를 갖는다.

도면의 간단한 설명

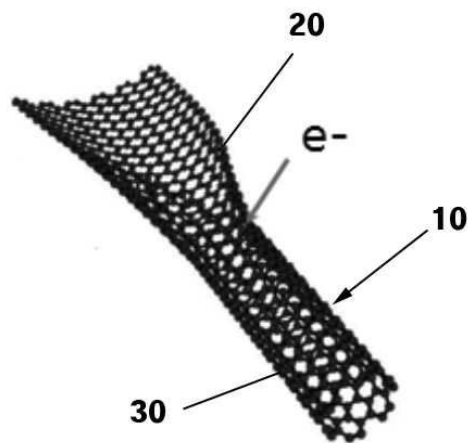
- [0069] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 전자빔을 이용한 그래핀 시트 제조방법을 나타내는 블록도
- [0070] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 전자빔을 이용한 그래핀 시트 제조방법에서 전자빔 조사에 의한 그래핀의 언지핑 현상을 보여주는 개략도
- [0071] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 전자빔을 이용한 그래핀 시트 제조방법에 이용된 탄소나노튜브의 전자빔 조사 전의 TEM 사진
- [0072] 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 전자빔을 이용한 그래핀 시트 제조방법에서 탄소나노튜브의 전자빔 조사 후의 TEM 사진
- [0073] <도면의 주요부분에 대한 부호의 설명>
- [0074] 10 : 분말형 탄소구조체 20 : 언지핑 부분
- [0075] 30 : 튜브 부분

도면

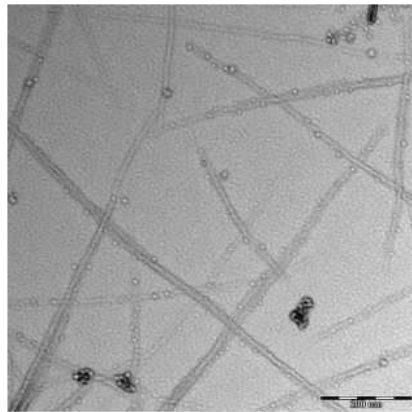
도면1



도면2



도면3



도면4

