



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년12월08일
(11) 등록번호 10-1807459
(24) 등록일자 2017년12월04일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08K 9/02 (2006.01) C01B 32/182 (2017.01)
C08K 3/04 (2006.01) C08K 3/20 (2006.01)
C23C 16/18 (2006.01) C23C 16/455 (2006.01)
H05B 3/84 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C08K 9/02 (2013.01)
C01B 32/23 (2017.08)
- (21) 출원번호 10-2017-0027008
(22) 출원일자 2017년03월02일
심사청구일자 2017년03월02일
- (56) 선행기술조사문헌
KR1020160057226 A
KR1020150011989 A
KR1020150115176 A
KR1020170011600 A
- (73) 특허권자
인천대학교 산학협력단
인천광역시 연수구 아카데미로 119 (송도동)
- (72) 발명자
이한보람
인천광역시 연수구 아카데미로 119 인천대학교
김현구
인천광역시 서구 장고개로309번길 24, 10동 803
호(가좌2동, 진주아파트)
- (74) 대리인
차준용

전체 청구항 수 : 총 13 항

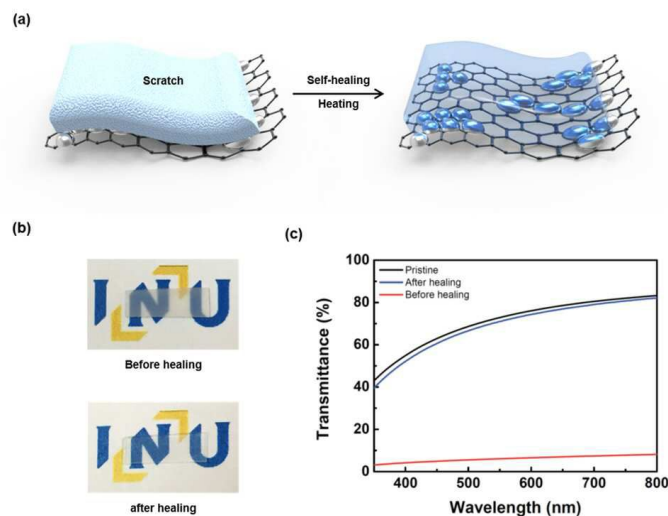
심사관 : 박진

(54) 발명의 명칭 결함-치유 환원된 그래핀 산화물 히터를 이용한 자가치유 고분자의 자가치유 방법

(57) 요약

본 발명은 결함-치유 환원된 그래핀 산화물 히터를 이용한 자가치유 고분자의 자가치유 방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 화학적 박리법에 의해 제조된 환원된 그래핀 산화물(RGO)의 결함을 금속 원자층 증착법(ALD)을 통해 치유하고, 이처럼 결함이 치유된 투명한 RGO로 히터를 제작한 후, 제작된 RGO 히터를 자가치유 고분자의 자가치유 시스템에 적용함으로써, 금속 전구체의 소모량을 최소화하면서 RGO의 결함을 균일하게 치유하고, RGO의 물성을 더욱 향상시키며, 결함-치유 RGO로 제작된 히터의 열적 특성을 이용하여 손상된 자가치유 고분자를 효과적으로 복원시킬 수 있는, 결함-치유 환원된 그래핀 산화물 히터를 이용한 자가치유 고분자의 자가치유 방법에 관한 것이다.

대표도 - 도7



(52) CPC특허분류

C08K 3/04 (2013.01)
C08K 3/20 (2013.01)
C23C 16/18 (2013.01)
C23C 16/45527 (2013.01)
C23C 16/45553 (2013.01)
H05B 3/84 (2013.01)
H05B 2203/013 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2016R1D1A1B03935611
 부처명 교육부
 연구관리전문기관 한국연구재단
 연구사업명 기본연구지원사업
 연구과제명 원자층 증착법을 이용한 기능성 전자섬유 개발
 기 여 율 1/2
 주관기관 인천대학교 산학협력단
 연구기간 2016.11.01 ~ 2019.10.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2016M2B2A9A02944647
 부처명 미래창조과학부
 연구관리전문기관 한국연구재단
 연구사업명 원자력연구기반확충사업
 연구과제명 원자층 증착법을 이용한 Ru/C Composite 틸새 메움재 제작 및 원자력 발전 열효율 향상 연

구

기 여 율 1/2
 주관기관 인천대학교 산학협력단
 연구기간 2016.11.30 ~ 2019.10.31

명세서

청구범위

청구항 1

- a) 화학적 박리법을 통해 박리된 그래핀 산화물(Graphene Oxide; GO)을 열적으로 환원시켜, 환원된 그래핀 산화물(Reduced Graphene Oxide; RGO)을 제조하는 단계;
 - b) 상기 제조된 환원된 그래핀 산화물(RGO) 표면에 원자층 증착법(Atomic Layer Deposition; ALD)을 이용하여 금속을 증착시켜, 환원된 그래핀 산화물(RGO) 표면의 결함을 균일하게 치유하는 단계;
 - c) 상기 결함이 치유된 환원된 그래핀 산화물(RGO)을 이용하여, 투명한 RGO 히터(RGO heater)를 제작하는 단계; 및
 - d) 상기 RGO 히터를 자가치유 고분자와 대면 접촉시키고 RGO 히터에 전압을 인가하여, 자가치유 고분자(Self-healing polymer)의 손상을 자가치유하는 단계;를 포함하는,
- 결함-치유 환원된 그래핀 산화물 히터를 이용한 자가치유 고분자의 자가치유 방법.

청구항 2

- 제1항에 있어서,
- 상기 a) 단계의 열적 환원은 200 ~ 300℃의 온도에서 수행되는 것인,
- 결함-치유 환원된 그래핀 산화물 히터를 이용한 자가치유 고분자의 자가치유 방법.

청구항 3

- 제1항에 있어서,
- 상기 b) 단계는 박막(Thin film) 형태가 아닌, 나노파티클(Nanoparticles)의 형태로 환원된 그래핀 산화물(RGO) 표면의 결함 부위에 금속을 증착시키는 것인,
- 결함-치유 환원된 그래핀 산화물 히터를 이용한 자가치유 고분자의 자가치유 방법.

청구항 4

- 제1항에 있어서,
- 상기 b) 단계는 원자층 증착법(ALD)을 이용하여 백금(Pt)을 증착시키는 것인,
- 결함-치유 환원된 그래핀 산화물 히터를 이용한 자가치유 고분자의 자가치유 방법.

청구항 5

- 제1항에 있어서,
- 상기 b) 단계의 원자층 증착법(ALD)에 사용되는 금속 전구체는 2개 이상의 메틸(Methyl)기를 포함한 금속 전구체인 것인,
- 결함-치유 환원된 그래핀 산화물 히터를 이용한 자가치유 고분자의 자가치유 방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 b) 단계의 원자층 증착법(ALD)에 사용되는 반응 가스는 산소(O_2)인 것인,

결함-치유 환원된 그래핀 산화물 히터를 이용한 자가치유 고분자의 자가치유 방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 b) 단계의 금속 증착은 200 ~ 300℃의 온도에서 수행되며, 금속 증착과 동시에 환원된 그래핀 산화물(RGO)의 추가적인 환원이 일어나는 것인,

결함-치유 환원된 그래핀 산화물 히터를 이용한 자가치유 고분자의 자가치유 방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 b) 단계는,

b1) 반응 챔버 내에 환원된 그래핀 산화물(RGO)을 배치하는 단계;

b2) 상기 반응 챔버 내의 환원된 그래핀 산화물(RGO) 위로 기화된 금속 전구체를 공급 및 흡착시키는 단계;

b3) 퍼징가스를 공급하여 반응 챔버로부터 잉여의 기화된 금속 전구체를 제거하는 단계;

b4) 금속 전구체가 흡착된 환원된 그래핀 산화물(RGO) 위에 반응 가스를 공급 및 반응시켜, 환원된 그래핀 산화물(RGO) 표면의 결함 부위에 금속 나노파티클(Nanoparticles)을 증착시키는 단계;

b5) 퍼징가스를 공급하여 반응 챔버로부터 잉여의 반응 가스 및 반응 부산물을 제거하는 단계; 및

b6) 환원된 그래핀 산화물(RGO) 표면의 결함 부위가 완전히 치유될 때까지 상기 b2) 단계 내지 b5) 단계를 순차적으로 반복 수행하는 단계;를 포함하는 것인,

결함-치유 환원된 그래핀 산화물 히터를 이용한 자가치유 고분자의 자가치유 방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 c) 단계는 결함-치유 환원된 그래핀 산화물(RGO)이 존재하는 기판의 양 말단에 금속 전극을 형성하는 과정을 포함하는 것인,

결함-치유 환원된 그래핀 산화물 히터를 이용한 자가치유 고분자의 자가치유 방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 금속 전극은 금속 계열의 테이프를 부착하거나 금속을 증착시켜 형성되는 것인,

결함-치유 환원된 그래핀 산화물 히터를 이용한 자가치유 고분자의 자가치유 방법.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 금속 전극은 구리(Cu) 전극인 것인,

결합-치유 환원된 그래핀 산화물 히터를 이용한 자가치유 고분자의 자가치유 방법.

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 d) 단계에서 자가치유 고분자의 손상의 자가치유는, RGO 히터의 전극에 전압을 인가하여 50 ~ 60℃의 온도 조건으로 수행되는 것인,

결합-치유 환원된 그래핀 산화물 히터를 이용한 자가치유 고분자의 자가치유 방법.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 따른 방법을 사용하는,

결합-치유 환원된 그래핀 산화물 히터를 구비한,

자가치유 고분자의 자가치유 시스템.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 결합-치유 환원된 그래핀 산화물 히터를 이용한 자가치유 고분자의 자가치유 방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 화학적 박리법에 의해 제조된 환원된 그래핀 산화물(RGO)의 결합을 금속 원자층 증착법(ALD)을 통해 치유하고, 이처럼 결합이 치유된 투명한 RGO로 히터를 제작한 후, 제작된 RGO 히터를 자가치유 고분자의 자가치유 시스템에 적용함으로써, 금속 전구체의 소모량을 최소화하면서 RGO의 결합을 균일하게 치유하고, RGO의 물성을 더욱 향상시키며, 결합-치유 RGO로 제작된 히터의 열적 특성을 이용하여 손상된 자가치유 고분자를 효과적으로 복원시킬 수 있는, 결합-치유 환원된 그래핀 산화물 히터를 이용한 자가치유 고분자의 자가치유 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 그래핀(Graphene)은 sp^2 -결합 탄소원자의 평면 육각형 격자로 구성되어 있으며, 높은 투명성, 유연성, 기계적 강도 및 전기전도성 등 우수한 특성을 가지고 있다. 이러한 우수한 특성들을 기반으로 그래핀은 플렉서블 디스플레이, 에너지소자, 투명전극 등의 다양한 분야에 응용이 가능할 것으로 예측 및 연구되고 있다.

[0004] 그래핀을 합성하는 방법에는 물리·화학적 박리법, 화학적 기상 증착법(Chemical Vapor Deposition; CVD), 에피택시(Epitaxy) 합성법 등이 있다. 이 중 물리적 박리법은 매우 간단하지만 합성되는 그래핀의 크기가 마이크로미터 수준에 불과하기 때문에 실제 응용적인 측면에서는 많은 제약이 따른다. 한편 화학적 기상 증착법(CVD)은 그래핀의 질이 뛰어나지만 금속 촉매의 종류 및 두께 등의 조건 설정과 추가 공정이 필요하고, 고온의 공정 조건이 요구되어 산업적으로 이용하는데 큰 장애물이 되고 있다. 또한 에피택시 합성법은 균일한 그래핀 필름을 합성할 수 있지만 CVD로 제조된 그래핀보다 상대적으로 전기적 특성이 열악할 뿐만 아니라 소자를 제작하기가 매우 어렵다는 단점이 있다. 반면 화학적 박리법(예컨대, Modified Hummer's method)에 의해 만들어진 그래핀은 단층으로 얻을 수 있는 비율이 높고, 저비용의 공정으로 대량생산을 할 수 있으며, 다른 물질과의 복합체 형성을 통해 매우 다양한 용도로 사용될 수 있는 장점이 있다.

[0005] 그러나, 화학적 박리법으로 만들어진 그래핀은 완전히 환원되지 못하고 결합을 많이 남기기 때문에 전기적 성질

등의 신뢰성이 떨어진다는 단점이 있다. 이는 그래핀 산화물(Graphene Oxide; GO)이 환원된 그래핀 산화물(Reduced Graphene Oxide; RGO)로 환원될 때, 그래핀 표면에 작용기(Functional groups)가 남아있거나 그래핀의 고유 구조로 회복이 되지 않기 때문이다.

- [0006] 이러한 그래핀의 단점을 극복하기 위해, 후속 공정을 통해 그래핀의 특성 열화를 보완하는 방법(Kholmanov 등의 *Nano Letters*, 12권, 11호, 5679쪽, 2012년), 금속 파티클과 결합시키는 방법(Li 등의 *CARBON*, 48권, 1124쪽, 2010년) 등이 제시된 바 있다. 즉 도 2에 나타난 바와 같이 그래핀 표면에 상용 금속 나노 구조를 무작위로 뿌리거나 금속 파티클과 결합시켜 그래핀의 특성 개선을 도모하려한 연구들이 있었다.
- [0007] 그러나, 이러한 연구들은 결합 치유보다는 그래핀의 전도도 향상에 그 목적이 편중된 것으로서, 특히 결합 치유가 국부면적에 한하고, 불필요한 금속 전구체 소모량이 매우 크다는 단점이 있다.
- [0008] 즉, 그래핀의 문제점을 해결하기 위해, 많은 연구가 진행 중이지만 국부면적과 전도성의 국부적 향상 등에 초점이 맞추어진 연구가 대부분인 현실이다.
- [0009] 꿈의 신소재라고 불리는 그래핀이 반도체, 디스플레이, 의학 등 다양한 분야에 응용 및 실용화되기 위해서는 결합 문제 해결이 필수적이며, 특히 화학적 박리법에 의해 제조된 환원된 그래핀 산화물(RGO)을 대상으로, 국부적인 치유가 아닌 매우 균일하게 그 결함을 치유할 수 있는 새로운 기술이 필요한 상황이다.
- [0011] 원자층 증착법(Atomic Layer Deposition; ALD)은 불활성 기체(Ar, N₂ 등)에 의해 분리되어진 각각의 증착을 원하는 원소가 포함된 화합물인 전구체를 기판 표면 위에 공급하는 방식으로 하나의 원자층이 증착되며, 원하는 두께를 증착하기 위해서 반복적으로 증착을 수행하는 박막 형성 방법이다. 즉 반응 기체의 기상 반응에 의해 박막이 증착되는 화학적 기상 증착법(CVD)과는 달리 하나의 전구체가 박막이 증착되는 기판 위에 화학 흡착된 후, 제2 또는 제3의 기체가 주입되어 기판 위에서 다시 화학 흡착이 일어나면서 박막이 형성되는 반응인 자기 제한적 반응(Self-limiting reaction)을 따른다(도 1).
- [0012] 이러한 원자층 증착법(ALD)은 반응물 간의 교차하는 화학 흡착(Alternating chemisorption), 표면 반응(Surface reaction) 및 부산물의 탈착(Desorption)을 기초로 하여, 나노 스케일의 매우 얇은 박막 형성이 가능하고, 박막의 정확한 두께 및 조성 제어가 용이하며, 단차피복성이 뛰어나고, 불순물이 적고 핀홀(Pinhole, 표면의 미세한 구멍) 등의 결함(Defect)이 없는 양질의 박막을 제조할 수 있으며, 증착된 박막의 물리적·전기적 특성이 우수하다는 장점을 지닌다.
- [0014] 한편, 자가치유 고분자(Self-healing polymer)는 손상 내지 흡집 부위를 스스로 인식하여 이전 상태로 복구시키는 고분자로서, 코팅 소재, 건축 소재, 의료 소재 등 다양한 분야에 적용이 가능한 차세대 소재로 각광받고 있다.
- [0015] 이러한 점에서, 자가치유 고분자의 자가치유 작용을 극대화할 수 있는 새로운 시스템에 대한 개발 또한 주목을 받고 있지만, 현재까지 그래핀 기반의 히터를 자가치유 고분자의 자가치유 시스템에 적용한 예는 전무하다.
- [0017] 이에, 원자층 증착법(ALD)을 이용하여 금속 전구체의 사용량을 최소로 하면서 환원된 그래핀 산화물(RGO)의 결함을 균일하게 치유하는 방법, 이처럼 결합이 치유된 RGO로 히터를 제작하는 방법, 나아가 이처럼 제작된 RGO 히터를 자가치유 고분자의 자가치유 시스템에 적용하는 방법에 대한 개발이 새롭게 요구되고 있다.

선행기술문헌

비특허문헌

- [0019] (비특허문헌 0001) Iskandar N Kholmanov et al., "Improved electrical conductivity of graphene films integrated with metal nanowires", *Nano Letters* 12 (11) 5679-5683.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0020] 본 발명은 상기와 같은 종래의 요구를 충족시키기 위한 것으로, 원자층 증착법(ALD)을 사용하여 최소량의 금속 전구체로 환원된 그래핀 산화물(RGO)의 결함을 균일하게 치유하는 방법, 이를 이용하여 RGO 히터를 제작하는 방

법, 및 제작된 RGO 히터를 자가치유 고분자의 자가치유 시스템에 적용하는 방법을 제공하는 것을 기술적 과제로 한다.

과제의 해결 수단

- [0022] 상기한 기술적 과제를 달성하고자, 본 발명은 a) 화학적 박리법을 통해 박리된 그래핀 산화물(Graphene Oxide; GO)을 열적으로 환원시켜, 환원된 그래핀 산화물(Reduced Graphene Oxide; RGO)을 제조하는 단계; b) 상기 제조된 환원된 그래핀 산화물(RGO) 표면에 원자층 증착법(Atomic Layer Deposition; ALD)을 이용하여 금속을 증착시켜, 환원된 그래핀 산화물(RGO) 표면의 결함을 균일하게 치유하는 단계; c) 상기 결함이 치유된 환원된 그래핀 산화물(RGO)을 이용하여, 투명한 RGO 히터(RGO heater)를 제작하는 단계; 및 d) 상기 RGO 히터의 열적 특성을 이용하여, 자가치유 고분자(Self-healing polymer)의 손상을 자가치유하는 단계;를 포함하는, 결함-치유 환원된 그래핀 산화물 히터를 이용한 자가치유 고분자의 자가치유 방법을 제공한다.
- [0023] 또한, 본 발명의 다른 측면으로, 상기와 같은 방법을 사용하는, 결함-치유 환원된 그래핀 산화물 히터를 구비한, 자가치유 고분자의 자가치유 시스템을 제공한다.

발명의 효과

- [0025] 본 발명은 금속 전구체의 소모량을 최소화하면서 화학적 박리법에 의해 제조된 환원된 그래핀 산화물(RGO)의 결함을 매우 균일하게 치유하고, 그 물성을 향상시킬 수 있다.
- [0026] 또한, 결함이 치유된 RGO 히터의 열적 특성을 이용하여 손상된 자가치유 고분자를 간단한 방법으로 효과적으로 자가치유할 수 있다.
- [0027] 본 발명은 자가치유 고분자뿐만 아니라, 자동차 유리, 섬유(옷) 등 다양한 분야에 적용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0029] 도 1은 원자층 증착법(ALD)의 공정 과정을 개략적으로 나타낸 도면이다.
- 도 2는 그래핀의 특성 보안을 위한 종래의 방법(Kholmanov 등의 *Nano Letters*, 12권, 11호, 5679쪽, 2012년; Li 등의 *CARBON*, 48권, 1124쪽, 2010년)과 관련된 도면이다.
- 도 3은 원자층 증착법(ALD) 공정으로 결함 치유를 하기 전, 환원된 그래핀 산화물(RGO)과 대조군인 화학적 기상 증착법으로 합성된 그래핀(CVD-grown graphene)의 물성 분석 데이터를 나타낸 도면이다.
- 도 4는 원자층 증착법(ALD) 공정으로 결함 치유를 한 후, 환원된 그래핀 산화물(RGO)과 대조군인 화학적 기상 증착법으로 합성된 그래핀(CVD-grown graphene)의 표면을 주사 전자 현미경(Field Emission Scanning Electron Microscope; FE-SEM)으로 분석한 이미지이다.
- 도 5는 원자층 증착법(ALD) 공정의 증착 사이클 증가에 따라, 환원된 그래핀 산화물(RGO)과 대조군인 화학적 기상 증착법으로 합성된 그래핀(CVD-grown graphene)에서 탄소-산소 결합 그룹(C-O bonding groups)의 변화를 X 선 광전자 분광법(X-ray Photoelectron Spectroscopy; XPS)으로 분석한 그래프이다.
- 도 6은 본 발명에 따른 환원된 그래핀 산화물(RGO) 히터의 개략도 및 결함 치유 전/후 히터의 열적 특성을 나타낸 그래프이다.
- 도 7은 결함-치유 환원된 그래핀 산화물(RGO) 히터를 자가치유 고분자의 자가치유 시스템에 적용하여 RGO 히터의 열적 특성을 이용해 자가치유한 결과를 보여주는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0030] 이하, 본 발명에 대해 상세히 설명한다.
- [0032] 본 발명에 따른 결함-치유 환원된 그래핀 산화물 히터를 이용한 자가치유 고분자의 자가치유 방법은,
- [0033] a) 화학적 박리법을 통해 박리된 그래핀 산화물(Graphene Oxide; GO)을 열적으로 환원시켜, 환원된 그래핀 산화물(Reduced Graphene Oxide; RGO)을 제조하는 단계;
- [0034] b) 상기 제조된 환원된 그래핀 산화물(RGO) 표면에 원자층 증착법(Atomic Layer Deposition; ALD)을 이용하여 금속을 증착시켜, 환원된 그래핀 산화물(RGO) 표면의 결함을 균일하게 치유하는 단계;

- [0035] c) 상기 결합이 치유된 환원된 그래핀 산화물(RGO)을 이용하여, 투명한 RGO 히터(RGO heater)를 제작하는 단계; 및
- [0036] d) 상기 RGO 히터의 열적 특성을 이용하여, 자가치유 고분자(Self-healing polymer)의 손상을 자가치유하는 단계;를 포함한다.
- [0038] 상기 a) 단계는 화학적 박리법 및 열적 환원을 통해 본 발명에 따른 결합 치유 대상인 환원된 그래핀 산화물(RGO)을 제조하는 단계이다.
- [0039] 예를 들어, 상기 환원된 그래핀 산화물(RGO)은 i) 그래파이트를 강산화제를 포함하는 수용액과 접촉시켜 산화시키고 산화된 층들 사이에 존재하는 반발력을 이용하면서 초음파 처리(Sonication)를 통해 박리하여 그래핀 산화물(Graphene oxide; GO) 시트로 분리해내는 과정; ii) 기판(예컨대, 실리콘 웨이퍼, 유리 기판 등) 위에 그래핀 산화물을 균일하게 스핀 코팅(예컨대, 2000 rpm의 스핀닝 속도)하는 과정; 및 iii) 코팅된 그래핀 산화물 기판을 열적으로 환원(예컨대, 200 ~ 300℃의 온도)시키는 과정;을 통해 준비될 수 있다.
- [0041] 상기 b) 단계는 a) 단계를 거쳐 준비된 환원된 그래핀 산화물(RGO) 기판 위에 원자층 증착법(ALD)으로 금속을 증착시켜 환원된 그래핀 산화물(RGO) 표면의 결합을 균일하게 치유하는 단계이다.
- [0042] 원자층 증착법(ALD)은 서로 화학 반응을 일으킬 수 있는 전구체(Precursor)와 반응물(Reactant)의 공급을 주기적으로 반복하여(도 1 참조), 증착 대상 위에서 자기 포화(자기 제한) 표면 반응을 통해 박막을 형성하는 방법이다. 여기서 전구체들의 반응은 오직 당해 표면 위에서만 이루어지고, 사이클 단위로 박막을 증착하기 때문에 우수한 단차피복성과 더불어 원자레벨로 두께조절이 가능한 특징이 있으며, 박막 특성이 우수하고 불순물 형성을 억제할 수 있는 장점도 있다.
- [0043] 특히, 본 발명은 기존의 박막(Thin film) 형태가 아닌, 나노파티클(Nanoparticles)의 형태로 환원된 그래핀 산화물(RGO) 표면의 결합 부위에 균일하게 금속을 증착시킬 수 있어, 그래핀 고유의 특성을 살리면서 그 결합을 효과적으로 치유할 수 있다.
- [0045] 본 단계에서, 상기 금속으로는 열전도성을 지니면서 원자층 증착법(ALD)을 통해 환원된 그래핀 산화물(RGO)에 증착되어 그 결합을 치유할 수 있는 임의의 금속, 예컨대 백금(Pt), 금(Au), 은(Ag), 구리(Cu), 루테튬(Ru), 이리듐(Ir) 등을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 백금(Pt)을 사용한다.
- [0047] 본 발명에 따라 원자층 증착법(ALD)을 수행 시, 금속 전구체로는 금속원자에 결합된 리간드(Ligand)의 종류에 따라 유기 금속(Metal organic), 할로겐화 금속(Metal halide) 등을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 메틸시클로펜타디에닐트리메틸-백금(MeCpPtMe₃) 또는 [(1,2,5,6-η)-1,5-hexadiene]dimethylplatinum(II)(HDMP)와 같이 2개 이상(예컨대, 2 ~ 10개)의 메틸(Methyl)기를 포함한 금속 전구체를 사용할 수 있다.
- [0049] 또한, 상기 금속 전구체와 반응하기 위한 반응 가스로는 H₂O, H₂O₂, O₂ 및 O₃ 등을 사용할 수 있으며, 수산화기가 포함된 산화물의 생성을 최소화하는 측면에서 산소(O₂)를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0051] 본 단계를 통한 금속의 증착은 기판의 온도를 조절하여 200 ~ 300℃(예컨대, 300℃)의 온도로 수행될 수 있다. 그 결과 금속 증착(결합 치유)과 동시에 환원된 그래핀 산화물(RGO)이 한번 더 환원되는 유리한 환경이 조성될 수 있다.
- [0053] 구체적으로, 본 단계는,
- [0054] b1) 반응 챔버 내에 환원된 그래핀 산화물(RGO)을 배치(및 필요시 소정 온도로 가열)하는 단계;
- [0055] b2) 상기 반응 챔버 내의 환원된 그래핀 산화물(RGO) 위로 기화된 금속 전구체를 공급 및 흡착시키는 단계;
- [0056] b3) 퍼징가스를 공급하여 반응 챔버로부터 잉여의 기화된 금속 전구체를 제거하는 단계;
- [0057] b4) 금속 전구체가 흡착된 환원된 그래핀 산화물(RGO) 위에 반응 가스를 공급 및 반응시켜, 환원된 그래핀 산화물(RGO) 표면의 결합 부위에 금속 나노파티클(Nanoparticles)을 증착시키는 단계;
- [0058] b5) 퍼징가스를 공급하여 반응 챔버로부터 잉여의 반응 가스 및 반응 부산물을 제거하는 단계; 및
- [0059] b6) 환원된 그래핀 산화물(RGO) 표면의 결합 부위가 완전히 치유될 때까지 상기 b2) 단계 내지 b5) 단계를 순차적으로 반복 수행하는 단계;를 포함하여 수행될 수 있다.

- [0061] 상기 c) 단계는 b) 단계를 거쳐 결합이 치유된 투명한 환원된 그래핀 산화물(RGO)로 투명한 RGO 히터(RGO heater)를 제작하는 단계이다.
- [0062] 상기 RGO 히터는 결합-치유 환원된 그래핀 산화물(RGO)이 존재하는 기관의 양 말단에 금속 전극을 형성함으로써 제작될 수 있으며, 이때 상기 금속 전극은 결합-치유 환원된 그래핀 산화물(RGO)이 존재하는 기관의 양 끝부분에 금속 계열의 테이프(예컨대, Cu tape)를 부착하거나 금속(예컨대, Cu)을 증착시켜 형성할 수 있다.
- [0064] 상기 d) 단계는 c) 단계를 거쳐 제작된 RGO 히터를 손상된 자가치유 고분자(Self-healing polymer)의 자가치유 시스템이라는 특별한 용도로 적용하여, RGO 히터의 열적 특성을 이용해 자가치유 고분자를 복원시키는 단계이다.
- [0065] 본 발명에 따라 RGO 히터가 적용되는 자가치유 고분자의 종류에는 특별한 제한이 없으며, 예컨대 분자 크기가 매우 큰 고분자에 치료 물질을 담은 마이크로캡슐을 분산한 것, 소정의 방법으로 치료 가능한 기능을 부여한 것 등 당분야에 통용되는 임의의 자가치유 고분자가 적용될 수 있다.
- [0067] 본 단계에서, 손상된 자가치유 고분자의 자가치유는 이와 대면 접촉된 RGO 히터의 전극에 소정의 전압을 인가하여 열을 발생시킴으로써 수행될 수 있으며, 자가치유의 온도 범위는 50 ~ 60℃ 수준일 수 있다.
- [0069] 이하, 실시예 및 실험예를 통해 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다. 그러나 이들 예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐 어떠한 의미로든 본 발명의 범위가 이들 예로 한정되는 것은 아니다.
- [0071] **실시예**
- [0072] (1) 환원된 그래핀 산화물(RGO)의 제조
- [0073] 화학적 박리법인 Modified Hummer's method에 따라 그래파이트로부터 그래핀 산화물(GO) 시트를 박리해낸 다음, 유리 기관 위에 그래핀 산화물을 균일하게 스핀 코팅(스피닝 속도: 2000 rpm)하였다.
- [0074] 코팅된 그래핀 산화물 기관을 300℃의 온도로 가열하여, 그래핀 산화물(GO)을 환원된 그래핀 산화물(RGO)로 환원시켰다.
- [0076] (2) 환원된 그래핀 산화물(RGO)의 결합 치유
- [0077] 300℃의 증착 온도로 하기 공정에 따라 원자층 증착법(ALD)을 수행하여, 환원된 그래핀 산화물(RGO) 표면의 결합을 치유하였다.
- [0078] b1) (1)에서 얻어진 환원된 그래핀 산화물(RGO) 기관을 반응 챔버 내에 배치하였다.
- [0079] b2) 상기 반응 챔버 내의 기관 표면 위로 기화된 백금(Pt) 전구체인 MeCpPtMe₃를 캐리어 가스(Ar)와 함께 3초 정도 동안 투여하였다. 이때 Pt 전구체의 적절한 증기압을 얻기 위해 전구체가 담긴 버블러(Bubbler)를 50℃ 정도로 가열하고, 캐리어 가스의 유량은 50sccm 정도로 유지하였다.
- [0080] b3) 기관 표면에 물리적 또는 화학적으로 흡착된 Pt 전구체를 제외한 잉여의 기화된 Pt 전구체를 아르곤 퍼징가스(Purging gas)를 50sccm 정도의 유량으로 3초 정도 동안 공급하여 반응 챔버로부터 제거하였다.
- [0081] b4) Pt 전구체가 흡착된 기관에 반응 가스로서 산소(O₂)를 6초 정도 동안 투여하여 흡착된 Pt 전구체와 반응시켜 Pt 나노파티클을 형성하였다. 이때 산소(O₂)의 유량은 200sccm 정도로 유지하였다.
- [0082] b5) 잉여의 반응 가스 및 반응 부산물을 아르곤 퍼징가스를 50sccm 정도의 유량으로 3초 정도 동안 공급하여 반응 챔버로부터 제거하였다.
- [0083] b6) 상기 b2) 단계 내지 b5) 단계로 이루어진 사이클을 반복 수행하여, 환원된 그래핀 산화물(RGO) 표면의 결합 부위에 Pt 나노파티클이 코팅되도록 하였다.
- [0085] (3) RGO 히터의 제작
- [0086] (2)에서 얻어진 결합이 치유된 환원된 그래핀 산화물(RGO) 기관의 양 끝부분에 동 테이프(Cu tape)를 부착하여, 금속 전극을 형성하였다.
- [0088] (4) 자가치유 고분자의 자가치유 시스템에의 적용
- [0089] 준비된 자가치유 고분자의 표면에 사포로 스크래치를 만들고, 이처럼 손상된 자가치유 고분자의 손상 부분과

(3)에서 제작된 RGO 히터의 환원된 그래핀 산화물(RGO) 부분을 대면 접촉시킨 다음, RGO 히터의 전극에 10 V의 전압을 인가하여 50 ~ 60℃의 온도로 약 35분 동안 자가치유를 진행하였다.

[0091] 실험예

[0092] (1) 결함 치유 전 그래핀의 물성 분석

[0093] 원자층 증착법으로 결함을 치유하기 전, 환원된 그래핀 산화물(RGO)과 대조군인 화학적 기상 증착법으로 합성된 그래핀(CVD-grown graphene)의 물성을 분석하여 도 3에 나타내었다.

[0094] 결함 치유 공정 진행 전의 RGO 및 CVD-grown graphene의 특성을 분석하기 위해, FE-SEM, 라만 분광법(Raman spectroscopy) 및 XPS를 사용하였다.

[0095] 도 3(a) 및 3(b)는 각각 RGO와 CVD-grown graphene의 SEM 이미지이다.

[0096] 라만 스펙트럼에서 D 밴드 및 G 밴드는 각각 1329.65 cm^{-1} 및 1598.54 cm^{-1} , 2D 밴드는 2661.31 cm^{-1} 였다.

[0097] RGO의 경우, D 밴드의 상대 강도(Relative intensity)가 G 밴드의 상대 강도보다 더 높은 것으로 보아, 결함(Defect) 부분이 많다는 것을 알 수 있었다. RGO의 I(D)/I(G) 강도 비율은 1.44로, CVD-grown graphene(0.02)보다 더 높았다.

[0098] 이러한 결과를 통해서, RGO가 CVD-grown graphene보다 결함이 더 많다는 것을 확인하였다(도 3(c), (d)).

[0099] 도 3(e)에서 보듯이, RGO의 XPS C 1s 스펙트럼은 작용기(Functional groups)가 방향족(Aromatic) C=C(284.6 eV), 지방족(Aliphatic) C-C(285.4 eV), Hydroxyl carbon C-O(286.4 eV), Epoxy carbon C-O-C(287.5 eV), Carbonyl carbon C=O(288.6 eV) 및 Carboxylate carbon O=C-O(289.4 eV) 피크를 포함하였다.

[0100] 한편, 도 3(f)에서 보듯이, CVD-grown graphene의 XPS C 1s 스펙트럼은 방향족(Aromatic) C=C(284.6 eV), 지방족(Aliphatic) C-C(285.4 eV), Hydroxyl carbon C-O(286.4 eV), Carbonyl carbon C=O(288.6 eV)을 포함하는 것으로 나타났다.

[0102] (2) 결함 치유 후 그래핀의 물성 분석

[0103] 원자층 증착법으로 결함을 치유한 후, 환원된 그래핀 산화물(RGO)과 대조군인 화학적 기상 증착법으로 합성된 그래핀(CVD-grown graphene)의 표면을 주사 전자현미경(FE-SEM)으로 분석하여 도 4에 나타내었다.

[0104] RGO에서는 50 사이클부터 Pt가 증착된 반면, CVD-grown graphene에서는 150 사이클에서만 Pt가 증착된 것을 확인할 수 있었다.

[0106] (3) ALD 증착 사이클에 따른 탄소-산소 결합 그룹의 함량 변화 분석

[0107] 원자층 증착법 공정의 증착 사이클 증가에 따라, 환원된 그래핀 산화물(RGO)과 대조군인 화학적 기상 증착법으로 합성된 그래핀(CVD-grown graphene)에서 탄소-산소 결합 그룹(C-O bonding groups)의 변화를 X선 광전자 분광법(XPS)으로 분석하여 도 5에 나타내었다.

[0108] RGO에서는 ALD Pt 사이클이 증가함에 따라 탄소-산소 결합 그룹(C-O bonding groups)에 해당하는 면적이 줄어드는 것을 확인할 수 있었는데, 이는 ALD Pt 증착 전에 열적으로 환원되었던 RGO가 Pt 증착과 동시에 좀 더 환원이 되었음을 의미한다.

[0109] 반면, CVD-grown graphene은 ALD Pt 사이클 수가 증가하여도 탄소-산소 결합 그룹의 함량에 거의 변화가 없었다. 이는 결함이 많은 RGO와 달리 CVD-grown graphene 표면은 대부분 안정한 화학적 구조를 지니고 있기 때문에 탄소-산소 결합 그룹의 변화가 없는 것으로서, 표면 반응을 통해 증착이 일어나는 ALD법을 사용한 금속의 균일한 증착이 어렵다는 점을 보여주는 것이다(Liu 등의 *Small*, 5권, 13호, 1535쪽, 2009년).

[0111] (4) 결함 치유 전/후 RGO 히터의 열적 특성 분석

[0112] Power supply(Keithley 2400)를 이용하여 결함 치유 전/후 RGO 히터의 열적 특성을 테스트하고, 그 결과를 도 6에 나타내었다.

[0113] 도 6(b)에서 보듯이, 결함 치유 전 히터는 높은 전압을 가해도 온도의 변화가 거의 없는 반면, 결함 치유 후 히터는 전압이 5 V에서 20 V로 증가함에 따라 온도가 39.6 ~ 98.1℃로 올라가는 것을 확인할 수 있었다.

[0115] (5) RGO 히터의 열적 특성을 이용한 자가치유 고분자의 자가치유 결과 분석

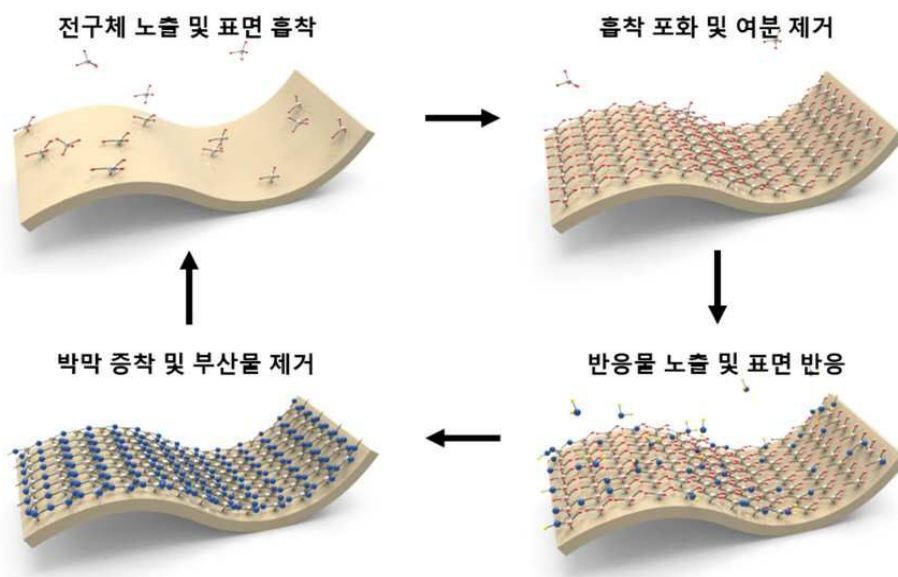
[0116] 결합-치유 환원된 그래핀 산화물(RGO) 히터를 자가치유 고분자의 자가치유 시스템에 적용한 결과를 도 7에 나타내었다. 자가치유 전/후의 투명성을 비교하기 위해 가시광 영역에서의 자외선 분광법(Ultraviolet spectrometry)을 실시하였다.

[0117] 도 7(c)에서 보듯이, 치유 전에 자가치유 고분자의 투과율은 4.15 ~ 7.45%에 불과한 반면, 치유 후 자가치유 고분자는 52.80 ~ 72.29%의 투과율을 보였다.

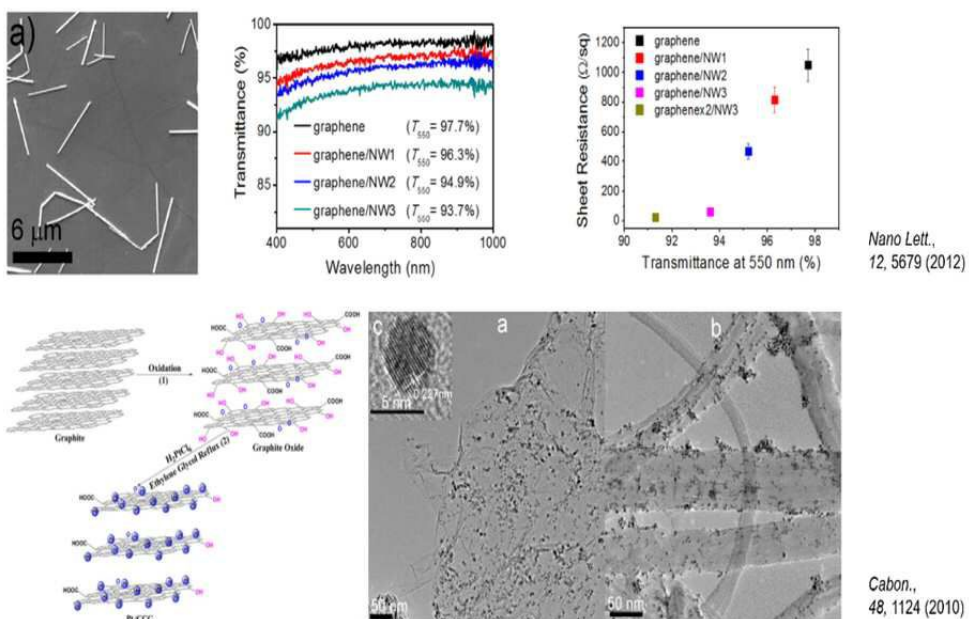
[0118] 이러한 결과는 자가치유 고분자의 광학적 투명성이 본 발명에 따른 RGO 히터에 의해 자체 치유 특성을 나타낼 수 있음을 의미한다.

도면

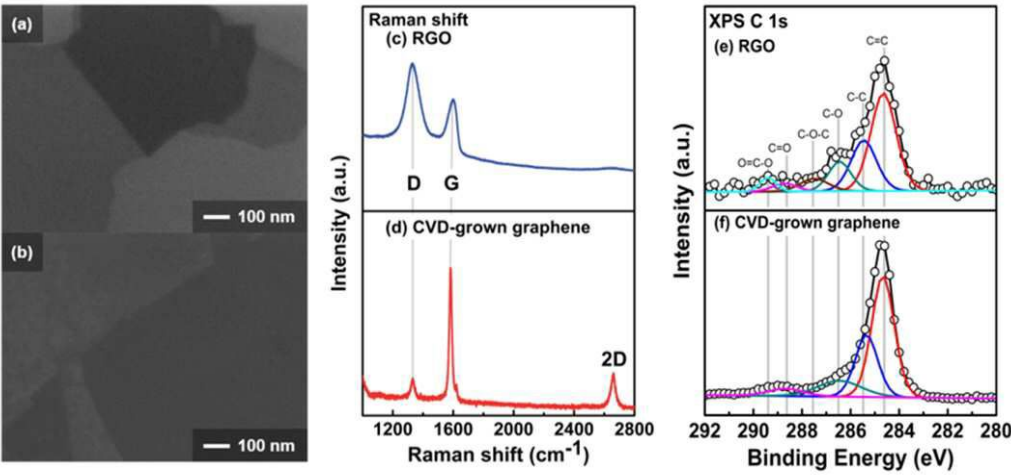
도면1



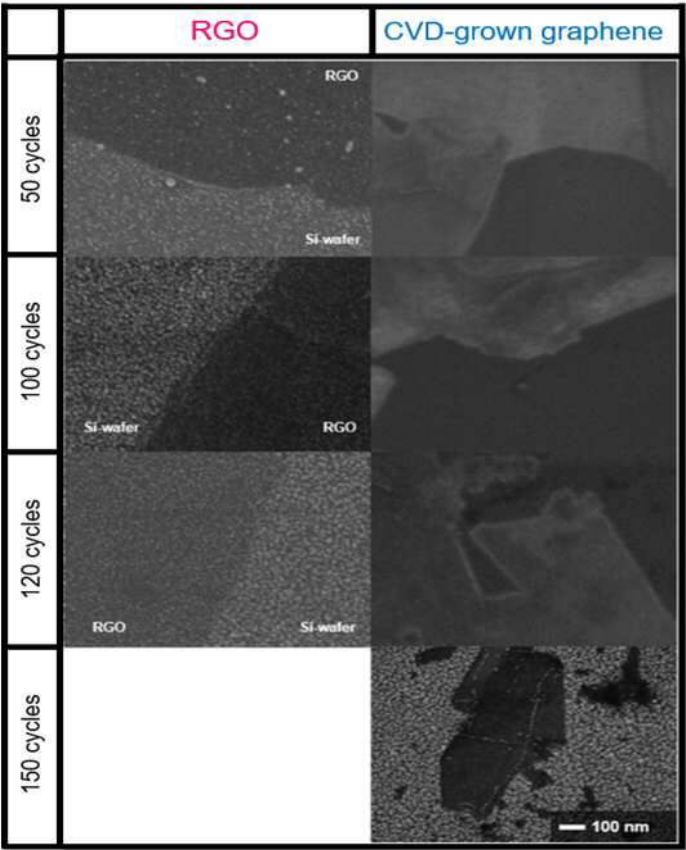
도면2



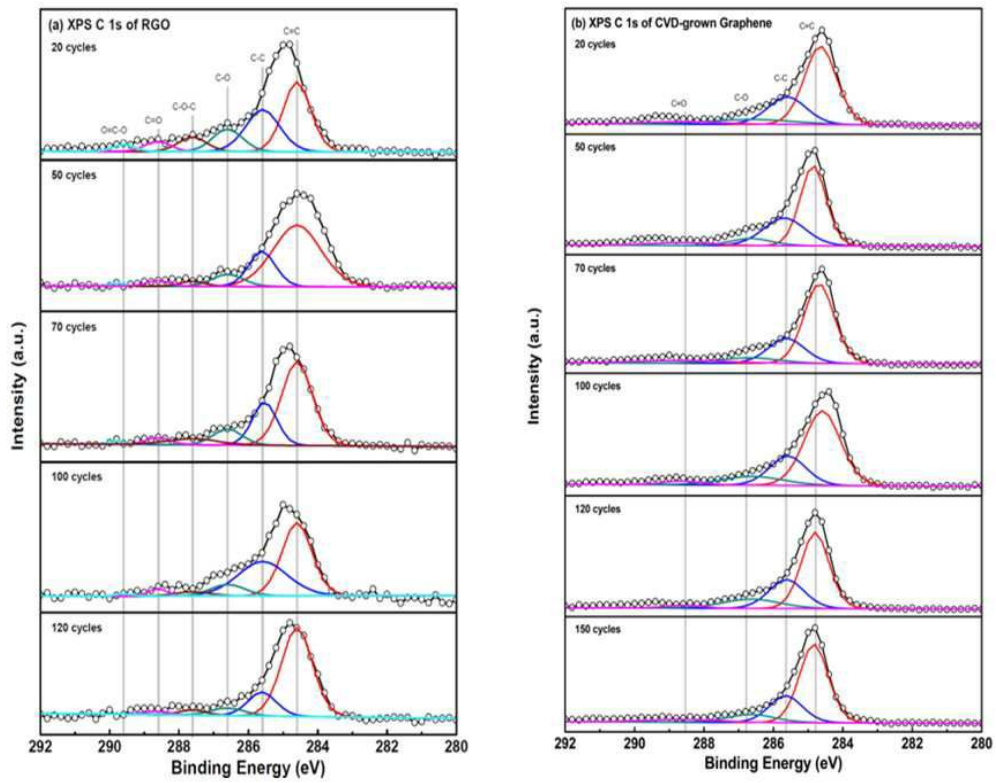
도면3



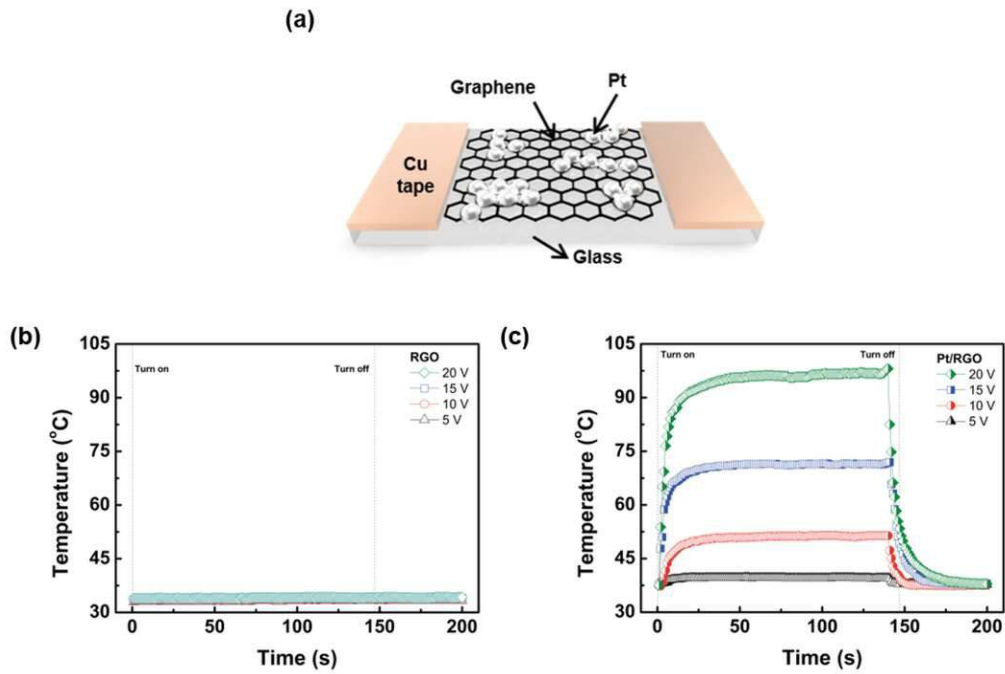
도면4



도면5

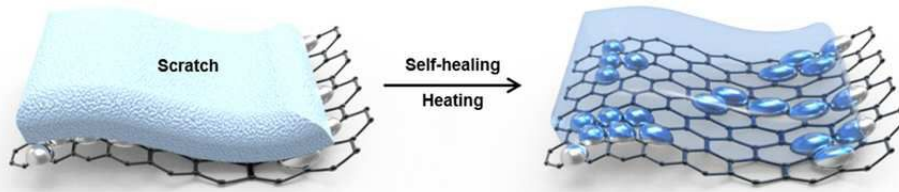


도면6



도면7

(a)



(b)



(c)

