



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0010159
(43) 공개일자 2017년01월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 31/04 (2006.01) B01J 20/30 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C01B 31/043 (2013.01)
B01J 20/3078 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0100443
(22) 출원일자 2015년07월15일
심사청구일자 2015년07월15일

(71) 출원인
인하대학교 산학협력단
인천광역시 남구 인하로 100, 인하대학교 (용현동)
(72) 발명자
전기준
서울특별시 영등포구 국회대로44길 11-13
비제이
인천광역시 남구 재념이길 147-7 204동 104호 (용현동, 문학아파트)
안승배
울산광역시 동구 방어진순환도로 1099 1602호 (서부동, 신광그린파크)
(74) 대리인
이은철, 이수찬

전체 청구항 수 : 총 10 항

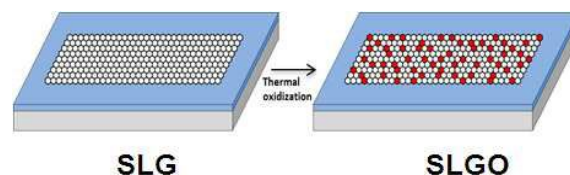
(54) 발명의 명칭 대면적 단층 그래핀 옥사이드 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 단층 그래핀(single layer graphene) 위에 산소 원자가 흡착되어 균일하게 분포된 것을 특징으로 하는 단층 그래핀 옥사이드와, 단층 그래핀을 제조하는 단계, 및 혼합가스 하에서 상기 단층 그래핀을 600~700℃의 열을 가하여 열 산화시키는 단계를 포함하는 단층 그래핀 옥사이드의 제조방법에 관한 것이다.

본 발명에 따른 단층 그래핀 옥사이드(SLGO)는 대부분 화학적으로 합성된 그래핀에 비해 훨씬 더 적은 결함 사이트를 가지는 SLG 표면에서 산소 원자가 상기 그래핀의 탄소원자와 결합하여 에폭시 그룹을 포함하고 있다. 또한, 상기 산소 원자는 단층 그래핀 표면에 균일하게 분포될 뿐만 아니라, 밀리미터 수준의 대면적으로 제조 가능한 효과를 가진다. 또한, 본 발명에서는 단층 그래핀을 이용하여 열 산화법을 이용하여 온도, 압력, 혼합 가스 및 산화 시간의 조절을 통하여 균일한 산소 원자가 분포된 단층 그래핀 옥사이드의 제조가 가능하다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C01B 31/0438 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2014R1A1A1006365

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 신진연구자지원사업

발 연구과제명 저농도 유해대기오염물질 모니터링용 고감도 그래핀/금속 산화물 나노구조체 기반 센서 개

기 여 율 1/1

주관기관 인하대학교 산학협력단

연구기간 2015.05.01 ~ 2016.04.30

명세서

청구범위

청구항 1

단층 그래핀(single layer graphene) 위에 산소 원자가 흡착되어 균일하게 분포된 것을 특징으로 하는 단층 그래핀 옥사이드.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 단층 그래핀 옥사이드는 30인치 크기의 대면적을 가지는 것인 단층 그래핀 옥사이드.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 산소 원자는 상기 단층 그래핀의 탄소와 에폭시 그룹을 형성하는 것인 단층 그래핀 옥사이드.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 단층 그래핀에 흡착된 산소 원자는 p-타입 도핑된 것인 단층 그래핀 옥사이드.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 단층 그래핀 위에 흡착된 산소 원자의 균일한 분포는 라만 매핑을 이용하여 산화된 영역과 비산화 영역이 고르게 분포된 것으로 확인 가능한 것인 단층 그래핀 옥사이드.

청구항 6

단층 그래핀을 제조하는 단계, 및

혼합가스 하에서 상기 단층 그래핀을 600~700℃의 열을 가하여 열 산화시키는 단계를 포함하는 단층 그래핀 옥사이드의 제조방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

혼합가스는 에어와 아르곤인 것인 단층 그래핀 옥사이드의 제조방법.

청구항 8

제6항에 있어서,

상기 혼합 가스는 에어 5000~7000sccm와 아르곤 가스 50~200sccm가 혼합된 것인 단층 그래핀 옥사이드의 제조방법.

청구항 9

제6항에 있어서,

상기 열 산화시키는 압력은 1~10Torr 사이를 유지하는 것인 단층 그래핀 옥사이드의 제조방법.

청구항 10

제6항에 있어서,

상기 열 산화 시간은 1~20분 사이에서 수행되는 것인 단층 그래핀 옥사이드의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 대면적 단층 그래핀 옥사이드 및 이의 제조방법에 관한 것으로서, 상세하게는 단층 그래핀 표면에 산소 원자가 균일하게 흡착된 대면적의 단층 그래핀 옥사이드 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 그래핀 재료는 그 응용 분야를 넓히기 위하여 물리적 및 화학적 방법을 통하여 그 물성을 변화시켜 왔다. 물리적 방법은 c-축을 따라 그래핀 축적, 수피격자로 그래핀 성장, 리소그래피를 이용하여 일정한 패터닝, 결함 도입, 및 그래핀 기저면으로 이질 흡착원자(foreign adatoms) 도입 등을 포함한다. 소정의 결함 및 흡착원자를 이용한 그래핀 기저면으로의 물리적 변형은 특정 환경(예를 들면, 극히 높은 진공상태 등)하에서 매우 정교한 기계 장치를 이용하는 데 따라 달라질 수 있다.

[0003] 또한, 화학적 방법은 다양한 원소들(예를 들어, 수소, 산소, 및 불소 등)을 화학적 관능기화(functionalization)를 통하여 그래핀에 그래프트시키는 것을 포함한다. 상기 화학적 변형에서는, 도핑 원자의 농도가 그래핀 재료의 특성 변화, 예를 들어 마찰력(friction), 밴드갭, 젖음성(wettability), 전기적 및 자기적 특성을 측정하여 이론적 및 실험적으로 확인하는 데 있어 중요한 파라미터이다.

[0004] 화학적 도핑은 매우 간단한 방법이지만, 도판트를 공간적으로 조절하는 데 있어 근본적으로 한계가 있다. 최근에는, 얇은 조각으로 벗겨낸 그래핀 플레이크, 이중층 그래핀, 또는 화학적으로 합성된 그래핀의 특성을 조절하는 데 있어, 아주 정교한 기계와 함께 전기적 자극을 가하는 방법이 보고되었다.

[0005] Ekiz 등은 실리콘과 금속의 팁-유도된 산화(tip-induced oxidation)와 비슷한 방법으로 물 분자의 도움을 받아 드롭-캐스팅(drop-casted) 그래핀 옥사이드 플레이크를 전기화학적으로 환원 및 산화시키는 방법을 보고하였다.

[0006] 또한, Wei 등은 ATM을 이용한 열 환원으로 SLGO 플레이크의 나노 패터닝 방법을 보고하였다.

[0007] 그러나, 지금까지의 정전기장 방법은 나노스케일의 크기여로만 그 사용이 제한되기 때문에, 그래핀 옥사이드를 대면적(예를 들어, 밀리미터 크기)으로 제조할 수 있는 방법으로 채택하는 데는 효과적이지 못한 문제가 있다.

[0008] 한편, 그래핀 옥사이드(GO)는 Hummer's 방법에 의해 합성될 수 있으며, 최근에는 확산을 이용한 방법(diffusion assisted synthesis)이나 플라즈마 산화법 등에 의해 제조되고 있다. 그러나, 상기 방법들에 의해 제조된 그래핀 옥사이드는 대량의 결함(defects)을 가지는 산소 관능기를 광범위하게 포함하고 있다는 문제가 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) 한국등록특허 제 1006488호

비특허문헌

[0010] (비특허문헌 0001) Ekiz, O. U., Zarek, M., Gruner, H., Mizrak, A. K. & Dima, A. Reversible Electrical Reduction and Oxidation of Graphene Oxide. ACS Nano 5, 2475-2482, (2011).

(비특허문헌 0002) Wei, Z. et al. Nanoscale Tunable Reduction of Graphene Oxide for Graphene Electronics. Science 328, 1373-1376, (2010).

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 이에 본 발명에서는 다양한 원자들을 이용하여 그래핀을 변형시켜 그래핀의 물성을 조절하는 종래 방법들이 산소 결함을 다량 포함하고 있거나, 또한, 나노 스케일 수준에 머물러 있어 대면적으로 제조하는 데 있어 한계가 있는 등의 문제를 해결하기 위하여 연구하였다.

[0012] 따라서, 본 발명의 목적은 대면적으로 산소 원자가 단층 그래핀에 효과적으로 흡착된 대면적 단층 그래핀 옥사이드를 제공하는 데 있다.

[0013] 또한, 본 발명의 다른 목적은 상기 대면적 그래핀 옥사이드의 제조방법을 제공하는 데도 있다.

과제의 해결 수단

[0014] 본 발명에 따른 단층 그래핀 옥사이드(SLG0)는 단층 그래핀(SLG) 위에 산소 원자가 흡착되어 균일하게 분포된 것을 특징으로 한다.

[0015] 상기 단층 그래핀 옥사이드는 최대 30 인치 크기의 대면적을 가지는 것일 수 있다.

[0016] 상기 산소 원자는 상기 단층 그래핀의 탄소와 에폭시 그룹을 형성하는 것일 수 있다.

[0017] 상기 단층 그래핀에 흡착된 산소 원자는 p-타입 도핑된 것일 수 있다.

[0018] 상기 단층 그래핀 위에 흡착된 산소 원자의 균일한 분포는 라만 매핑을 이용하여 산화된 영역과 비산화 영역이 고르게 분포된 것으로 확인 가능하다.

[0019] 또한, 본 발명에 따른 단층 그래핀 옥사이드의 제조방법은 단층 그래핀을 제조하는 단계, 및 혼합가스 하에서 상기 단층 그래핀을 600~700℃의 열을 가하여 열 산화시키는 단계를 거쳐 제조될 수 있다.

[0020] 상기 혼합가스는 에어와 아르곤이 바람직하다.

[0021] 상기 혼합 가스는 에어 5000~7000sccm와 아르곤 가스 50~200sccm가 혼합된 것이 바람직하다.

[0022] 상기 열 산화시키는 압력은 1~10Torr 사이를 유지하는 것이 바람직하다.

[0023] 상기 열 산화 시간은 1~20분 사이에서 수행되는 것이 바람직하다.

발명의 효과

- [0024] 본 발명에 따른 단층 그래핀 옥사이드(SLGO)는 대부분 화학적으로 합성된 그래핀에 비해 훨씬 더 적은 결함 사이트를 가지는 SLG 표면에서 산소 원자가 상기 그래핀의 탄소원자와 결합하여 에폭시 그룹을 포함하고 있다.
- [0025] 또한, 상기 산소 원자는 단층 그래핀 표면에 균일하게 분포될 뿐만 아니라, 밀리미터 수준의 대면적으로 제조 가능한 효과를 가진다.
- [0026] 또한, 본 발명에서는 단층 그래핀을 이용하여 열 산화법을 이용하여 온도, 압력, 혼합 가스 및 산화 시간의 조절을 통하여 균일한 산소 원자가 분포된 단층 그래핀 옥사이드의 제조가 가능하다.

도면의 간단한 설명

- [0027] 도 1은 본 발명에 따른 산소 흡착원자의 고른 분포를 가지는 단층 그래핀 옥사이드의 구조를 나타낸 것이고, 도 2는 본 발명에 따른 산소 흡착원자의 고른 분포를 가지는 단층 그래핀 옥사이드(single layer graphene oxide, SLGO)의 제조 과정을 나타낸 것이고, 도 3(a)와 3(b)는 각각 상기 실시예에 따라 제조된 SLG와 SLGO의 라만 스펙트럼과, 2-D 라만 매핑 사진을 나타낸 것이고, 도 4는 상기 실시예에 따라 제조된 상이한 산화시간(0~15분)을 가지는 SLGs의 2-D 라만 매핑 이미지(intensity ratio of G??./G)이고, 다음 도 5는 상기 2-D 라만 매핑데이터의 결과에서 블루, 옐로우, 레드 칼라 파레트의 라만 스펙트럼을 나타낸 것이고, 다음 도 6은 산화 시간에 따른 SLGO 샘플의 C 1s 레벨의 XPS 스펙트럼을 나타낸 것이고, 도 7은 상기 실시예의 SLGO 샘플에서 각 화학 성분별 분율을 산화 시간에 따라 조사한 결과이고, 도 8은 산소 종의 존재 및 산화 시간에 따른 C/O 비율의 변화를 나타낸 X-선 광전자 분광학(XPS) 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0028] 이하에서 본 발명을 더욱 상세하게 설명하면 다음과 같다.
- [0029] 본 명세서에서 사용된 용어는 특정 실시예를 설명하기 위하여 사용되며, 본 발명을 제한하기 위한 것이 아니다. 본 명세서에서 사용된 바와 같이, 단수 형태는 문맥상 다른 경우를 분명히 지적하는 것이 아니라면, 복수의 형태를 포함할 수 있다. 또한, 본 명세서에서 사용되는 경우 "포함한다(comprise)" 및/또는 "포함하는(comprising)"은 언급한 형상들, 숫자, 단계, 동작, 부재, 요소 및/또는 이들 그룹의 존재를 특정하는 것이며, 하나 이상의 다른 형상, 숫자, 동작, 부재, 요소 및/또는 그룹들의 존재 또는 부가를 배제하는 것이 아니다.
- [0030]
- [0031] 본 발명은 산소를 "흡착원자(adatom)"로 이용하여 단층 그래핀(single layer graphene, 이하 "SLG"라 함) 표면에 산소 원자가 흡착된 단층 그래핀옥사이드와 이의 제조방법에 관한 것이다.
- [0032] 본 발명의 명세서 전반에 걸쳐 사용된 "흡착원자(adatom)"는 단층 그래핀의 표면에 흡착되는 원자를 포함하는 의미로서, 본 발명에서는 흡착원자로서 산소를 사용하였으며, 산소는 에어 가스를 주입함으로 제공하였다.
- [0033] 또한, 본 발명의 명세서 전반에 걸쳐 사용된 "단층 그래핀(single layer graphene, SLG)"은 탄소기반 물질들을 포함하는 의미이다.
- [0034] 본 출원인은 최근 환원된 그래핀 옥사이드(reduced graphene oxide, rGO) 필름에서 이웃하는 층 사이에서 산소 원자의 이동, 및 금속 옥사이드와 SLG 표면 사이에서 산소 원자의 이동으로 인해 스프레이 코팅된 환원된 그래핀 옥사이드의 물성 변화를 관찰하였는데, 이를 통하여 SLG는 흡착원자의 이동을 위해 가장 우수한 재료로 선택될 수 있음을 확인하였다.
- [0035] 또한, 본 발명에서는 산소 원자가 브릿지 사이트(즉, 허니컴 구조에서 C-C 결합의 센터)에서의 우수한 안정성과

외부에너지 하에서 상기 브릿지 사이트 사이에서 우수한 이동 가능성 때문에 흡착 원자로 선택하였다.

- [0036] 본 발명에 따른 단층 그래핀 옥사이드는 단층 그래핀(single layer graphene) 위에 산소 원자가 흡착되어 균일하게 분포된 것을 그 특징으로 한다.
- [0037] 즉, 본 발명에 따른 산소 원자가 흡착되어 균일하게 분포된 단층 그래핀 옥사이드는 다음 도 1에 나타낸 바와 같으며, 이를 참조하면, 단층 그래핀(SLG)에 산소 원자를 흡착원자로 이용하여 열 산화시키면 산소 원자가 상기 단층 그래핀의 표면에 균일하게 흡착된 구조의 단층 그래핀 옥사이드(SLGO)를 얻을 수 있다.
- [0038] 상기 단층 그래핀 위에 흡착된 산소 원자의 균일한 분포는 라만 매핑을 이용하여 산화된 영역과 비산화 영역이 고르게 분포된 것으로 확인할 수 있다.
- [0039] 본 발명의 흡착원자인 상기 산소 원자는 상기 단층 그래핀의 표면에서 상기 단층 그래핀의 탄소와 에폭시 그룹을 형성하는 특징을 가진다.
- [0040] 또한, 본 발명에 따른 SLGO는 단층 그래핀을 그대로 사용하기 때문에, 화학적으로 합성된 종래 대부분의 그래핀에 비해 훨씬 더 적은 결함 사이트를 가지는 SLG 표면에서 에폭시 그룹을 포함하고 있다. 이는 본 발명에서 가장 안정하고, 산소 흡착원자의 흡착을 위해서 가장 바람직한 사이트가 브릿지 사이트(C-C)이기 때문에 에폭시 그룹의 형성을 효과적으로 유도하는 것으로 볼 수 있다.
- [0041] 이러한 결과는 XPS 스펙트럼에서 에폭시기에 해당되는 피크를 확인함으로써, 단층 그래핀에서 산소 원자가 흡착되어 에폭시기가 형성되었음을 확인할 수 있다.
- [0042] 또한, 상기 단층 그래핀에 흡착된 산소 원자는 p-타입 도핑된 구조를 가진다.
- [0043] 본 발명에서는 단층 그래핀을 사용하여 최대 30인치 크기의 대면적을 가지는 단층 그래핀 옥사이드를 제조할 수 있다. 상기 대면적의 그래핀 옥사이드는 사용하는 단층 그래핀의 크기를 조절하여 가능하다.
- [0044] 이러한 본 발명에 따른 단층 그래핀 옥사이드의 제조방법은 다음 도 2에 도식된 바와 같이, 단층 그래핀을 제조하는 단계, 및 혼합가스 하에서 상기 단층 그래핀을 600~700℃의 열을 가하여 열 산화시키는 단계를 거쳐 제조될 수 있다.
- [0045] 단층 그래핀의 제조단계는 통상의 단층 그래핀 제조 과정을 거쳐 제조할 수 있으며, 예를 들면, 구리 호일 위에 메탄을 원료로 하여 화학증착법(CVD)에 의해 제조할 수 있으며, 그 방법이 특별히 한정되는 것은 아니다. 상기 구리 호일 위에 형성된 그래핀을 암모늄 퍼셀레이트 수용액을 이용한 습식 에칭법으로 구리 호일을 제거시킨 다음, 기판(예를 들면, SiO₂/Si 기판, 이에 한정되지 않음)에 PMMA를 지지층으로 하여 전이시킴으로써 제조될 수 있다.
- [0046] 그 다음 단계는, 상기 제조된 단층 그래핀을 이용하여 열 산화(thermal oxidation) 방법을 이용하여 산소원자가 단층 그래핀 표면에 고르게 결합된 구조의 단층 그래핀 옥사이드를 제조할 수 있다.
- [0047] 상기 열 산화 방법은 혼합 가스 하에서, 일정한 온도와 압력을 가하여 수행될 수 있다. 구체적으로, 상기 혼합 가스는 에어와 아르곤이 사용될 수 있다.
- [0048] 또한, 상기 혼합 가스는 에어 5000~7000sccm와 아르곤 가스 50~200sccm를 사용하는 것이 바람직하며, 상기 에어는 산소 원자의 공급원으로 사용될 수 있다. 상기 혼합 가스에서 에어와 아르곤 가스의 함량이 상기 범위 내로 주입될 때, 적절한 산소 원자가 단층 그래핀 표면에 흡착되는데 있어 바람직하지 못하다.
- [0049] 또한, 상기 열 산화시키는 온도는 600~700℃가 바람직하며, 열 산화 온도가 600℃보다 낮으면 산화되지 아니하고, 또한, 700℃를 초과하게 되면 탄소구조가 깨질 문제가 있어 바람직하지 못하다.
- [0050] 또한, 상기 열 산화시키는 압력은 1~10Torr 사이를 유지하는 것이 적절한 산소 원자의 흡착을 위해 바람직하다.
- [0051] 상기 열 산화 시간은 1~20분 사이에서 수행될 수 있으며, 상기 열 산화 시간을 조절하여 산화 정도를 조절할 수 있으며, 상기 범위 내에서 균일한 산소 원자가 흡착된 단층 그래핀 옥사이드를 제조하는 데 바람직하다.
- [0052] 따라서, 본 발명의 단층 그래핀(SLG)을 열산화시키게 되면 SLG의 C-C 결합이 단층 그래핀 옥사이드(SLGO)에서 C-O 결합으로 변형되게 된다. 이때, SLGO의 C/O 비율은 상기 열 산화시키는 시간을 변화시키면서 조절할 수 있다.

- [0053] 본 발명에서 열 산화법을 이용하는 경우, 열적 가열 조건 하에서 SLG의 C-C 결합이 변형되고 약해지는 것을 관찰할 수 있으며, 이는 SLG에서 탄소 원자가 화학적으로 산소 원자와 결합할 수 있는 조건이 된다. 따라서, 이는 그래인 계면이나 에지 전체에서보다 거의 모든 표면에 걸친 브릿지 사이트에서 산소원자의 흡착을 유도할 수 있을 것이다.
- [0054] 따라서, 본 발명에 따라 제조된 SLGO는 SLGO의 모든 표면에 걸쳐 산화된 영역과 비산화 영역이 균일하게 분포되어 있다. 이러한 특징은 2차원 라만 매핑법으로 확인할 수 있다. 상기 산화된 영역은 산소 원자의 흡착에 의해 SLG의 탄소 원자와 에폭시 그룹을 형성한 영역을 의미하며, 비산화 영역은 산소 원자와 결합되지 않은 그래핀만으로 이루어진 영역을 의미한다.
- [0055] 이하에서 본 발명의 바람직한 실시예를 상세히 설명하기로 한다. 이하의 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되어서는 안 된다. 또한, 이하의 실시예에서는 특정 화합물을 이용하여 예시하였으나, 이들의 균등물을 사용한 경우에 있어서도 동등 유사한 정도의 효과를 발휘할 수 있음은 당업자에게 자명하다.
- [0056] **실시예 1**
- [0057] **1)SLG의 제조**
- [0058] 25 μ m 두께의 구리 호일에 화학증착법을 이용하여 SLG를 성장시켰다. 카본 소스로는 메탄을 이용하였다. 성장 온도와 시간은 각각 1000℃와 35min을 유지하였다. 구리 호일 위의 그래핀에 지지층으로서 PMMA를 코팅시킨 다음, 상기 구리 호일을 암모늄 퍼설페이트 수용액을 이용한 습식 에칭법으로 제거시켰다. 상기 구리 호일을 완전히 에칭시킨 다음, 그래핀/PMMA 샘플을 증류수로 30분간 세척시켰다. 상기 그래핀/PMMA를 SiO₂/Si 기판에 전이시킨 다음, 140℃에서 30분간 건조시켰다. 그리고 상기 PMMA 코팅층을 아세톤에 녹여 제거시켰다.
- [0059] **2)SLGO 제조**
- [0060] 상기 제조된 SLG를 가스 환경 하에서 열산화법에 의해 SLGO를 합성하였다. 열 산화 조건은 아르곤 가스(Grade 5.9, 100 sccm)를 흘려주면서, 650℃까지 관형 퍼니스의 온도를 승온시키면서 수행하였다. 온도가 650℃로 안정화된 다음, 고순도의 에어(Grade 4.9) 7000 sccm을 상기 아르곤 가스와 함께 5Torr 압력을 유지하면서 주입시켰다. 소정의 산화 기간(0~15분까지 5분 간격으로)이 지난 다음, 에어 공급을 멈추고, 상기 퍼니스를 실온(r.t.)까지 냉각시킨 다음, 샘플을 회수하였다.
- [0061] **실험예 1 : 라만 분광법**
- [0062] 라만 분광 측정은 홀로그래픽 격자가 1,200 grooves/mm이고, 레이저 소스는 532 nm 인 마이크로라만 스펙트로미터(UniRAM-111, Uninanotech, Korea)를 이용하여 후산란 배열(back scattering configuration)에서 수행하였다.
- [0063] 개구수 값이 0.52를 가지는 50배 objective를 이용하였다. (spot area = 1.274 μ m²). 레이저로 인한 열손상을 피하기 위하여, 상기 측정은 낮은 레이저 파워인 5.1 mW 하에서 수행하였다. 상기 기기는 각 측정을 하기 전에 calibrated되었고, 기기의 해상도는 약 3 cm⁻¹였다.
- [0064] 라만 매핑은 컴퓨터로 조절된 x-y-트랜스레이션 스테이지(computer controlled x-y translation stage)에 의해 수행되었다. 라만 매핑 이미지는 각 픽셀의 스펙트럼으로부터 얻어진 I_G/I_G ratio의 값을 이용하여 얻었다.
- [0065] 다음 도 3(a)는 상기 실시예에 따라 제조된 SLG와 SLGO의 라만 스펙트럼을 나타낸 것이다.
- [0066] 이를 참조하면, 샤프하고 강한 2D 밴드 피크가 2672 cm⁻¹에서, G 밴드가 1584 cm⁻¹(그래핀, 블랙 라인)에서 관찰

되었으며, 이로부터 SiO₂/Si 위에 그래핀 단층이 형성되었음을 확인하였다. 또한, D 밴드가 존재하지 않는 것으로부터 본 발명의 SLG는 결함(defects)이 없는 상태임을 확인하였다.

[0067] 또한, SLGO 샘플(그래핀 옥사이드, 레드 라인)에서 얻어진 스펙트럼은 1346 cm⁻¹ 근처에서 D 밴드를 확인할 수 있는데, 이는 SLG에서의 무질서(disorder)로 인한 것으로 보여진다.

[0068] 또한, G 밴드가 1584 cm⁻¹에서 1609cm⁻¹로 피크 위치가 이동하는 것(여기에서는 G' 밴드라 함)과, 2D 밴드가 2672cm⁻¹에서 2694cm⁻¹로 피크 위치가 이동한 것으로부터 본 발명 샘플에서 산소의 주입에 의해 p-타입 도핑이 효과적으로 일어났음을 확인할 수 있다. SLGO 샘플에서 D 밴드의 강도가 더 작은 것은 다른 문헌들에서 보고된 방법들과 비교했을 때 화학적 도핑으로 인해 생긴 무질서(disorder)가 더 작기 때문인 것으로 보여진다. 그래핀 샘플과 비교했을 때 I2'/IG ratio의 감소되는 것도 SLGO의 형성을 뒷받침하는 결과이다.

[0069] 또한, SLG와 SLGO 샘플의 2-D 라만 매핑 사진을 다음 도 3(b)에 나타내었다. 이를 참조하면, 매핑 데이터에서 상이한 칼라를 나타내는 것은 G'/G의 강도비의 변화를 나타낸다. SLG의 2-D 매핑에서 블루 칼라는 G 밴드(비산화된 그래핀)만이 존재함을 나타낸다. 또한, SLGO 샘플의 2-D 매핑에서 다양한 칼라(옐로우, 그린, 및 레드)는 SLG 표면의 산소 흡착원자가 상이한 적용범위에 따른 G'/G의 상이한 강도 비율에 따라 나타난 것이다. 이러한 다양한 색상이 균일하게 분포되어 있는 결과로부터, 산소 흡착원자가 균일하게 분포되어 있음을 유추할 수 있다.

[0070] 다음 도 4는 상기 실시예에 따라 제조된 상이한 산화시간(0~15분)을 가지는 SLGs의 2-D 라만 매핑 이미지((intensity ratio of G'./G)를 나타낸 것이다. 그래핀 리치 영역(graphene rich region)은 어두운 블루로 나타났고, 그래핀 옥사이드 리치 영역(graphene oxide rich region)은 레드로 나타났다.

[0071] 이를 참조하면, 산화되지 않은 SLG의 매핑 데이터는 완전히 어두운 블루를 나타내는 것을 알 수 있고, 이는 순수한 그래핀만 존재하는 것을 확인할 수 있다. 5분 동안 산화시킨 SLG는 매핑 데이터에서 그린 스팟이 나타나는 것을 확인하였다. 산화 시간이 증가함에 따라, 매핑 칼라는 진한 블루에서 옐로우를 거쳐 레드로 변하는 것을 알 수 있는데, 이는 G'/G ratio (즉, 산소 함량)가 증가하기 때문이다.

[0072] 다음 도 5는 상기 2-D 라만 매핑데이터의 결과에서 블루, 옐로우, 레드 칼라 파레트의 라만 스펙트럼을 나타낸 것이다. 이를 참조하면, 칼라 파레트의 라만 스펙트럼은 SLG의 기저면에서 산소 흡착원자의 적용범위(coverage)에 따라 G (1582 ± 2cm⁻¹) 와 G' (1606 ± 3cm⁻¹) 밴드가 변화되는 것을 알 수 있다.

[0073] SLG 샘플(블루 라인)에서 얻어진 라만 스펙트럼은 원래의 G 밴드만 나타나는 것을 알 수 있는데, 이는 산소 흡착원자의 적용범위가 제로(0)인 것으로, 완전 비산화된 영역임을 의미한다. 또한, SLGO 샘플(옐로우 라인)의 스팟으로부터 모아진 라만 스펙트럼은 G와 G' 밴드 모두를 관찰할 수 있으며, 이로부터 부분적으로 산화되었음을 확인할 수 있다. 또한, 15분간 산화된 다른 SLG의 라만 스펙트럼(레드 라인)에서는 G' 밴드만이 관찰되는 것으로, 산소 흡착원자가 최대 적용범위를 가짐을 확인하였다.

[0074] 이러한 결과로부터, G와 G' 밴드의 강도는 산소 흡착원자의 적용범위(coverage)에 직접적으로 영향을 받음을 알 수 있다. G 밴드의 근원(origin)과 변형은 그래핀에서 도핑과 변화때문인 것으로 보고되고 있다. 그러나, 몇몇 연구들에서는 SLGO에서 G 밴드의 변화는 산소 적용범위의 작용으로 보고하고 있다. 본 발명에서 G' 밴드의 존재는 산소 흡착원자(p-type doping)를 포함하는 것과 관련되며, 스펙트럼의 변형은 SLG에서 흡착원자에 의한 것으로 보여진다.

[0075] 실험예 2 : X-선 광전자 분광법

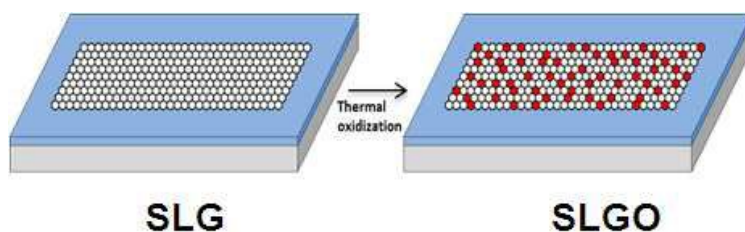
[0076] 화학 종과 그 함량비를 확인하기 위하여 ARXPS(angle resolved XPS system, Theta Probe ARXPS, Thermo Fisher Scientific Co, USA))를 이용하여 측정하였다. 분석은 200eV의 에너지를 통과시키면서 수행하였으며, 분석 스팟 영역의 직경은 400μm였다. 측정하는 동안, 분석 챔버의 기본 압력은 1 × 10⁻⁹ mbar 이하로 유지하였다. 샘플에서 C-C와 C-O 분율은 각 피크의 영역에서 얻어진 것과 원자 민감 인자(atomic sensitivity factors)로부터

계산하였다.

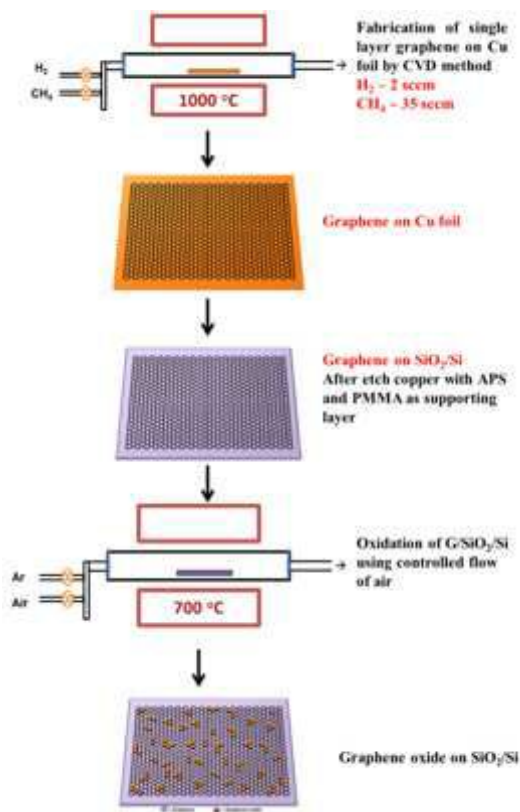
- [0077] 다음 도 6은 산화 시간에 따른 SLGO 샘플의 C 1s 레벨의 XPS 스펙트럼을 나타낸 것이다. 이를 참조하면, 주요 성분들을 나타내는 C 1s 코어 레벨 스펙트럼들이 복잡하게 얹혀있는 것을 알 수 있다. 이들 피크들은 C-C (블루 피크, 284.5 eV), C-O (레드 피크, 285.5 eV), 및 C-OH/C-OOH (시안/마젠타 피크, 286.3/288.8 eV)이다. 또한, 주요 성분으로서 에폭시기를 가지는 SLGO 샘플의 화학 조성을 확인할 수 있었다.
- [0078] 또한, SLGO 샘플에서 각 화학 성분별 분율을 산화 시간에 따라 조사하였으며, 그 결과는 다음 도 7에 나타내었다. 이를 참조하면, 산화 시간이 0분에서 15분으로 증가함에 따라 C-C 분율은 77.1에서 55.5%로 감소한 반면, C-O 분율은 10.3에서 18.1%로 증가하였다. C-C 와 C-O 분율의 변화는 G0로부터 G' 밴드가 기원한다는 것을 보여주는 결정적인 증거이며, 이는 G'/G 강도 비율은 산소 흡착원자의 적용범위에 달려있음을 알 수 있다.
- [0080] SLGO에서 라만 밴드는 상이한 C/O 비율과 관계있다는 것을 규명하기 위하여, 산소 중의 존재 및 산화 시간에 따른 C/O 비율의 변화를 X-선 광전자 분광학(XPS)를 이용하여 분석하였다.(도 8 참조) SLGO의 XPS 평가를 통해, 불순물 없이 탄소(284eV), 산소(532eV) 및 실리콘 피크만 관찰되는 것으로 확인되었다.(도 8(a)) 또한, 본 발명에서 제조시 Ar과 에어 가스의 혼합 가스하에서 제조되더라도, 400eV 근처의 피크가 관찰되지 않는 것으로부터 질소 도핑은 이루어지지 않은 것을 확인할 수 있다.
- [0081] 또한, SLGO 샘플에서 C 1s 코어 레벨 스펙트럼을 나타낸 다음 도 8(b)를 참조하면, C-C(블루 피크, 284.5 eV), C-O(레드 피크, 285.5 eV), 및 C-OH/C-OOH (시안 및 마젠타 피크, 286.3 및 288. 8 eV)이 확인되었다. 또한, 소량의 C=O 관련 피크(예를 들어, C=O (그린 피크, 287.5 eV)와 C=O-OH (오렌지 피크, 290.4 eV))도 확인되었다.
- [0082] 결과적으로, 본 발명에서는 SLG의 열산화법을 이용하여 대면적의 SLGO를 합성할 수 있었으며, 상기 SLGO는 산소 흡착원자의 적용범위를 잘 조절할 수 있고, 그 적용범위가 고르게 분포되어 있음을 확인하였다. 산소 흡착원자의 적용범위는 라만 모드의 G와 G'을 이용하여 분석하였으며, G/G' 모드의 강도비는 C/O 비와 직접적으로 관련되어 있음을 확인하였다.

도면

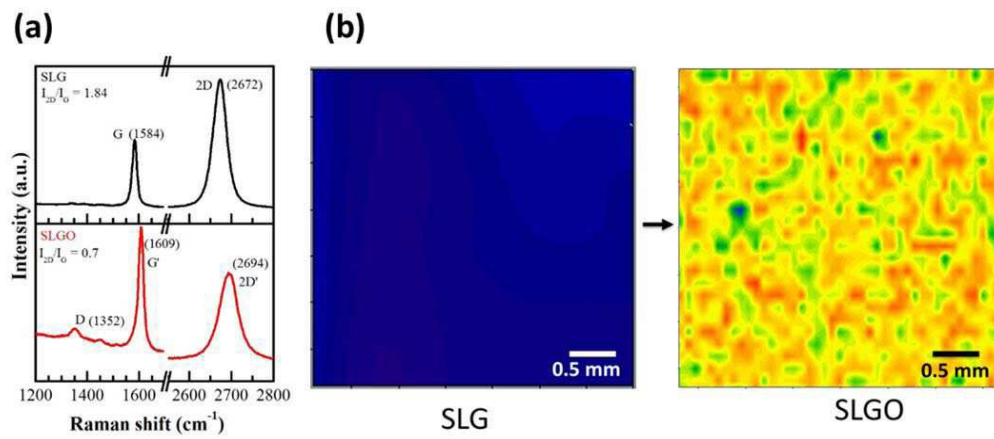
도면1



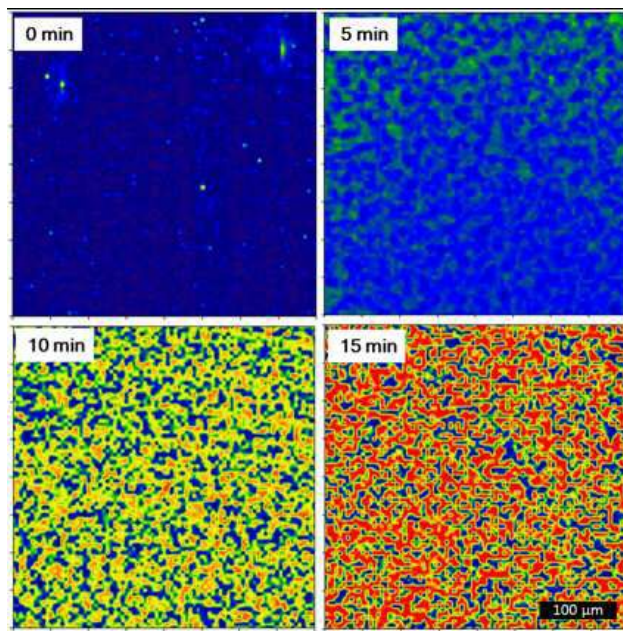
도면2



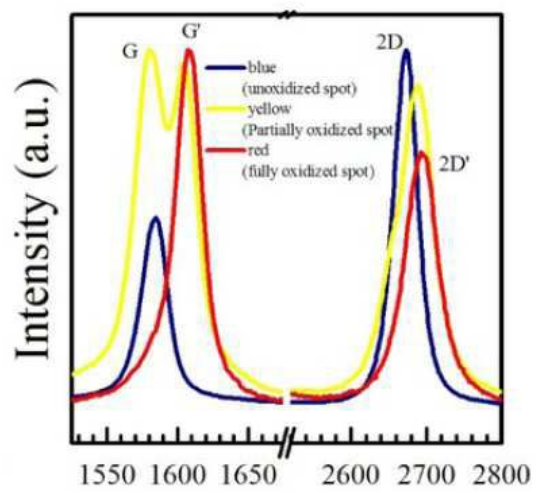
도면3



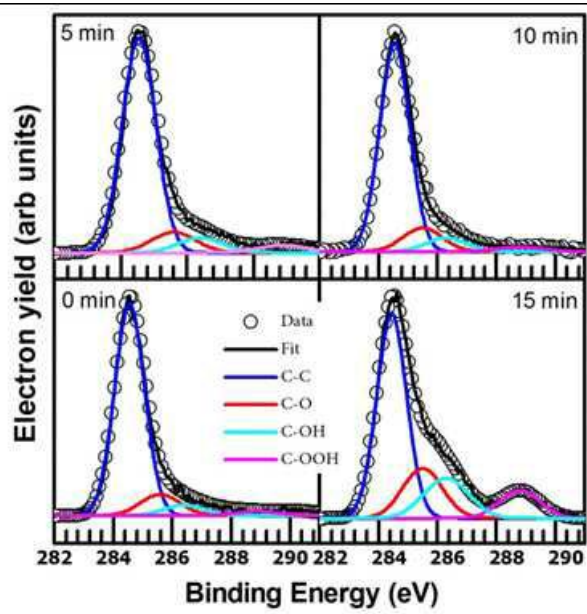
도면4



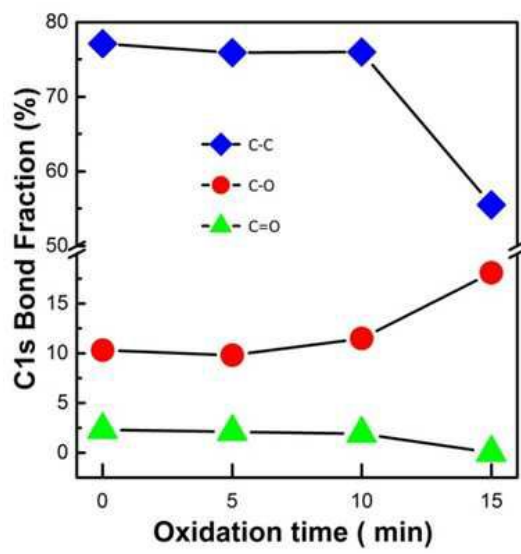
도면5



도면6



도면7



도면8

