



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0105063
(43) 공개일자 2013년09월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C01B 31/02 (2006.01) *B01J 19/12* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2012-0027180

(22) 출원일자 2012년03월16일

심사청구일자 2012년03월16일

기술이전 희망 : 기술양도

(71) 출원인

울산대학교 산학협력단

울산 남구 무거2동 산29

(72) 발명자

한성홍

울산광역시 남구 무거동 832-2 현대아파트 101동 1801호

김순옥

울산광역시 남구 무거동 울산대학교 8호관 323호

느구엔 트리 코아

울산광역시 남구 무거동 울산대학교 8호관 323호

(74) 대리인

김종선

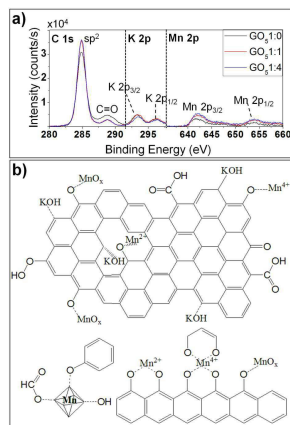
전체 청구항 수 : 총 21 항

(54) 발명의 명칭 그래핀 옥사이드 박막의 제조방법 및 그래핀 옥사이드 박막

(57) 요약

본 발명은 RF 마그네트론(Radio Frequency Magnetron) 스퍼터링법을 이용한 그래핀 옥사이드 박막의 제조방법 및 그래핀 옥사이드 박막에 관한 것으로, RF 마그네트론 스퍼터링법을 이용하여 산화된 그래파이트 타겟을 스퍼터링하여 직접 그래핀 옥사이드 박막을 제조함으로써 인체에 유해하지 않고 간단한 공정과 손쉬운 조작으로 품질이 우수한 박막을 제조할 수 있을 뿐만 아니라, 상대적으로 비용 및 장치가 적게 들어 경제적이다. 특히 증착 시간 조절을 통해 박막의 두께를 자유롭게 조절할 수 있다.

대표도 - 도2



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1345154473
부처명	교육과학기술부
연구사업명	일반연구자지원
연구과제명	태양전지용 고효율 기능성 다층 반사방지막
주관기관	울산대학교 산학협력단
연구기간	2011.05.01 ~ 2012.04.30

특허청구의 범위

청구항 1

산화된 그래파이트 타겟을 제조하는 단계; 및

상기 산화된 그래파이트 타겟을 아르곤/산소 혼합기체 분위기에서 RF 마그네트론(Radio Frequency Magnetron) 스퍼터링하여 기판 상에 그래핀 옥사이드 박막을 증착하는 단계;

를 포함하는, 그래핀 옥사이드 박막의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 산화된 그래파이트 타겟은 그래파이트에 산화제를 처리한 후 마이크로파를 조사하여 얻은 박리된 그래파이트의 적층체를 밀봉하여 제조되는 것을 특징으로 하는, 그래핀 옥사이드 박막의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 산화된 그래파이트 타겟은 탄소원자(C) 함량이 87~89 at%이고, 산소원자(O) 함량이 11~13 at%이며, 불순물 함량이 0~3 at% 인 것을 특징으로 하는, 그래핀 옥사이드 박막의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 아르곤 : 산소의 혼합기체는 분압비가 1 : 0.1 ~ 4 인 것을 특징으로 하는, 그래핀 옥사이드 박막의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 스퍼터링이 일어나는 챔버내 압력은 10 mTorr로 유지하는 것을 특징으로 하는, 그래핀 옥사이드 박막의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 기판의 회전속도는 5 rpm 인 것을 특징으로 하는, 그래핀 옥사이드 박막의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 기판은 실리콘 웨이퍼인 것을 특징으로 하는, 그래핀 옥사이드 박막의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 기판 온도는 22 ~ 27℃로 유지하는 것을 특징으로 하는, 그래핀 옥사이드 박막의 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 그래핀 옥사이드 박막의 두께는 증착 시간, 기판 회전속도, 및 기판 온도 중에서 선택된 파라미터를 조절함으로써 조절가능한 것을 특징으로 하는, 그래핀 옥사이드 박막의 제조방법.

청구항 10

제1항에 있어서,

아르곤 대 산소가스를 1: 1의 분압비로 투입한 경우, 그래핀 옥사이드 박막의 단일층의 두께는 0.9 ~ 1 nm인 것을 특징으로 하는, 그래핀 옥사이드 박막의 제조방법.

청구항 11

제10항에 있어서,

그래핀 옥사이드 박막의 평균 성장속도는 단위시간당 7 ~ 9개 층인 것을 특징으로 하는, 그래핀 옥사이드 박막의 제조방법.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 따른 방법으로 제조된 그래핀 옥사이드 박막.

청구항 13

제12항에 있어서,

XPS 스펙트럼 상에서 탄소의 sp^2 결합 피크 대비 sp^3 결합 피크 비율이 15% 미만인 것을 특징으로 하는, 그래핀 옥사이드 박막.

청구항 14

제12항에 있어서,

다수 개의 층들로 구성되고, MnO_x 가 인접한 그래핀 옥사이드 박막의 층들 사이를 연결한 것을 특징으로 하는, 그래핀 옥사이드 박막.

청구항 15

제14항에 있어서,

단일층의 두께가 0.9 ~ 1 nm 인 것을 특징으로 하는, 그래핀 옥사이드 박막.

청구항 16

제12항에 있어서,

로만 스펙트럼에서 1358 cm^{-1} 에서의 D 밴드, 1574 cm^{-1} 에서의 G 밴드, 및 2703 cm^{-1} 에서의 2D 밴드를 나타내는 것을 특징으로 하는, 그래핀 옥사이드 박막.

청구항 17

제16항에 있어서,

로만 스펙트럼에서 D 밴드와 G 밴드의 강도의 비(ID/IG)가 0.3 ~ 0.4 인 것을 특징으로 하는, 그래핀 옥사이드 박막.

청구항 18

산화된 그래파이트 타겟을 제조하는 단계;

상기 산화된 그래파이트 타겟을 아르곤/산소 혼합기체 분위기에서 RF 마그네트론 스퍼터링하여 기판 상에 그래핀 옥사이드 박막을 증착하는 단계; 및

상기 그래핀 옥사이드 박막을 환원하는 단계;

를 포함하는, 환원된 그래핀 옥사이드의 제조방법.

청구항 19

제18항에 있어서,

상기 그래핀 옥사이드 박막을 열처리하여 환원하는 것을 특징으로 하는, 환원된 그래핀 옥사이드의 제조방법.

청구항 20

제18항에 있어서,

상기 그래핀 옥사이드 박막에 환원제를 처리하여 환원하는 것을 특징으로 하는, 환원된 그래핀 옥사이드의 제조방법.

청구항 21

제18항 내지 제20항 중 어느 한 항의 방법으로 제조된, 환원된 그래핀 옥사이드.

명세서

기술분야

본 발명은 그래핀 옥사이드 박막의 제조방법에 대한 것으로, 더욱 구체적으로는 RF 마그네트론 스퍼터링법을 이용한 그래핀 옥사이드 박막의 제조 방법 및 상기 방법으로 제조된 그래핀 옥사이드 박막, 상기 방법을 이용한

[0001]

환원된 그래핀 옥사이드 박막의 제조방법 및 이에 의해 제조된 환원된 그래핀 옥사이드 박막에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 그래핀은 sp^2 탄소원자들이 벌집 격자를 이룬 형태의 2차원 나노시트 단일층으로서, 2004년에 실험적으로 처음 발견된 이래로 체적 대비 표면적이 매우 크고 우수한 전자전도 특성을 나타내는 등 획기적인 신소재로 각광받기 시작하였다. 그래핀은 비표면적(이론치 $2,600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), 전자전도도(양자역학적 관점에서의 전형치 $8 \times 10^5 \text{ S cm}^{-1}$) 및 기계적 성질이 우수하다고 밝혀지고 있다. 그러나 그래핀은 흔히 단일층이 아니라 다층으로 형성된 구조 또는 무질서화된 형태로서의 흑연 구조체를 의미하기도 한다. 예를 들어 현재 대표적으로 그래핀의 가역적 리튬 저장성을 보고한 논문에서는 개별 단일원자 그래핀 층이 10~20개 적층된 것에 해당하는 두께 3~7 nm의 나노시트에 대한 결과를 논의하고 있다.
- [0003] 그래핀 시트를 대면적으로, 경제적이고 재현성 있게 제조할 수 있는 방법은 현재까지 개발되지 않았다. 최근에는 화학적 방법을 이용하여 그래핀을 제조하려는 시도가 일고 있다.
- [0004] Yoo 등은 흑연 결정으로부터 그래핀 나노시트를 박리(exfoliation)시켜 개별 원자층 그래핀 나노시트를 얻고 재배열 과정(reassembling process)을 거쳐 층상 그래핀 나노시트를 얻었다(비특허문헌 1).
- [0005] Li 등은 저가의 흑연으로부터 화학적 처리를 거쳐 안정한 그래핀 수용액을 제조하고, 이를 진공여과하여 고강도 고전기전도성을 갖는 그래핀 종이(graphene paper)를 제조하였다 (비특허문헌 2).
- [0006] Wang 등은 천연흑연 분말로부터 개량된 Hummers 법으로 그래핀 옥사이드를 제조하고 현탁액 중에서 초음파로 그래핀 옥사이드 나노시트를 박리시킨 후 히드라진 수화물(hydrazine hydrate) 환원제로 환원시키고 500℃에서 열처리 과정을 거쳐 그래핀 나노시트를 얻었다. 이 그래핀 나노시트는 구부구불한 측면, 즉 고해상 이미지로는 주름진 선단면(corrugated edge planes)을 갖는 꽃잎 형상의 나노구조를 가진다(비특허문헌 3).
- [0007] 또한 Guo 등은 인조흑연으로부터 흑연산화물 현탁액을 통해 1050℃ 열처리와 초음파 분산을 통해 얻은 그래핀 나노시트가 훨씬 작은 9.1 nm 정도의 결정 크기를 가진다고 보고하였다(비특허문헌 4).
- [0008] 그리고 Pan 등은 히드라진 환원제의 사용, 열처리 온도의 변화 및 전자선 조사 등의 방법을 사용하여 약간씩 다른 결정구조를 갖는 그래핀 나노시트들을 제조하였다(비특허문헌 5).
- [0009] 이와 같이 화학적 방법을 통한 그래핀 옥사이드 및 그래핀의 제조방법은 제어에 어려움이 있고, 그래핀의 형태와 전기적 성질을 제대로 재현하지 못하는 단점을 가지고 있다.

선행기술문헌

비특허문헌

- [0010] (비특허문헌 0001) 비특허문헌 1: Yoo, E., Kim, J., Hosono, E., Zhou, H., Kudo, T. and Honma, I., "Large Reversible Li Storage of Graphene Nanosheet Families for Use in Rechargeable Lithium Ion Batteries," Nano Lett., 8, 2277-2282(2008)
- (비특허문헌 0002) 비특허문헌 2: Li, D., Müller, M. B., Gilje, S., Kaner, R. B. and Wallace, G. G., Processable Aqueous Dispersions of Graphene Nanosheets, "Nature Nanotech.", 3, 101-105(2008)
- (비특허문헌 0003) 비특허문헌 3: Wang, G., Shen, X., Yao, J. and Park, J., "Graphene Nanosheets for Enhanced Lithium Storage in Lithium Ion Batteries," Carbon, 47, 2049-2053(2009)
- (비특허문헌 0004) 비특허문헌 4: Guo, P., Song, H. and Chen, X., "Electrochemical Performance of Graphene Nanosheets as Anode Material for Lithium-ion Batteries," Electrochem. Commun., 11, 1320-1324(2009)
- (비특허문헌 0005) 비특허문헌 5: Pan, D., Wang, S., Zhao, B., Wu, M., Zhang, H., Wang, Y. and Jiao, Z., "Li Storage Properties of Disordered Graphene Nanosheets," Chem. Mater., 21, 3136-3142(2009)

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0011] 본 발명은 그래핀 옥사이드 박막을 경제적이고 용이한 방법으로 제조할 수 있고, 박막의 두께 조절이 가능하며 제조된 박막의 편평성이 우수한 그래핀 옥사이드 박막의 제조방법 및 그에 따라 제조된 그래핀 옥사이드 박막을 제공하고자 한다.
- [0012] 또한, 본 발명은 그래핀 박막을 경제적이고 용이한 방법으로 제조할 수 있고, 결정성, 편평성, 및 균일도가 우수한 그래핀의 제조방법 및 그에 따라 제조된 그래핀을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

- [0013] 본 발명의 일 측면은 물리적 진공증착 방법의 일종인 RF 마그네트론(Radio Frequency Magnetron) 스퍼터링법을 이용하여 산화된 그래파이트 타겟을 스퍼터링하여 직접 그래핀 옥사이드 박막을 제조하는 방법을 제공한다.
- [0014] 일 예에 따른 본 발명의 그래핀 옥사이드 박막의 제조방법은 하기 단계들을 포함한다.
- [0015] 1) 산화된 그래파이트 타겟을 제조하는 단계; 및
- [0016] 2) 상기 산화된 그래파이트 타겟을 아르곤/산소 혼합기체 분위기에서 RF 마그네트론(Radio Frequency Magnetron) 스퍼터링하여 기판 상에 그래핀 옥사이드 박막을 증착하는 단계;
- [0017] 본 발명의 산화된 그래파이트 타겟은 예를 들어, 그래파이트에 산화제를 처리하여 산화시킨 후 마이크로파를 조사하여 얻은 박리된 그래파이트의 적층체를 밀봉하여 제조할 수 있다. 상기 제조된 산화된 그래파이트 타겟은 탄소원자(C) 함량이 87~89 at%, 산소원자(O) 함량이 11~13 at%, 불순물 함량이 0~3 at%일 수 있다.
- [0018] 본 발명의 RF 마그네트론 스퍼터링은 아르곤/산소 혼합기체 분위기에서 수행되며, 구체적으로 아르곤 : 산소 가스의 분압비는 1 : 0.1 내지 4인 것이 바람직하다.
- [0019] 상기 스퍼터링이 일어나는 챔버내 압력은 10 (mTorr)로 유지하고, 기판의 회전속도는 5 rpm으로 할 수 있다. 또한 스퍼터링 동안 기판 온도는 대체로 상온이며, 그 값의 변화가 유동적일 수 있어서 22~27℃ 정도로 유지하는 것이 바람직하며 바이어스 전압은 가하지 않는다. 기판의 온도가 이 보다 높거나 낮으면 반응에 영향을 미칠 수 있어서 바람직하지 않다.
- [0020] 상기 그래핀 옥사이드 박막은 예를 들어 실리콘 웨이퍼 상에 증착될 수 있으며, 이에 한정되지 않고 다양한 공지의 기판 상에 증착될 수 있다.
- [0021] 본 발명에 따른 제조방법에 따르면 그래핀 옥사이드 박막의 두께를 용이하게 제어할 수 있다. 구체적으로 증착 시간, 기판 회전속도, 기판 온도 등과 같은 파라미터를 조절함으로써 조절가능하다.
- [0022] 구체예에서, 아르곤 대 산소가스를 1: 1의 분압비로 투입한 경우, 그래핀 옥사이드 단일층의 두께는 약 0.9 내지 1 nm일 수 있고, 이 때 그래핀 옥사이드 박막의 평균성장속도(growth rate)는 단위시간당 7~9개 층(layer)일 수 있으며 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0023] 본 발명의 또 다른 측면은, 상기한 방법으로 제조된 그래핀 옥사이드 박막을 제공한다.
- [0024] 본 발명의 일 예에 따른 그래핀 옥사이드 박막은 XPS 스펙트럼 상에서 탄소의 sp^2 결합 피크 대비 sp^3 결합 피크 비율이 15% 미만이다.
- [0025] 또한, 본 발명의 그래핀 옥사이드 박막은 다수 개의 그래핀 옥사이드 층들이 적층된 구조로서 MnO_x 가 인접한 그래핀 옥사이드 층들 사이를 연결한 구조일 수 있다.
- [0026] 본 발명의 일 실시예에 따른 그래핀 옥사이드 박막은 결정화된 2차원의 그래핀 평면을 갖고 있으며, 라만 스펙트럼에서 1358 cm^{-1} 에서의 D 밴드, 1574 cm^{-1} 에서의 G 밴드, 및 2703 cm^{-1} 에서의 2D 밴드의 3개의 메인 밴드를 나타낸다. 여기서, D 밴드와 G 밴드의 강도의 비(ID/IG)는 0.3~0.4일 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.
- [0027] 본 발명의 또 다른 측면은, 상기한 그래핀 옥사이드 박막의 제조방법을 이용한 환원된 그래핀 옥사이드의 제조방법을 제공한다. 하나의 실시예에서 환원된 그래핀 옥사이드의 제조방법은 하기 단계들을 포함한다.
- [0028] 1) 산화된 그래파이트 타겟을 제조하는 단계;

- [0029] 2) 상기 산화된 그래파이트 타겟을 아르곤/산소 혼합기체 분위기에서 RF 마그네트론 스퍼터링하여 기판 상에 그래핀 옥사이드 박막을 증착하는 단계; 및
- [0030] 3) 상기 그래핀 옥사이드 박막을 환원하는 단계;
- [0031] 즉, 단계1) 내지 2)를 통해 그래핀 옥사이드 박막을 얻은 다음, 이를 환원하여 그래핀을 제조할 수 있다. 상기 환원 방법은 특별히 제한되지 않으며, 예를 들어, 열처리 또는 환원제 처리를 통해 수행될 수 있다.
- [0032] 본 발명은 또한, 상술한 방법으로 제조된 환원된 그래핀 옥사이드 박막을 제공한다. 본 발명에 따른 환원된 그래핀 옥사이드는 편평성, 결정성, 및 균일도가 우수하고, 구부림이 가능한 투명전극이 요구되는 분야에 활용될 수 있다. 예를 들어, 각종 표시소자, 예를 들어 액정 표시소자, 전자 종이 표시소자, 유기발광 표시소자를 포함하여, 전지분야, 예를 들어 태양전지 등에 유용하게 사용할 수 있다.

발명의 효과

- [0033] 본 발명의 그래핀 옥사이드 박막의 제조방법은 RF 스퍼터링법을 이용함으로써 인체에 유해하지 않고 간단한 공정과 손쉬운 조작으로 품질이 우수한 박막을 제조할 수 있을 뿐만 아니라, 상대적으로 비용 및 장치가 적게 들어 경제적이다. 특히 증착시간을 통해 박막의 두께를 자유롭게 조절할 수 있으므로 투과도의 조절이 용이하다는 특징을 갖는다. 또한, 제조된 그래핀 옥사이드 박막은 결정성, 편평도 및 균일도가 우수하다.

도면의 간단한 설명

- [0034] 도 1은 본 발명의 제조에 1에서 제조된 박리된 그래파이트 적층체로 된 그래파이트 타겟의 SEM 이미지이다; (a) 세정 공정 전 C, O, K, 및 Mn의 원자농도는 각각 69.87 %, 25.91 %, 0.87 %, 및 3.35 %임, (b) 세정 공정 후 C의 농도는 88.48 % 이고 O는 11.52 %이며, Mn과 K 원소는 관찰되지 않음.
- 도 2의 (a)는 아르곤-대-산소 가스 비율을 다르게 증착한 3개 샘플에 대한 C 1s, K 2p, Mn 2p의 XPS 스펙트럼이다; Mn 2p 피크의 강도는 산소 분압의 증가에 따라 증가하였음. C 1s 스펙트럼에서 sp^2 결합에 대한 sp^3 결합의 피크비율은 산소가스의 존재시 증가하였음; 도2(b)는 본 발명의 RF 스퍼터링법으로 산화된 그래파이트 타겟으로부터 제조된 그래핀 산화물의 구조에 대한 모식도이다.
- 도 3의 (a)와 (b)는 아르곤과 산소의 분압비를 달리하여 증착된 그래핀 옥사이드의 AFM 이미지이다; (a) 10 mTorr 아르곤(산소 없음): 그래파이트 입자가 나타나지 않았으며 그래핀 옥사이드 시트는 산소 결핍으로 관찰되지 않았음; (b) 5 mTorr 아르곤과 5 mTorr 산소: 그래핀 옥사이드 시트가 명백하게 관찰되었으며 감소된 아르곤 충돌로 그래파이트 입자도 나타났음. (c) $GO_{5:1:1}$ 샘플의 AFM 이미지 (scan size: $1\ \mu m \times 1\ \mu m$)와 프로파일 분석으로, 그래파이트 입자의 입경이 약 200 nm이다.
- 도 4(a)는 $GO_{5:1:1}$ 샘플의 로만 스펙트럼이다; $1358\ cm^{-1}$ 에서 하나의 예리한 D 피크가 관찰되었고, G 밴드는 $1574\ cm^{-1}$ 에서의 G 피크와 $1607\ cm^{-1}$ 에서의 숄더(shoulder)로 구성되며, 2D 피크는 $2703\ cm^{-1}$ 에서 나타남; 4(b)는 샘플 $GO_{5:1:1}$ 의 X선 회절 패턴에서 피크 $2\theta = 9.3^\circ$ 이고, 이로부터 그래핀 옥사이드의 층간 거리는 약 0.95 nm이다.
- 도 5는 증착 시간을 변경하여 조절된 그래핀 옥사이드층의 TEM 이미지이다; (a) 1 h 스퍼터링 후, 필름 두께는 7.1 nm였고, 이는 7 - 8층의 그래핀 옥사이드에 대응함, (b) 3h 스퍼터링 후, 필름 두께는 25.9 nm였고, 이는 27 - 28 층에 대응한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0035] 본 발명에서 사용되는 모든 기술용어는, 달리 정의되지 않는 이상, 하기의 정의를 가지며 본 발명의 관련 분야에서 통상의 당업자가 일반적으로 이해하는 바와 같은 의미에 부합된다. 또한 본 명세서에는 바람직한 방법이나 시료가 기재되나, 이와 유사하거나 동등한 것들도 본 발명의 범주에 포함된다. 본 명세서에 참고문헌으로 기재되는 모든 간행물의 내용은 본 발명에 도입된다.
- [0036] 본 명세서에서 용어 "그래핀 옥사이드(graphene oxide)"는 그래파이트를 산화시켜 산화물을 형성한 것으로서, 일부 산소 관능기를 갖고 있는 화합물들로 이루어진 그래핀 네트워크 형태이다. 히드록실기(C-O-H) 및

에폭시드기 (C-O-C)는 그래핀 네트워크 상에 위치하는 반면, 카르복실기(C(=O)OH) 및 카르보닐기 (C=O)는 엣지에 위치한다 (참고문헌: Zhao, J.; Pei, S.; Ren, W.; Gao, L.; Cheng, H. M. ACS Nano **2010**, 4, 5245-5252.).

[0037] 본 발명에서는 산화된 그래파이트에 대해 RF 스퍼터링을 실시하여 그래핀 옥사이드 박막층을 형성한다. 따라서 그래핀 옥사이드 박막을 형성한 후 이를 환원시키면 시트 형상의 그래핀을 형성하는 것이 가능하다. 따라서, 여기서 사용되는 용어 "환원된 그래핀 옥사이드" 또는 "환원된 그래핀"은 이와 같은 그래핀 옥사이드를 환원시켜 얻어진 환원물을 의미한다.

[0038] 용어 "그래핀"은 복수개의 탄소원자들이 서로 공유결합으로 연결되어 형성된 폴리시클릭 방향족 분자를 의미하며, 상기 공유결합으로 연결된 탄소원자들은 기본 반복단위로서 6원환을 형성하나, 5원환 및/또는 7원환을 더 포함하는 것도 가능하다. 따라서 상기 그래핀은 서로 공유결합된 탄소원자들(통상 sp^2 결합)의 단일층으로서 보이게 된다. 상기 그래핀은 다양한 구조를 가질 수 있으며, 이와 같은 구조는 그래핀 내에 포함될 수 있는 5원환 및/또는 7원환의 함량에 따라 달라질 수 있다. 상기 그래핀은 단일층으로 이루어질 수 있으나, 이들이 여러 개 서로 적층되어 복수층을 형성하는 것도 가능하며, 최대 200 nm까지의 두께를 형성하게 된다. 통상 상기 그래핀의 외주부는 수소원자로 포화된다.

[0039] 상기 '환원된 그래핀 옥사이드'는 상술한 바와 같은 그래핀과 유사한 형태 및 물성을 가지나, 전기적 성질에 있어서는 일부 상이한 성질을 나타내며, 특히 전도도 측면에서 저하된 성질을 나타낸다.

[0040] 용어 "약"이라는 것은 참조 양, 수준, 값, 수, 빈도, 퍼센트, 치수, 크기, 양, 중량 또는 길이에 대해 30, 25, 20, 15, 10, 9, 8, 7, 6, 5, 4, 3, 2 또는 1% 정도로 변하는 양, 수준, 값, 수, 빈도, 퍼센트, 치수, 크기, 양, 중량 또는 길이를 의미한다.

[0041] 본 명세서를 통해, 문맥에서 달리 필요하지 않으면, "포함하다" 및 "포함하는"이란 말은 제시된 단계 또는 구성요소, 또는 단계 또는 구성요소들의 군을 포함하나, 임의의 다른 단계 또는 구성요소, 또는 단계 또는 구성요소들의 군이 배제되지는 않음을 내포하는 것으로 이해하여야 한다.

[0042] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

[0043] 본 발명의 제1 실시예에 따르면, RF 마그네트론 스퍼터링법을 이용하여 그래파이트 타겟을 스퍼터링하여 직접 그래핀 옥사이드 박막을 형성한다.

[0044] 일 구체예에서, 본 발명의 제조방법은 1) 산화된 그래파이트 타겟의 제조 단계, 및 2) 상기 산화된 그래파이트 타겟에 RF 마그네트론 스퍼터링을 하여 그래핀 옥사이드 박막 형성 단계로 이루어질 수 있다.

[0045] 먼저 상기 산화된 그래파이트 타겟은 바람직하게는 박리된 그래파이트 적층체일 수 있다. 이러한 타겟은 공지된 문헌에 개시된 그래파이트의 박리방법을 이용하여 제조될 수 있다. 예를 들어, 그래파이트에 산화제를 처리한 후 마이크로파를 조사하여 박리된 그래파이트의 적층체를 얻고, 이를 밀봉하여 제조될 수 있다(참조문헌: Wei, T.; Fan, Z.; Luo, G.; Zheng, C.; Xie, D., "A rapid and efficient method to prepare exfoliated graphite by microwave irradiation", Carbon **2009**, 47, 337-339).

[0046] 구체적으로, 먼저 그래파이트에 산화제를 처리하여 그 표면에 히드록시기 또는 에폭시기 등의 말단 관능기를 붙여 작은 크기의 그래파이트 산화물을 형성한다. 여기서 그래파이트는 수백 마이크로미터 이하의 작은 크기로 사용하는 것이 바람직하며, 이를 위해 분쇄하여 사용할 수 있다. 상기 산화제는 황산(H_2SO_4) 과망간산칼륨($KMnO_4$), 염산(HCl), 또는 질산(HNO_3) 등이 이용될 수 있고, 바람직하게는 산화제로서 과망간산칼륨과 함께 질산을 인터칼레이션제로 사용하면 더욱 우수한 산화력을 얻을 수 있다.

[0047] 다음으로 마이크로파를 조사하여 박리된 그래파이트 적층체를 얻는다. 이와 같이 얻은 박리된 그래파이트의 적층체는 불순물을 제거하기 위해 세정공정을 더욱 거칠 수 있다. 세정을 거친 그래파이트 타겟의 성분은 탄소원자(C) 함량이 87~89 at%이고, 산소원자(O) 함량이 11~13 at%이며, 불순물 함량이 0~3 at%인 것이 바람직하다. 여기서, 불순물은 K, Mn 등의 원소일 수 있고, 이는 산화제의 구성원소이다. 상기와 같은 함량 범위를 벗어나게 되면 원하는 그래핀 옥사이드 구조를 얻을 수 없고, 불순물 함량이 많아지게 되어도 최종 생성물에 문제가 생길 수 있다.

- [0048] 이와 같이 얻은 박리된 그래파이트 적층체는 스틸 튜브에 밀봉하여 스퍼터링 타겟으로 제조된다.
- [0049] 본 발명에서는 상기 산화된 그래파이트 타겟에 대하여 RF 마그네트론 스퍼터링을 실시한다. 상기 스퍼터링(sputtering)법은 높은 운동에너지지를 지닌 입자를 고체상태나 액체상태의 타겟에 충돌함으로써 운동량을 전달하여 타겟으로부터 증착할 물질을 떼어내고, 떼어낸 물질(원자 또는 이온)을 기판에 증착하는 방법이다. 기판에 증착할 물질을 타겟으로부터 떼어내는 방법으로는 전압차에 의해 가속화된 이온을 이용한다. 즉, 이온을 가속하여 타겟으로부터 증착할 물질을 떼어내고 기판에 증착하기 위해서는 챔버 내에 이온을 공급할 수 있는 플라즈마 상태가 유지되어야 한다. RF 마그네트론 스퍼터링법은 전원으로서 고주파(radio frequency; RF)를 사용하고, 플라즈마의 밀도를 높이기 위하여 자기장을 이용하는 방법을 말한다.
- [0050] 본 발명에서 RF 마그네트론 스퍼터링은 예를 들어 하기 단계들을 통해 실시된다.
- [0051] i) 산화된 그래파이트 타겟이 구비된 챔버 내로 기판을 넣는 단계;
- [0052] ii) 스퍼터링 가스를 주입하는 단계;
- [0053] iii) 타겟이 부착된 음극에 RF 전원을 인가하여 플라즈마 상태를 만들어 이온들을 타겟에 충돌시켜 스퍼터링하는 단계.
- [0054] 먼저 단계i)에서 타겟이 구비된 챔버 내에 기판을 넣은 후 챔버 내의 불순물 가스를 제거하고 거의 진공상태(약 $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-6}$ Torr)로 만들기 위해 배기한다. 상기 기판은 특별히 제한되지 않으며, 예를 들어 사파이어, 실리콘(Si), Ge, GaAs, SiC, GaN, 유리 등이 이용될 수 있다. 또한, 필요에 따라 결정성을 높이기 위해 버퍼층이 형성된 기판을 이용할 수도 있다. 경우에 따라 기판을 목적온도로 예열하는 단계를 거칠 수도 있으나, 본 발명의 일 실시에서 바람직하게는 기판을 22 ~ 27°C, 더욱 바람직하게는 실온으로 유지하여 사용하였다.
- [0055] 다음으로 단계ii)에서 스퍼터링 가스를 챔버내로 유입하는 바, 바람직하게는 일정 분압비의 아르곤과 산소의 혼합 가스를 주입한다. 상기 아르곤 : 산소 가스의 분압비는 1 : 0.1 내지 4로 하는 것이 바람직하다. 상기 아르곤 가스 분압이 증가하면 그래파이트의 sp^2 결합을 보강함으로써 결정성을 높일 수 있는 반면, 산소 가스는 그래핀 옥사이드 시트의 엣지에서 sp^3 결합을 감소시키고, 인접 GO 층들을 연결함으로써 sp^2 결합을 강화한다. 즉, 일정량의 산소 유입이 있어야 결정형의 그래파이트를 얻을 수 있으나 산소 분압이 일정량을 초과하면 오히려 결정성이 저하될 수 있다. 따라서, 상기 아르곤:산소의 혼합기체의 분압비는 상기한 범위 이내가 바람직하다.
- [0056] 다음으로 단계iii)에서 RF 전원을 이용하여 고주파 영역의 전기적 에너지를 인가하여 아르곤(Ar)과 산소(O_2)의 혼합 가스를 이온화시켜 플라즈마 상태로 만든다. 본 발명의 실시에서는 바이어스 전압은 가하지 않았다. 이온화된 이온들은 타겟에 충돌하여 스퍼터링된 타겟 물질이 기판 위에 연속적으로 증착되게 된다. 스퍼터링이 일어나는 챔버내 압력은 10 (mTorr)로 유지하는 것이 바람직하다. 또한, 기판의 5 rpm로 하거나, 회전하지 않을 수도 있다.
- [0057] 상기 그래핀 옥사이드 박막의 평균 성장속도(growth rate)는 7~9 layer/hr 이고, 다른 측면에서 단위 시간당 6.7 ~ 8.6 nm 두께로 성장시킬 수 있다. 상기 성장속도는 증착 시간, 샘플 회전속도, 기판 온도, RF 파워, 기판과 타겟 사이의 거리 등의 파라미터를 이용하여 적절하게 조절할 수 있다.
- [0058] 본 발명의 일 실시에서는 다른 파라미터 값은 고정시키고 증착시간을 조절함으로써 박막의 두께를 조절하였는바, 아르곤 대 산소가스를 1: 1의 분압비로 투입한 경우, 증착된 그래핀 옥사이드 단일층의 두께는 약 0.9 내지 1 nm이다. 이 때, 그래핀 옥사이드 박막의 성장속도는 단위시간당 7~9개 층이었다.
- [0059] 상기 그래핀 옥사이드 박막의 두께는 바람직하게는 0.1 내지 200nm의 범위 내에서 조절이 가능하며, 두께가 200nm를 초과하는 경우 투명성이 저하되어 광효율이 불량해질 수 있으며, 두께가 0.1nm 미만인 경우, 면저항이 너무 낮아 지거나 박막이 불균일해질 수 있어서 바람직하지 않다.
- [0060] 본 발명의 제2 실시예에 따르면, 상기한 방법으로 제조된 그래핀 옥사이드를 제공한다.
- [0061] 본 발명의 일 예에 따라 아르곤 대 산소가스를 1: 1의 분압비로 유입한 경우 제조된 그래핀 옥사이드 박막은, XPS 스펙트럼 상에서 탄소의 sp^2 결합 피크 대비 sp^3 결합 피크 비율은 15% 미만일 수 있다. 또한, 라만 스펙트럼에서 1358 cm^{-1} 에서의 D 밴드, 1574 cm^{-1} 에서의 G 밴드, 및 2703 cm^{-1} 에서의 2D 밴드를 포함하는 3개의 메인

밴드를 나타낸다. 상기 D 밴드와 G 밴드의 강도의 비 (ID/IG)는 바람직하게는 0.3 ~ 0.4 일 수 있다. 여기에서 ID/IG는 그래핀 결정의 무질서도를 표시하는데, 표면결함이 많을수록, sp^2 도메인이 적을수록 그 값이 커진다.

[0062] 또한 구조적인 측면에서, 본 발명의 그래핀 옥사이드 박막은 불순물로 포함된 MnO_x 가 인접한 그래핀 옥사이드 층들 사이를 연결한 구조이다. MnO_x 는 그래핀 평면 상 산소 원자에 결합되는바, 이는 산소가스의 도입에 따라 Mn^{2+} 와 Mn^{4+} 이 그래핀 엣지에서 산소 원자에 결합되고, 이에 따라 그래핀 옥사이드 층들을 서로 연결하는 것이다.

[0063] 본 발명에 따라 제조된 그래핀 옥사이드 박막은 바람직하게는 다수 개의 그래핀 옥사이드 시트가 적층된 적층체 일 수 있다. 이 때, 단일 그래핀 옥사이드 시트의 두께는 0.9 ~ 1.0 nm 일 수 있다.

[0064] 본 발명의 제3 실시예는 제1 실시예에 따른 그래핀 옥사이드 박막의 제조방법을 이용하여 환원된 그래핀 옥사이드를 제조한다. 일 구체예에 따르면 하기 단계들을 포함한다.

[0065] 1) 산화된 그래파이트 타겟을 제조하는 단계,

[0066] 2) 상기 산화된 그래파이트 타겟을 아르곤/산소 혼합기체 분위기에서 RF 스퍼터링하여 기판 상에 그래핀 옥사이드 박막을 증착하는 단계, 및

[0067] 3) 상기 그래핀 옥사이드 박막을 환원하는 단계.

[0068] 여기서, 상기 산화된 그래파이트 타겟의 제조 및 그래핀 옥사이드 박막의 증착 단계는 제1 실시예에서 상술한 바와 같다.

[0069] 상기 환원방법은 특별히 제한되지 않으며, 진공 또는 불활성 분위기에서 가열하여 산소함유기를 이탈시켜 환원시키거나, 환원제를 사용해서 환원시키거나, 자외선이나 전자선 광을 조사하여 환원시키는 방법을 이용할 수 있다. 상기 가열에 의해 환원시 열처리 온도는 1100 ~ 1200℃일 수 있다. 환원제를 이용하는 경우 환원제는 예를 들어 히드라진 하이드레이트, $SOCl_2$, $NaBH_4$ 등이 이용될 수 있으며, 이에 한정되지 않는다.

[0070] 본 발명에 따르면 간단하고 쉬운 공정으로 편평성과 균일성이 뛰어난대면적의 그래핀 옥사이드를 얻을 수 있어 이것을 이용해 그래핀 박막을 제조하는 데에 이용될 수 있다.

[0071] 본 발명의 제4 실시예는 상기 제3 실시예의 방법으로 제조된 환원된 그래핀 옥사이드(Reduced Graphene Oxide, RGO)를 제공한다.

[0072] 상기 환원된 그래핀 옥사이드 박막은 다양한 용도에 활용될 수 있다. 우선 전도성이 우수하고, 막의 균일도가 높아 연료전지의 전극재료로 사용될 수 있다. 태양전지 등에서는 기판 상에 전극이 사용되며, 빛이 투과해야 하는 특성상 투명 전극이 요구되고 있다. 이러한 투명전극으로서 상기 환원된 그래핀 옥사이드 박막을 사용하는 경우, 우수한 전도성을 나타냄은 물론, 쉽게 구부러지는 특성을 가지므로 가요성 투명전극도 쉽게 제조할 수 있다. 또한, 각종 표시소자 등의 패널 전도성 박막으로서 활용하는 경우, 소량으로도 목적하는 전도성을 나타낼 수 있고, 빛의 투과량을 개선하는 것이 가능해진다. 그 밖에도 촉매용 지지체, 복합재료용 충전제, 수소저장체 또는 수소를 선택적으로 투과시키는 멤브레인으로 활용이 가능하며, 상기 그래핀 박막을 튜브 형상으로 제조할 경우 광섬유로도 활용이 가능하다.

[0073] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 추가적으로 설명하고자 한다. 이들 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0074] [제조예 1] 산화된 그래파이트 타겟의 제조방법

[0075] 실온에서 2 g의 그래파이트 플레이크(flake)와 0.4 g의 과망간산 칼륨 ($KMnO_4$)을 2 mL의 68 % 질산(HNO_3)에 첨가하고 5분간 교반하였다. 혼합물을 마이크로파 오븐에서 700 W로 1 분간 처리하였다. $KMnO_4$ 은 산화제로 사용

되었고, HNO_3 는 인터칼레이션제로 사용되었다. 마이크로파를 조사하는 동안, 그래파이트의 외주면에서 그래파이트 구조를 파괴하는 강력한 산화가 일어난다. 그 결과, C-축의 육방 구조가 크게 확장된다. 박리된 그래파이트 적층체 상에 일부 불순물이 여전히 존재한다. 마이크로 오븐에서 처치 후, 20 g 의 박리된 그래파이트를 1000 mL 의 20 % 황산 (H_2SO_4) 과 100 mL의 30 % 과산화수소(H_2O_2)를 연속하여 세척하여 불순물을 제거하였다. 마지막으로, 박리된 그래파이트를 증류수로 세척하고, 오븐에서 150℃ 로 2 시간 동안 건조하였다.

[0076] 도 1은 세정 전(도 1a)과 후(도 1b)의 박리된 그래파이트 적층체에 대한 SEM 이미지와 EDX(energy-dispersive X-ray spectroscopy) 데이터가 나타나 있다. 세정 전 C, O, K 및 Mn의 원자 농도는 각각 69.87 %, 25.91 %, 0.87 % 및 3.35 % (도 1a의 EDX 참조)였다. 세정으로 인해 K 와 Mn 원자가 제거되었다 (도 1b의 EDX 참조). 세정 후 C 및 O의 원자농도는 각각 88.48 %와 11.52 %였다. 다만, SEM 측정에서 불순물은 농도가 너무 적어서 관찰되지 않았으나, 스펙트럼 분석을 통해 불순물을 확인할 수 있었다. 불순물의 농도는 2 % 정도였다.

[0077] [실시예 1] 그래핀 옥사이드 박막의 제조방법

[0078] 제조예 1에서 얻은 순수 박리된 그래파이트 적층체 16 g을 내경이 50 mm 인 스틸 튜브에 약 4×10^{-7} Pa 로 15 분 동안 밀봉하였다. 상기 그래파이트 타겟을 RF 스퍼터링에 사용하였고, 그 직경은 50 mm 이고 두께는 7 mm였다. 터보 분자펌프에 의한 반응 압력은 9×10^{-7} Torr 보다 낮았다. 순수 아르곤과 산소를 스퍼터링 가스로 사용하였고, 전체 가스압은 10 mTorr로 고정하였다. 스퍼터링 순방향 전력은 80 W였고, 바이어스는 가하지 않았다. 샘플 회전은 5 rpm 으로 셋팅하였고, 기판 온도는 스퍼터링 동안 실온으로 유지하였다. 본 실험에서, 아르곤 대 산소의 분압을 다양하게 하면서 결합 구조(XPS spectra)와 표면 물폴로지(AFM 이미지)를 확인하였다. XPS 와 AFM 연구로부터 확인된 최적 비율에 대해 로만 스펙트럼과 XRD 스펙트럼을 추가적으로 검토하였다. 그래핀 옥사이드층의 수는 스퍼터링 시간을 바꾸어가며 조절하였다 (TEM 이미지). 이하, 그래핀 옥사이드는 'GO'로 약칭하고, 샘플 'GO_xI:J' 라고 표기한 경우 X는 스퍼터링 시간(hour)이고, I:J는 아르곤:산소비율이다.

[0079] [실험예 1] 스퍼터링 가스에 따른 효과

[0080] 도 2a는 다양한 비율의 아르곤과 산소 가스압에 따른 GO 박막의 XPS 스펙트럼을 나타낸다. 도 2a에는 C 1s 와 불순물 (K 2p 및 Mn 2p)의 스펙트럼이 나타났다. 상기 C 1s 스펙트럼 (280 - 292 eV)은 두 개의 원칙적인 피크로 구성된다: 284.8 eV에서의 메인 sp^2 탄소결합은 방향고리에서의 (C-C) 또는 (C=C)인 반면, 288.7 eV 에서의 sp^3 결합은 그래핀의 엣지에 위치하는 카르복실 (C(=O)OH) 또는 카르보닐 (C=O)기를 나타낸다. 세정 후에도 칼륨이 남아 있어서, K 2p 스펙트럼 (292.0 - 298 eV) 에서 296.4 eV는 K 2p_{1/2} 상태, 293.6 eV는 K 2p_{3/2} 상태를 나타낸다. MnO_x 형태의 망간이 존재하며, Mn 2p 스펙트럼(639 - 660 eV)에서 654.1 eV는 Mn 2p_{1/2}, 642.2 eV 는 Mn 2p_{3/2} 이다. 산소 가스가 도입됨에 따라, sp^3 에 대한 sp^2 결합 피크 비율이 15.4% (산소 가스가 없을 때) 에서 8.2% (산소 가스가 있을 때)으로 감소된 반면, Mn 2p 피크의 강도는 증가하였다. O 1s 피크의 강도는 산소 가스의 분압이 증가할수록 증가되는 것으로 나타났다.

[0081] 이상 검토한 바를 토대로 한, GO 구조의 모식도를 도 2b에 나타내었다. 카르복실기(-C(=O)OH)와 카르보닐기(C=O)는 그래핀의 외주부에 위치하고 있고, 수산화 칼륨기는 외주부에 위치한다. MnO_x 는 그래핀 평면상의 산소 원자에 결합되어 있는바, 산소 가스가 스퍼터링 과정에서 유입될 때, Mn²⁺ 와 Mn⁴⁺ 이온이 그래핀 엣지에서 산소 원자에 결합될 것이고, 이에 따라 GO 층을 연결할 것이다.

[0082] 산소 가스의 도입으로, Mn 2p 피크의 강도가 증가하였고, sp^3 에 대한 sp^2 결합 피크 비율이 감소하였다. 따라서, 아르곤 충격(bombardment)은 그래파이트의 sp^2 결합을 보강한다. 산소 가스는 GO 엣지에서 sp^3 결합을 감소시키고 sp^2 결합을 강화하기 위해 인접한 GO 층들을 연결한다.

[0083] 서로 다른 스퍼터링 가스 비율로 증착된 GO 박막의 AFM 이미지가 도 3에 도시되어 있다. 도 3b에 나타난 바와 같이, GO₅1:1 (아르곤 압력 = 산소 압력 = 5 mTorr)인 샘플에서 형성된 GO 박막은 다수의 큰 크기의 그래파이트

입자를 갖고 있다. 이는 스퍼터링 과정에서 그래파이트 sp^2 결합을 촉진하는 아르곤 bombardment 의 감소 때문 일 것이다.

[0084] 반대로, $GO_{5:1:0}$ (아르곤 압력 = 10 mTorr, 산소 없음) 샘플에서는 그래파이트 입자가 나타나지 않았다(도 3a 참조). 도 3c 는 $GO_{5:1:1}$ 샘플의 AFM 이미지 (scan size: $1\ \mu m \times 1\ \mu m$) 와 프로파일 분석을 나타낸다. 그래파이트 입자크기는 약 200 nm이고, GO 박막의 거칠기(roughness) 는 약 0.9 nm였으며, 이는 GO의 한 층 두께에 비 견되는 것이다.

[0085] [실험예 2] 스퍼터링 가스에 따른 효과

[0086] 아르곤 대 산소의 비율 = 1:1에서 대면적 GO 박막을 얻었고, Raman 및 XRD 스펙트럼을 추가적으로 실험하였다.

[0087] GO 박막 ($GO_{3:1:1}$)의 로만 스펙트럼은 도 4a에 나타나 있다. 로만 스펙트럼에 나타난 세 개의 메인 밴드는 $1358\ cm^{-1}$ 에서의 D 밴드, $1574\ cm^{-1}$ 에서의 G band, $2703\ cm^{-1}$ 에서의 2D 밴드이다. 상기 D 밴드는 무질서한 GO의 외 주면에서 단글링 본드(dangling)를 갖는 탄소 원자의 바이브레이션과 관련되어 있다. 상기 GO의 D 피크는 하나의 예리한 피크로 나타났고, 이는 두 개의 피크로 구성된 그래파이트 D 밴드와는 구별된다. 상기 G 밴드는 영역 센터 모드가 두 배로 감소하였기 때문이고, sp^2 결합의 바이브레이션에 대응한다. 상기 $1607\ cm^{-1}$ 에서의 G 밴드 숄더 (그래파이트에서는 관찰되기 어려움)는 그래핀 격자의 결합을 설명한다.

[0088] 무질서한 GO 에서 입자 사이즈 L_a 는 D 와 G 밴드 강도의 비로부터 하기 식을 이용하여 계산될 수 있다.

[0089] 식 1 :

$$L_a = [2.4 \times 10^{-10}] \lambda^4 \left(\frac{I_D}{I_G} \right)^{-1} nm_{18}$$

[0090] 여기서, 여기 파장 λ 는 633 nm이다.

[0091] 상기 식으로부터 그래파이트 입자의 입경은 $GO_{3:1:1}$ 샘플에 대해 $L_a = 118\ nm$ 로 결정되었다. 상기 2D 밴드는 두 번째 바운더리 영역 포논에 대한 것이고, 두 개의 포논은 K (Brillouin zone) 근처의 가장 높은 광분기에서 서로 반대되는 모멘텀을 갖는다.

[0092] 층간 거리(d-spacing)는 도 4b 의 XRD 패턴으로 추정하였다. 9.3° 에서의 피크는 GO의 d-spacing과 관련이 있으며, Bragg's law에 따라 계산될 수 있다:

[0093]

$$\lambda = 2d \sin \theta$$

[0094] 여기서, λ 는 XRD ($CuK\alpha = 1.5406\ \text{\AA}$)의 파장이고, θ 는 Bragg angle ($\theta = 4.645^\circ$)이다.

[0095] 상기 GO의 d-spacing이 약 0.95 nm이므로, RF 스퍼터링법에 의해 증착된 GO 단일층의 두께는 약 0.95 nm였다. 이러한 두께는 그래핀 엿지에 약 하나의 산소기가 위치함에 따른 것으로 추측된다. 이와 비교하여, 로만 스펙트럼에서 $GO_{5:1:0}$ 샘플의 경우 무정형 카본으로 구성되어 있는 것으로 확인되었다.

[0096] [실험예 3] 증착시간에 따른 GO 두께조절

[0097] 본 발명의 RF 마그네트론 스퍼터링 방법에 따르면, 박막의 두께를 쉽게 제어할 수 있고, 기판 상에 균일한 필름을 얻을 수 있다. 즉, RF 마그네트론 스퍼터링법을 사용하여 산화된 그래파이트 타겟을 박리하여 GO 박막을 제조함으로써, 다수의 GO 층들 증착 시간, 기판 회전속도, 기판 온도 또는 그 외 다양한 파라미터를 변경함으로써 쉽게 제어할 수 있다. 본 연구에서는, GO의 두께를 제어하기 위해 증착시간을 다양하게 하였다.

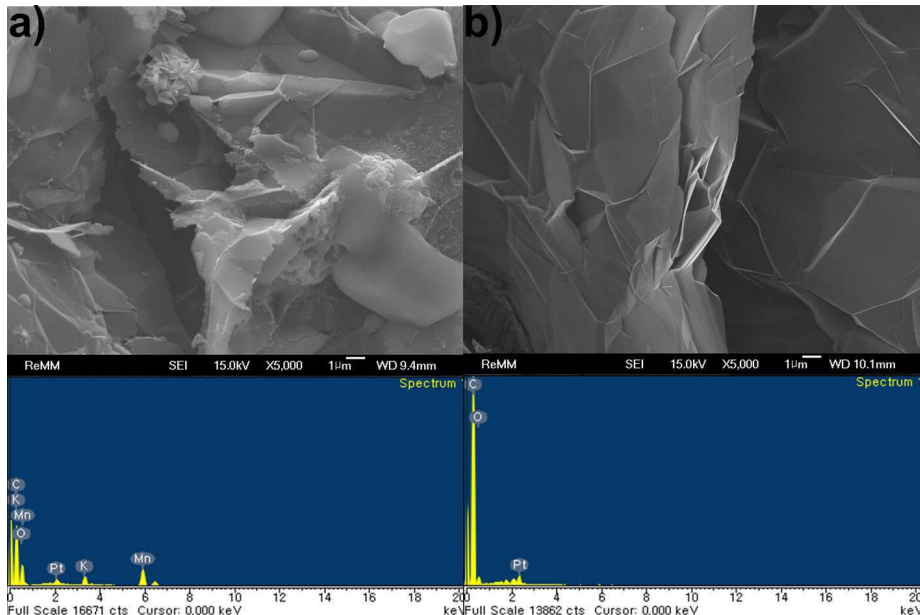
[0098] 도 5는 아르곤-대-산소 가스 분압을 1:1로 고정하여 증착한 GO의 TEM 이미지이다. 도 5a에서 상기 샘플 $GO_{1:1:1}$ (1 hour 스퍼터링)의 필름 두께는 7.1 nm이고, 이는 7 - 8층의 GO 층에 대응한다. 도 5b에서 샘플 $GO_{3:1:1}$ (3 hour 스퍼터링)의 경우, 필름 두께는 25.9 nm로서 27 - 28층 두께 GO 층에 대응한다. 본 결과로부터, 실리콘

웨어퍼 상에서 GO 박막의 평균 증착 속도는 약 7 - 9 층/시간(hour)였다.

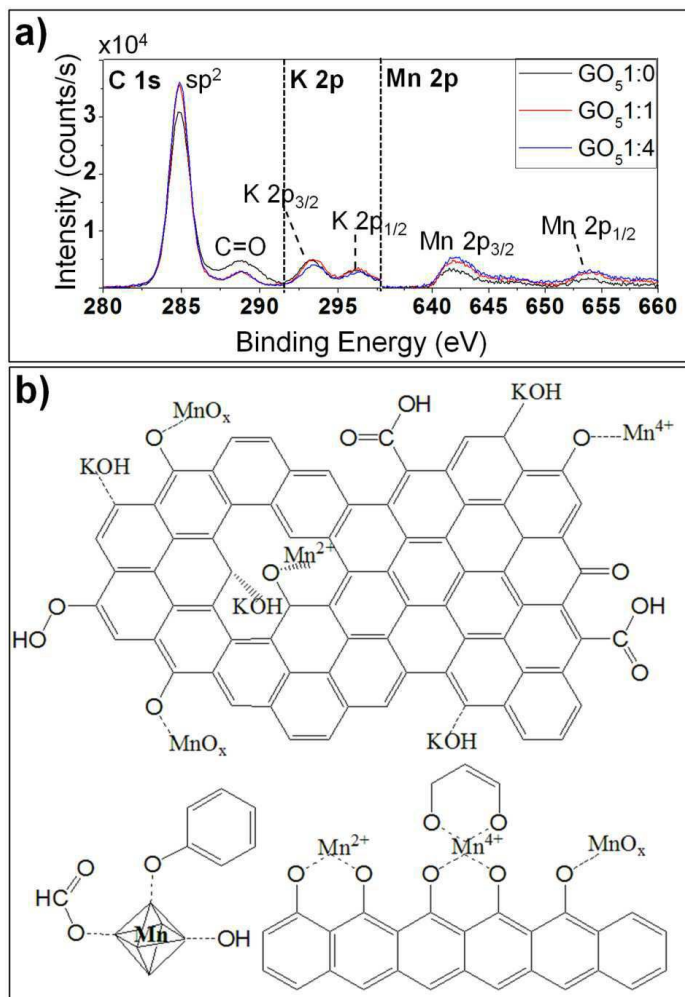
[0099] 이제까지 본 발명에 대하여 그 바람직한 실시예들을 중심으로 살펴보았다. 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 본 발명의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 변형된 형태로 구현될 수 있음을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 개시된 실시예들은 한정적인 관점이 아니라 설명적인 관점에서 고려되어야 한다. 본 발명의 범위는 전술한 설명이 아니라 특허청구범위에 나타나 있으며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 차이점은 본 발명에 포함된 것으로 해석되어야 할 것이다.

도면

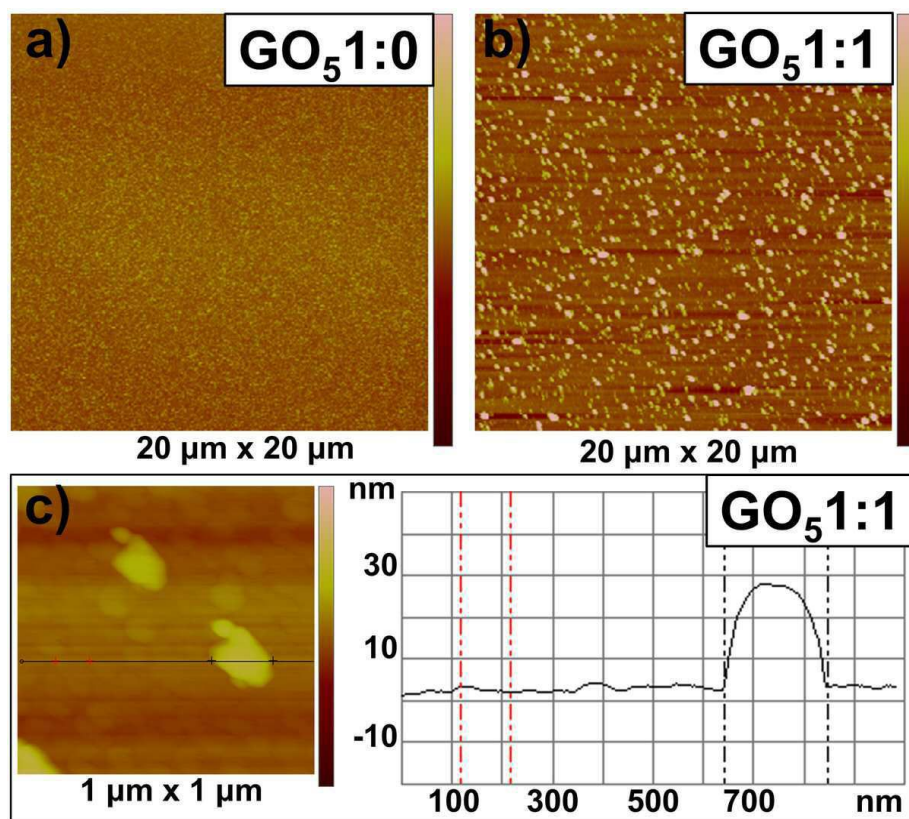
도면1



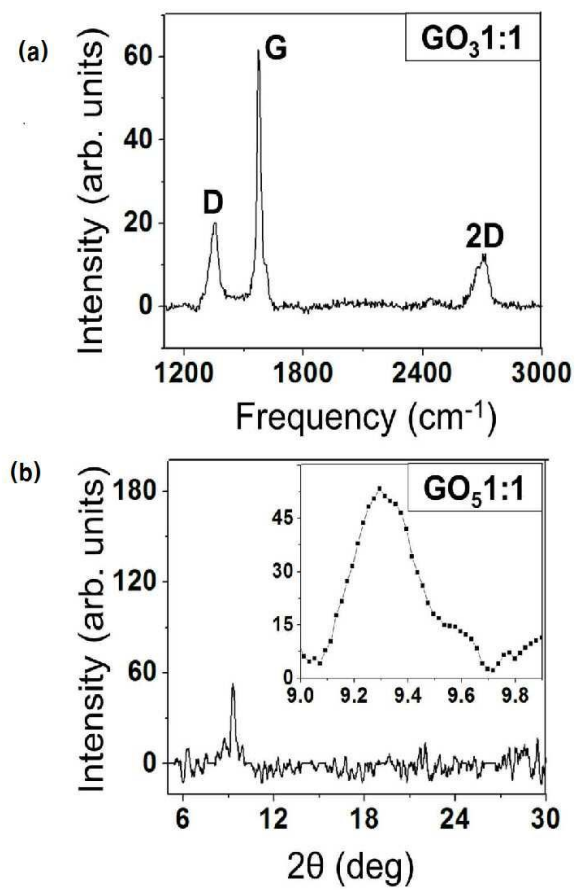
도면2



도면3



도면4



도면5

