

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2020년 3월 5일 (05.03.2020)

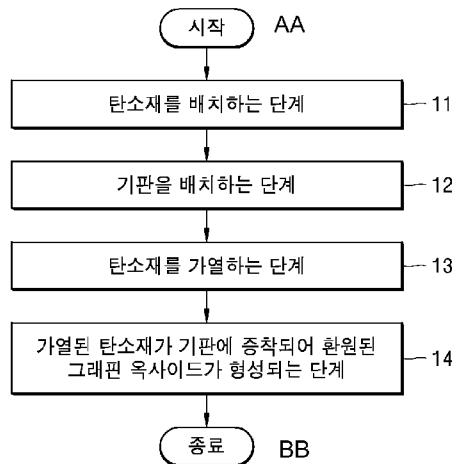


(10) 국제공개번호
WO 2020/045911 A1

- (51) 국제특허분류: *C01B 32/198* (2017.01) *C23C 16/26* (2006.01)
C01B 32/194 (2017.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2019/010825
- (22) 국제출원일: 2019년 8월 26일 (26.08.2019)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2018-0100576 2018년 8월 27일 (27.08.2018) KR
- (71) 출원인: 울산과학기술원 (UNIST(ULSAN NATIONAL INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY))
[KR/KR]: 44919 울산시 울주군 언양읍 유니스트길 50, Ulsan (KR).
- (72) 발명자: 김건호 (KIM, Gun Ho); 44919 울산시 울주군 언양읍 유니스트길 50, Ulsan (KR).
- (74) 대리인: 리앤목 특허법인 (Y.P.LEE, MOCK & PARTNERS); 06292 서울시 강남구 언주로 30길 13 대림아크로텔 12층, Seoul (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING REDUCED GRAPHENE OXIDE

(54) 발명의 명칭: 환원된 그래핀 옥사이드 제조 방법



- 11 ... Step for disposing carbon material
12 ... Step for disposing substrate
13 ... Step for heating carbon material
14 ... Step for depositing heated carbon material on substrate to form reduced graphene oxide
AA ... Start
BB ... End

(57) Abstract: An embodiment of the present invention provides a method for producing a reduced graphene oxide, the method comprising: a step for disposing a carbon material; a step for disposing a substrate adjacent to the disposed carbon material; a step for heating the disposed carbon material to a temperature of 600°C or higher; and a step for depositing the heated carbon material on the substrate to form a reduced graphene oxide thin film, wherein the disposed carbon material is a solid seed lac.

(57) 요약서: 본 발명의 일 실시예는 탄소재를 배치하는 단계, 상기 배치된 탄소재에 인접하게 기판을 배치하는 단계, 상기 배치된 탄소재를 600°C 이상의 온도로 가열하는 단계, 상기 가열된 탄소재가 상기 기판에 증착되어 환원된 그래핀 옥사이드 박막을 형성하는 단계를 포함하고, 상기 배치된 탄소재는 고체형 씨드라틴 환원된 그래핀 옥사이드 제조 방법을 제공한다.

[다음 쪽 계속]

WO 2020/045911 A1



(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

명세서

발명의 명칭: 환원된 그래핀 옥사이드 제조 방법

기술분야

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

배경기술

- [2] 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.
- [3] 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.
- [4] 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.
- [5] 물리적 박리법은 박리되는 그래핀이 균일하지 못하고, 넓은 면적의 그래핀을 만들 수 없으며, 그래핀의 대량생산이 어렵다는 한계가 있다.
- [6] 그래핀을 제조하는 다른 방법에는 화학적 박리법이 있다. 화학적 박리법은 흑연의 산화/환원 특성을 활용한 방법이다. 화학적 박리법은 흑연을 강산과 산화제 등으로 산화시켜 산화 흑연(graphite oxide)을 제작하고, 장시간의 교반이나 초음파 분쇄기를 이용해 박리시키는 방법이다.
- [7] 그러나 화학적 박리법 또한 산화 및 초음파를 처리하는 과정에서 sp^2 혼성탄소 구조가 많이 파괴되어 박리된 그래핀의 품질이 좋지 않다는 한계가 있다.
- [8] 화학적 박리법을 이용하여 제조된 그래핀 옥사이드를 화학적으로 환원반응을 시키게 되면, 그래핀 옥사이드에 결합된 산소를 포함하는 작용기들이 제거되며 환원된 그래핀 옥사이드가 생성된다.
- [9] 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 상세한 설명

기술적 과제

- [10] 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.

과제 해결 수단

- [11] 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°C 이상의 온도로 가열하는 단계; 상기 가열된 탄소재가 상기 기판에 증착되어 환원된 그래핀 옥사이드 박막을 형성하는 단계를 포함하되, 상기 배치된 탄소재는 고체형 씨드락일 수 있다.

발명의 효과

- [12] 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

- [13] 도 1은 일 실시예에 따른 환원된 그래핀 옥사이드 제조 방법을, 도 2는 일 실시예에 따른 제조 방법이 수행되는 장치를 나타낸다.
- [14] 도 3은 씨드락의 분자 구조를 나타낸다.
- [15] 도 4는 일 실시예에 따른 제조 방법에 의해 생성된 환원된 그래핀 옥사이드에 있어서, 가열 온도에 따른 두께를 나타낸다.
- [16] 도 5는 일 실시예에 따른 제조 방법에 의해 생성된 환원된 그래핀 옥사이드에 있어서, 가열 온도에 따른 시트 저항을 나타낸다.
- [17] 도 6은 일 실시예에 따른 제조 방법에 의해 생성된 환원된 그래핀 옥사이드에 대한 라만 스펙트럼을 나타낸다.
- [18] 도 7은 일 실시예에 따른 제조 방법에 의해 생성된 환원된 그래핀 옥사이드에 대한 X-선 광전자 분광법에 따른 스펙트럼을 나타낸다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [19] 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°C 이상의 온도로 가열하는 단계; 상기 가열된 탄소재가 상기 기판에 증착되어 환원된 그래핀 옥사이드 박막을 형성하는 단계를 포함하되, 상기 배치된 탄소재는 고체형 씨드락일 수 있다.
- [20] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 배치된 탄소재는 800°C로 가열될 수 있다.
- [21] 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.
- [22] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 기판은 웨이퍼로 구성될 수 있다.

- [23] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 기관은 표면에 산화막이 형성된 산화막 웨이퍼(oxidized wafer)로 구성될 수 있다.
- [24] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 웨이퍼는 2.0인치 이상 8.0인치 이하의 직경을 가질 수 있다.
- [25] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 웨이퍼는 2.5인치의 직경을 가질 수 있다.
- [26] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 고체형 씨드락은 파우더(powder) 또는 박막(thin film) 형태일 수 있다.
- [27] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 고체형 씨드락은 $1\mu\text{g}$ 이상 1000kg 이하의 무게를 가질 수 있다.
- [28] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 고체형 씨드락은 1.5g 의 무게를 가질 수 있다.
- [29] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 탄소재 및 상기 기관은 내부 온도 조절이 가능한 가열 챔버 내에 배치되며, 상기 기관은 상기 탄소재 주변 1m 내의 인접하는 공간에 배치될 수 있다.
- [30] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 가열 챔버는 기체(질소, 아르곤, 헬륨)로 채워지고, 상기 가열 챔버의 내부 압력은 대기압 이하일 수 있다.
- [31] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 기체(질소, 아르곤, 헬륨)는 상기 탄소재로부터 상기 기관으로 흐를 수 있다.
- [32] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 가열 챔버의 내부 압력은 1×10^{-1} 토르(torr) 이하일 수 있다.
- [33] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 가열 챔버의 내부 압력은 1×10^{-2} 토르(torr)일 수 있다.
- [34] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 가열 챔버의 내부 공간은 원통형일 수 있다.

발명의 실시를 위한 형태

- [35] 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.
- [36] 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.
- [37] 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.

- [38] 도 1은 일 실시예에 따른 환원된 그래핀 옥사이드 제조 방법을, 도 2는 일 실시예에 따른 제조 방법이 수행되는 장치를 나타낸다.
- [39] 도 1 및 도 2를 참조하면, 단계 11에서 가열 챔버(21) 내에 탄소재(22)가 배치된다.
- [40] 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.
- [41] 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.
- [42] 일 실시예에 따른 환원된 그래핀 옥사이드 제조 방법에서 1 μ g 이상 1000kg 이하의 씨드락이 사용될 수 있다. 본 실시예에서는, 100mm²의 면적을 가진 기판에 증착하는 것을 소개하고, 이때 1그램~1.5그램의 씨드락이 사용될 수 있다.
- [43] 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.
- [44] 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.
- [45] 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.
- [46] 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.

- [47] 일 실시예에 따른 환원된 그래핀 옥사이드 제조 방법은 탄소재(22)를 풀림(annealing)하는 단일 공정으로 이루어지므로, 기관(24)의 소재는 공정에 영향을 미치지 않을 수 있다. 따라서 기관(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.
- [48] 또는 기관(24)은 탄소재(22)가 용이하고 균일하게 증착될 수 있도록 웨이퍼(wafer)로 구성될 수 있다. 바람직하게는 기관(24)은 표면에 산화막(SiO_2)이 형성된 산화막 웨이퍼(oxidized wafer)일 수 있다. 산화막(SiO_2)은 1713°C 의 녹는점을 가지므로, 씨드락이 환원된 그래핀 옥사이드로 변환되는 과정에 영향을 미치지 않을 수 있다.
- [49] 일 실시예에 따른 환원된 그래핀 옥사이드 제조 방법에서 2.0인치 이상 8.0인치 이하의 직경을 갖는 산화막 웨이퍼가 사용될 수 있다. 본 실시예에서는, 100mm^2 의 면적을 가진 기관에 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 기관(24)에 증착될 수 있도록, 플레이트(23)의 직경은 2.5인치 이하로 구성될 수 있다.
- [50] 탄소재(22)가 배치된 플레이트(23) 및 기관(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°C 이상으로 가열될 수 있다. 바람직하게는 800°C 로 가열될 수 있다.
- [51] 또한 탄소재(22)와 기관(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, 1×10^{-1} 토르(torr) 이하로 유지될 수 있다. 바람직하게는 1×10^{-2} 토르로 유지될 수 있다.
- [52] 가열 챔버(21)가 가열됨에 따라, 단계 14에서 탄소재(22)가 그래핀 옥사이드로 변환되면서 확산되어 기관(24)에 증착된다. 가열 챔버(21)는 탄소재(22)가 기관(24)에 증착되어 환원된 그래핀 옥사이드 박막이 생성되기까지 충분한 시간 동안 가열을 지속할 수 있다.
- [53] 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.
- [54] 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.
- [55] 또한 이상의 설명에 따르면 일 실시예에 따른 환원된 그래핀 옥사이드 제조

방법은 풀림(annealing)을 수행하는 단일 공정으로 구성되므로, 복잡한 공정이 요구되지 않는다.

- [56] 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.
- [57] 이하의 설명에서 환원된 그래핀 옥사이드를 생성하기 위한 조건으로 가열 챔버 내부의 압력이 1×10^{-2} 토르로 설정되었다. 또한 탄소재에 고체 파우더형 씨드락 1.5그램이, 플레이트에 석영 페트리 디쉬가, 기판에 직경 2.5인치의 산화막 웨이퍼가 사용되었다.
- [58] 도 4는 일 실시예에 따른 제조 방법에 의해 생성된 환원된 그래핀 옥사이드에 있어서, 가열 온도에 따른 두께를 나타낸다.
- [59] 도 4를 참조하면, 씨드락이 550°C로 가열된 경우 약 5.5nm ~ 7.5nm의 두께의 환원된 그래핀 옥사이드가 생성되었다. 600°C로 가열된 경우에는 약 6.5nm ~ 8nm의 두께, 650°C로 가열된 경우에는 약 8nm ~ 10.5 nm의 두께, 700°C로 가열된 경우에는 약 5.5nm ~ 7nm의 두께, 750°C로 가열된 경우에는 약 6nm ~ 7nm의 두께, 800°C로 가열된 경우에는 10nm ~ 11nm의 두께를 갖는 환원된 그래핀 옥사이드가 생성되었다.
- [60] 도 4에 도시된 가열 온도 모두에서 5nm 이상의 두께를 갖는 환원된 그래핀 옥사이드가 생성되었으며, 특히 800°C로 가열된 경우에는 10nm 이상의 두께를 갖는 환원된 그래핀 옥사이드가 생성되었으며, 생성된 두께의 변화폭이 1nm로 기판에 균일하게 증착이 이루어졌다.
- [61] 도 5는 일 실시예에 따른 제조 방법에 의해 생성된 환원된 그래핀 옥사이드에 있어서, 가열 온도에 따른 시트 저항을 나타낸다.
- [62] 도 5를 참조하면, 씨드락이 550°C로 가열된 경우 약 20000k Ω /sq의 시트 저항을 갖는 환원된 그래핀 옥사이드가 생성되었다. 600°C로 가열된 경우에는 약 500k Ω /sq, 650°C로 가열된 경우에는 약 400k Ω /sq, 700°C로 가열된 경우에는 약 10k Ω /sq, 750°C로 가열된 경우에는 약 6k Ω /sq, 800°C로 가열된 경우에는 2k Ω /sq의 시트 저항을 갖는 환원된 그래핀 옥사이드가 생성되었다.
- [63] 도 5에 도시된 가열 온도 모두에서 20000 k Ω /sq 이하의 시트 저항을 갖는 환원된 그래핀 옥사이드가 생성되었으며, 600°C 이상의 온도로 가열된 경우에는 500k Ω /sq 이하의 시트 저항을 갖는 환원된 그래핀 옥사이드가 생성되었다. 특히 800°C에서는 2k Ω /sq 이하의 시트 저항을 갖는 전기 전도성이 우수한 환원된 그래핀 옥사이드가 생성되었다.
- [64] 도 6은 일 실시예에 따른 제조 방법에 의해 생성된 환원된 그래핀 옥사이드에 대한 라만 스펙트럼을 나타낸다. 구체적으로 도 6은 800°C로 가열되어 생성된 환원된 그래핀 옥사이드에 대한 라만 스펙트럼을 나타낸다.

- [65] 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.
- [66] 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°C로 가열되어 생성된 환원된 그래핀 옥사이드에 대한 스펙트럼을 나타낸다.
- [67] 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.
- [68] 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.

[69] [표 1]

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	~2K Ω /sq	1K Ω /sq (RGO)	Ren et al.
		3.0K Ω /sq (RGO)	Lima et al.
		1.7K Ω /sq (RGO)	Overgaard et al.

[70] 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 감소된, sp² 결합된 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 sp^2 혼성 도메인을 가지고 있는 것을 알 수 있다.

- [71] 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.
 - [72] 또한 일 실시예에 따라 생성된 환원된 그래핀 옥사이드의 시트 저항은 약 $2K\Omega/sq$ 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.
 - [73] 표 1에서 종래기술(references)로 사용된 자료들에 대한 출처는 다음과 같다.
 - [74] 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.
 - [75] 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.
 - [76] Lima et al., "Reduced graphene oxide prepared at low temperature thermal treatment as transparent conductors for organic electronic applications," *Organic Electronics* 49, pp. 165-173, 2017.
 - [77] 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.
 - [78] Guex et al., "chemical reduction of graphene oxide (GO) to reduced graphene oxide (rGO) by aqueous chemistry," *Nanoscale*, 9, pp. 9562-9571, 2017.
 - [79] Zhu et al., "Healing of reduced graphene oxide with methane+ hydrogen plasma," *Carbon*, 120, pp. 274-280, 2017.
 - [80] Overgaard et al., "Highly Conductive Semitransparent Graphene Circuits Screen-Printed from Water-Based Graphene Oxide Ink," *Advanced Materials Technologies*, Vol. 2, 1700011, 2017.
 - [81] 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.
- 산업상 이용가능성**
- [82] 본 발명은 환원된 그래핀 옥사이드를 제조하는 산업에 이용될 수 있고, 본 발명에서 제조된 환원된 그래핀 옥사이드는 환원된 그래핀 옥사이드를 실시하는 모든 산업에 이용될 수 있다.

청구범위

- [청구항 1] 탄소재를 배치하는 단계;
 상기 배치된 탄소재에 인접하게 기판을 배치하는 단계;
 상기 배치된 탄소재를 600°C 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°C로 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(oxidized 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 1μg 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.

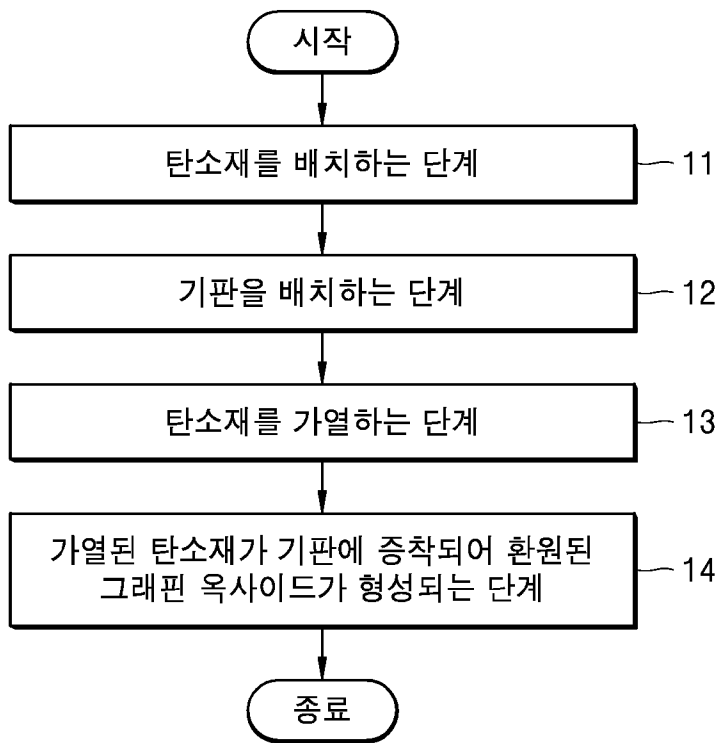
[청구항 14] 제11항에 있어서,
상기 가열 챔버의 내부 압력은 1×10^{-1} 토르(torr) 이하인, 환원된 그래핀
옥사이드 제조 방법.

[청구항 15] 제14항에 있어서,
상기 가열 챔버의 내부 압력은 1×10^{-2} 토르(torr)인, 환원된 그래핀 옥사이드
제조 방법.

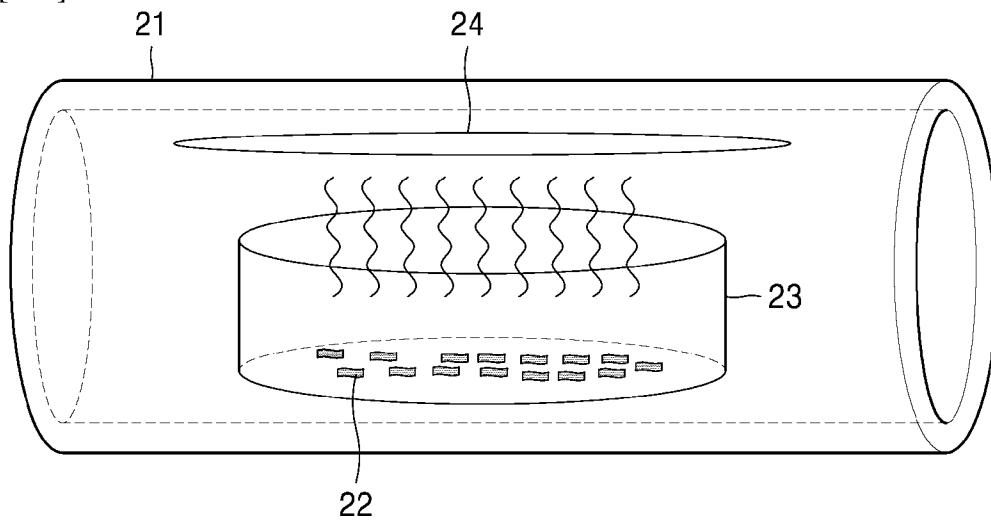
[청구항 16] 제11항에 있어서,
상기 가열 챔버의 내부 공간은 원통형인, 환원된 그래핀 옥사이드 제조
방법.

[청구항 17] 제1항 내지 제16항 중 어느 한 항에 따른 방법에 의해 생성된 환원된
그래핀 옥사이드.

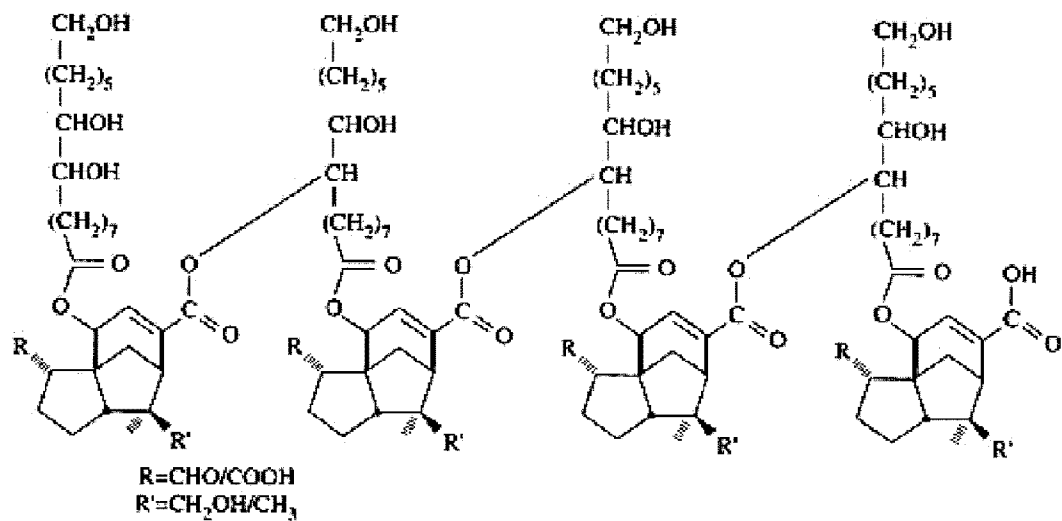
[도1]

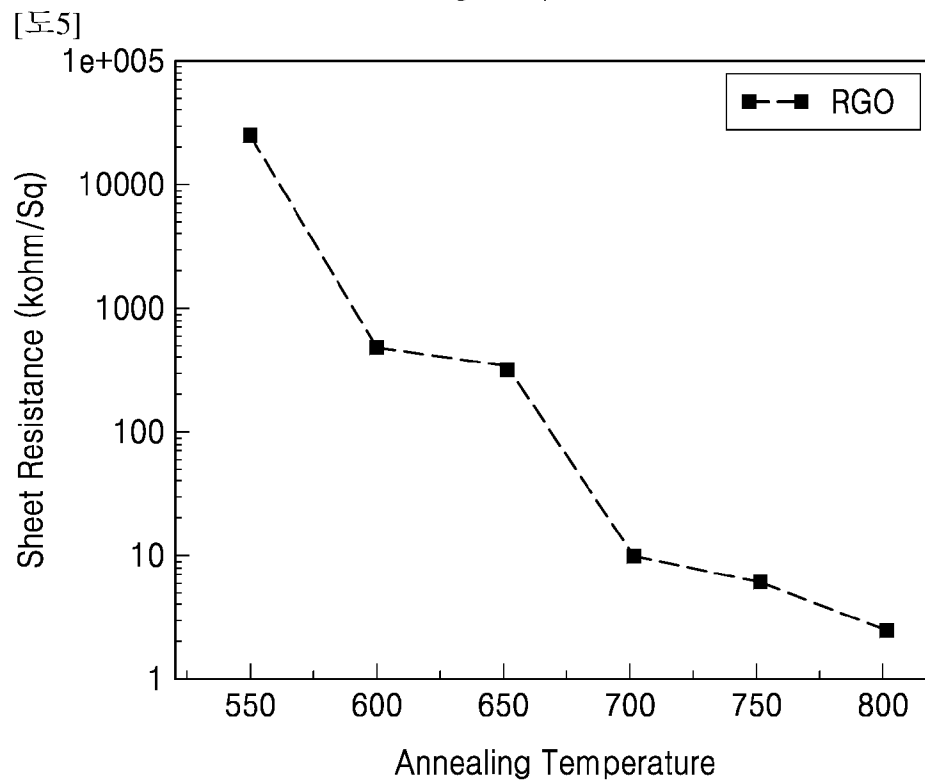
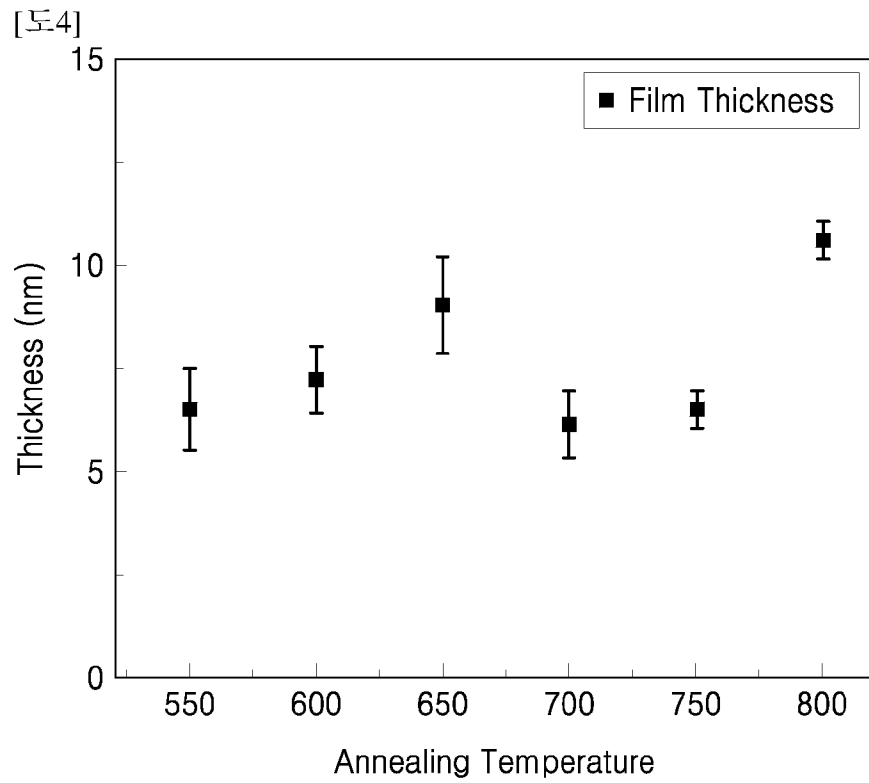


[도2]

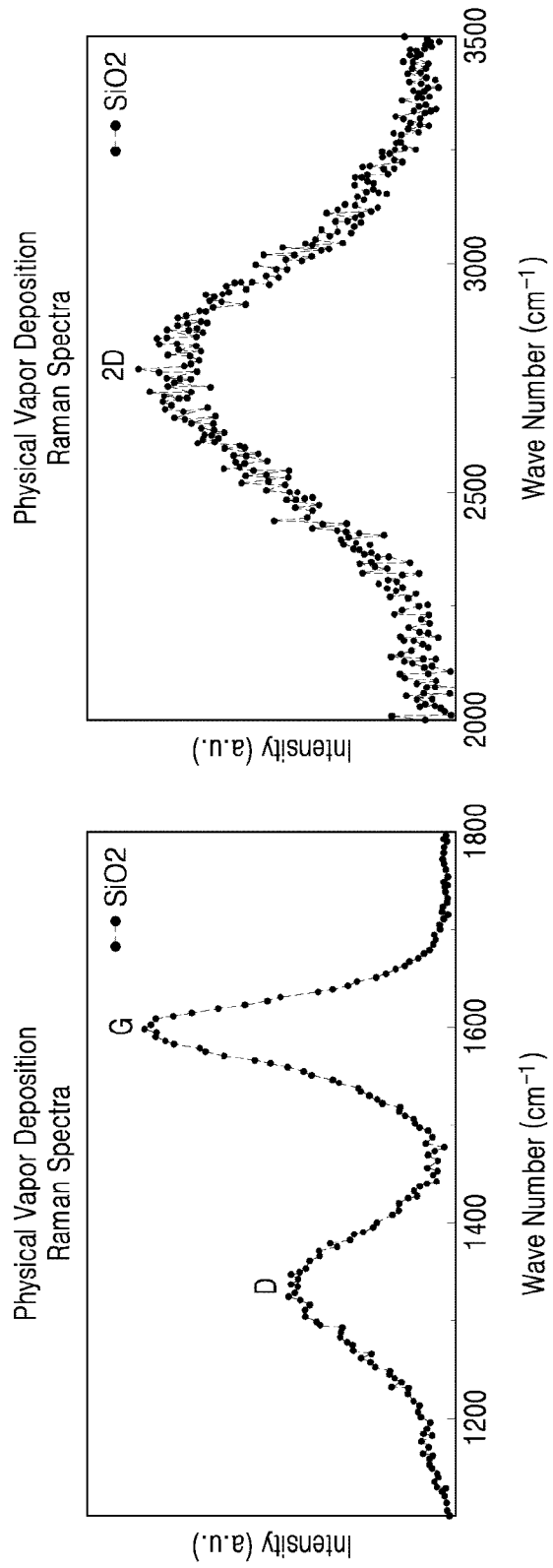


[도3]

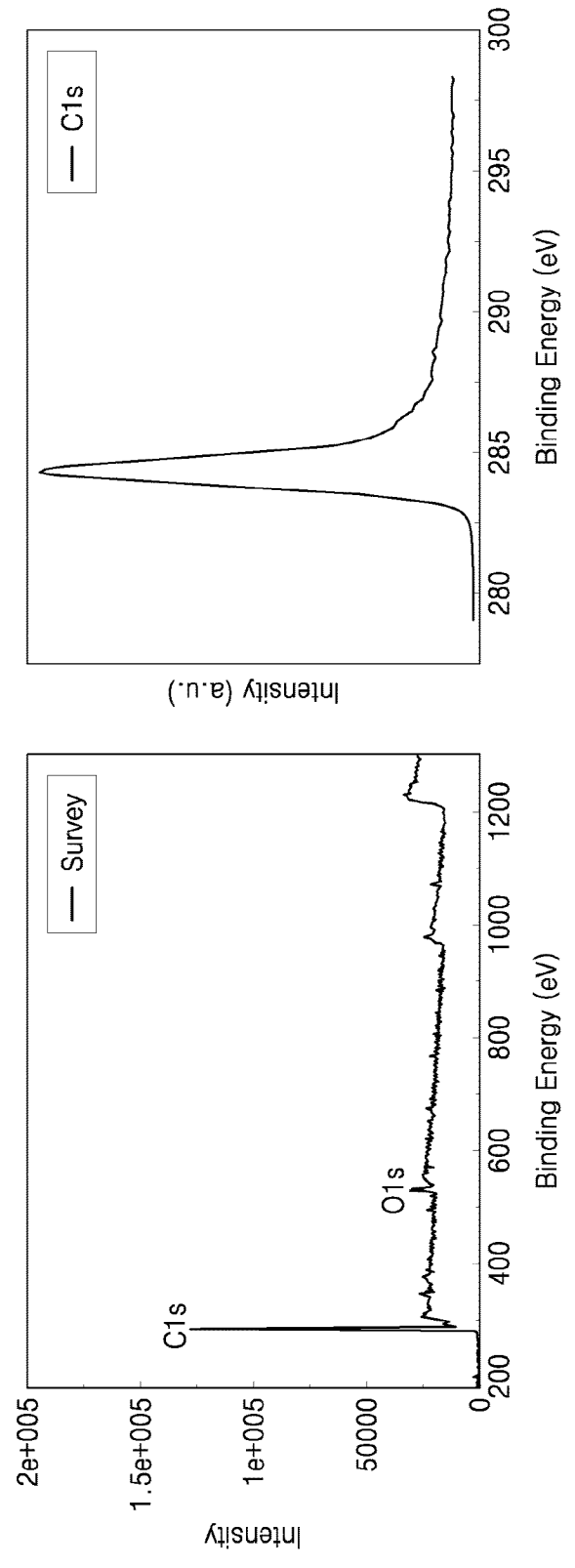




[도6]



[도7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2019/010825

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B 32/198(2017.01)i, C01B 32/194(2017.01)i, C23C 16/26(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C01B 32/198; B32B 9/00; B44C 1/22; C01B 31/02; C01B 31/04; C01B 32/186; C01B 32/194; C23C 16/26

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean utility models and applications for utility models: IPC as above

Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: carbon material, substrate, deposition, solid seedlac, reduced graphene oxide

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2015-0140623 A (TATA STEEL LIMITED et al.) 16 December 2015 See paragraph [0003], example 1; and claims 1, 2.	1-17
Y	KR 10-2018-0039156 A (COMMONWEALTH SCIENTIFIC & INDUSTRIAL RESEARCH ORGANISATION) 17 April 2018 See paragraphs [0030], [0032], [0035]; and claim 1.	1-17
Y	KR 10-1393096 B1 (UNIVERSITY OF ULSAN FOUNDATION FOR INDUSTRY COOPERATION) 13 May 2014 See claims 1, 4, 6, 11.	1-17
A	US 2010-0021708 A1 (KONG, Jing et al.) 28 January 2010 See the entire document.	1-17
A	SUN, Zhengzong et al. Growth of graphene from solid carbon sources. Nature. 25 November 2010, vol. 468, pages 549-552 See the entire document.	1-17



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 NOVEMBER 2019 (27.11.2019)

Date of mailing of the international search report

02 DECEMBER 2019 (02.12.2019)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsu-ro, Seo-gu,
Daejeon, 35208, Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2019/010825

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2015-0140623 A	16/12/2015	AU 2014-322660 A1	07/05/2015
		AU 2014-322660 B2	26/05/2016
		CN 104822625 A	05/08/2015
		CN 104822625 B	28/09/2016
		EP 3046873 A1	27/07/2016
		EP 3046873 B1	21/06/2017
		ES 2638887 T3	24/10/2017
		JP 2016-515083 A	26/05/2016
		JP 6063065 B2	18/01/2017
		KR 10-1778270 B1	14/09/2017
		SG 11201503125 YA	28/05/2015
		US 2016-0185604 A1	30/06/2016
		US 9617159 B2	11/04/2017
		WO 2015-040630 A1	26/03/2015
KR 10-2018-0039156 A	17/04/2018	AU 2016-309946 A1	22/02/2018
		CN 108291298 A	17/07/2018
		EP 3334688 A1	20/06/2018
		EP 3334688 A4	08/05/2019
		US 2019-0003042 A1	03/01/2019
		WO 2017-027908 A1	23/02/2017
KR 10-1393096 B1	13/05/2014	KR 10-2013-0105063 A	25/09/2013
US 2010-0021708 A1	28/01/2010	US 8535553 B2	17/09/2013
		WO 2009-129194 A2	22/10/2009
		WO 2009-129194 A3	25/02/2010

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C01B 32/198(2017.01)i, C01B 32/194(2017.01)i, C23C 16/26(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C01B 32/198; B32B 9/00; B44C 1/22; C01B 31/02; C01B 31/04; C01B 32/186; C01B 32/194; C23C 16/26

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 탄소재(carbon material), 기판(substrate), 증착(deposition), 고체형 씨드락(solid seedlak), 환원된 그래핀 옥사이드(reduced graphene oxide)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-2015-0140623 A (타타 스틸 리미티드 등) 2015.12.16 단락 [0003]; 실시예 1; 및 청구항 1, 2 참조.	1-17
Y	KR 10-2018-0039156 A (커번웰쓰 사이언티픽 앤드 인터스트리얼 리서치 오가니제이션) 2018.04.17 단락 [0030], [0032], [0035]; 및 청구항 1 참조.	1-17
Y	KR 10-1393096 B1 (울산대학교 산학협력단) 2014.05.13 청구항 1, 4, 6, 11 참조.	1-17
A	US 2010-0021708 A1 (KONG, JING 등) 2010.01.28 전체 문헌 참조.	1-17
A	SUN, ZHENGZONG 등, 'Growth of graphene from solid carbon sources', Nature, 2010.11.25, 468권, 페이지 549-552 전체 문헌 참조.	1-17

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“D” 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후 “X”에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일

2019년 11월 27일 (27.11.2019)

국제조사보고서 발송일

2019년 12월 02일 (02.12.2019)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



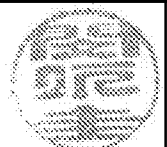
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

민인규

전화번호 +82-42-481-3326



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2015-0140623 A	2015/12/16	AU 2014-322660 A1 AU 2014-322660 B2 CN 104822625 A CN 104822625 B EP 3046873 A1 EP 3046873 B1 ES 2638887 T3 JP 2016-515083 A JP 6063065 B2 KR 10-1778270 B1 SG 11201503125 YA US 2016-0185604 A1 US 9617159 B2 WO 2015-040630 A1	2015/05/07 2016/05/26 2015/08/05 2016/09/28 2016/07/27 2017/06/21 2017/10/24 2016/05/26 2017/01/18 2017/09/14 2015/05/28 2016/06/30 2017/04/11 2015/03/26
KR 10-2018-0039156 A	2018/04/17	AU 2016-309946 A1 CN 108291298 A EP 3334688 A1 EP 3334688 A4 US 2019-0003042 A1 WO 2017-027908 A1	2018/02/22 2018/07/17 2018/06/20 2019/05/08 2019/01/03 2017/02/23
KR 10-1393096 B1	2014/05/13	KR 10-2013-0105063 A	2013/09/25
US 2010-0021708 A1	2010/01/28	US 8535553 B2 WO 2009-129194 A2 WO 2009-129194 A3	2013/09/17 2009/10/22 2010/02/25