(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0080937
(43) 공개일자 2018년07월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C23C 16/26 (2006.01) *C23C 16/02* (2006.01)
C23F 1/16 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C23C 16/26 (2013.01)
C23C 16/0209 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0002082
(22) 출원일자 2017년01월05일
심사청구일자 2017년01월05일

(71) 출원인
경희대학교 산학협력단
경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 (서천동, 경희대학교 국제캠퍼스내)
(72) 발명자
이경엽
경기도 성남시 분당구 정자로 56, 110동 902호 (정자동, 상록마을라이프1단지아파트)
나그디, 사미라
경기도 수원시 영통구 청명로59번길 56, B03호
이상우
경기도 용인시 기흥구 강남동로 20, 506동 702호 (구갈동, 강남마을코오롱하늘채아파트)
(74) 대리인
특허법인 하나

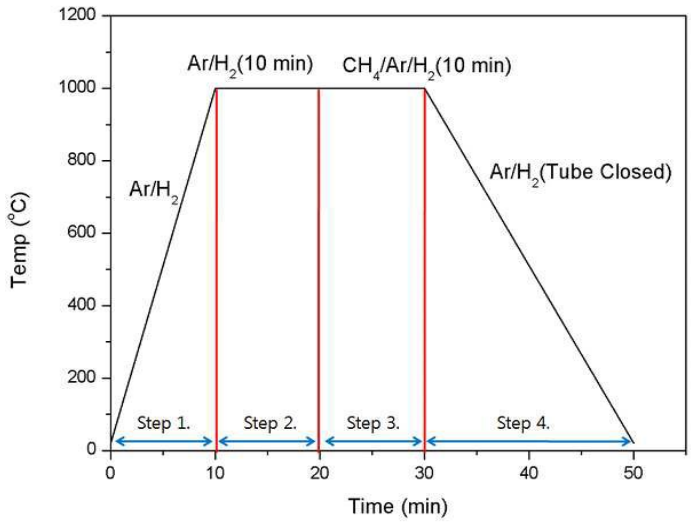
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 **그래핀 코팅 금속 판의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명의 일 실시예는 (a) 금속 판을 에칭하는 단계; (b) 에칭된 상기 금속 판을 반응기에 위치시킨 후 수소 및 불활성 가스를 포함하는 혼합 가스에 노출시키는 단계; (c) 상기 반응기를 승온시켜 상기 금속 판 상의 산화물층을 제거하는 단계; (d) 상기 반응기에 탄소계 가스를 주입하여 상기 금속 판 상에 그래핀을 증착시키는 단계; 를 포함하고, 상기 혼합 가스 중 수소의 유량이 500 내지 1,000 sccm 인, 그래핀 코팅 금속 판의 제조방법을 제공한다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C23C 16/0227 (2013.01)
C23F 1/16 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

(a) 금속 판을 에칭하는 단계;

(b) 에칭된 상기 금속 판을 반응기에 위치시킨 후 수소 및 불활성 가스를 포함하는 혼합 가스에 노출시키는 단계;

(c) 상기 반응기를 승온시켜 상기 금속 판 상의 산화물 층을 제거하는 단계;

(d) 상기 반응기에 탄소계 가스를 주입하여 상기 금속 판 상에 그래핀을 증착시키는 단계; 를 포함하고,

상기 혼합 가스 중 수소의 유량이 500 내지 1,000 sccm 인, 그래핀 코팅 금속 판의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 금속 판이 몰리브데늄, 로듐, 구리, 니켈, 코발트, 철, 루테늄, 백금, 팔라듐, 금, 은, 알루미늄, 마그네슘, 크롬, 망간, 실리콘, 탄탈륨, 티타늄, 텅스텐, 바나듐, 이리듐, 우라늄, 지르코늄 및 이들 중 2이상의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 하나인, 그래핀 코팅 금속 판의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 (a) 단계의 상기 에칭이 질산, 황산, 초산 및 인산 및 이들 중 2 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 하나로 수행되는, 그래핀 코팅 금속 판의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 에칭이 5 내지 60분 동안 수행되는, 그래핀 코팅 금속 판의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 (b) 단계의 상기 불활성 가스의 유량이 200 내지 1,000 sccm인, 그래핀 코팅 금속 판의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 (c) 단계가 700 내지 1500℃에서 수행되는, 그래핀 코팅 금속 판의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 (c) 단계가 상기 반응기 승온 이후 5 내지 30분 동안 수행되는, 그래핀 코팅 금속 판의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 탄소계 가스는 탄화수소가스, 기상 탄화수소화합물, 탄소수 1 내지 6의 기상 알코올, 일산화탄소 및 이들 중 2 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 하나인, 그래핀 코팅 금속 판의 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 탄화수소가스는 메탄, 에탄, 프로판, 부탄, 에틸렌, 프로필렌, 부틸렌, 아세틸렌, 부타디엔 및 이들 중 2 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 하나인, 그래핀 코팅 금속 판의 제조방법.

청구항 10

제8항에 있어서,

상기 기상 탄화수소화합물은 펜탄, 헥산, 사이클로헥산, 벤젠, 톨루엔, 자일렌 및 이들 중 2 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 하나인, 그래핀 코팅 금속 판의 제조방법.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 (d) 단계의 상기 탄소계 가스의 유량이 50 내지 200 sccm 인, 그래핀 코팅 금속 판의 제조방법.

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 (d) 단계의 상기 증착이 3 내지 30분 동안 수행되는, 그래핀 코팅 금속 판의 제조방법.

청구항 13

제1항에 있어서,

상기 그래핀의 라만 분광 강도비(I_D/I_G)가 0.8 이하인, 그래핀 코팅 금속 판의 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 그래핀이 코팅된 금속 판의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 그래핀 증착 전 금속 판을 에칭하고, 반응 간 수소의 유량을 일정 범위로 조절한 그래핀이 코팅된 금속 판의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 그래핀은 흑연으로부터 그래핀을 만들어내는 탑다운(Top-down) 방식과 탄소원으로부터 그래핀을 화학적으로 합성하는 바텀업(Bottom-up) 방식으로 만들 수 있다.

[0003] 탑다운(Top-down) 방식 중 일반적으로 알려져있는 기계적 박리법은 스카치 테이프의 접착력을 이용해 그래핀을 흑연으로부터 기계적으로 분리하는 방법이다. 처음 테이프를 붙였다 떼어냈을 때는 흑연에서 여러층의 그래핀이 떨어져 나오게 되므로, 단층 또는 이층의 적은 층수의 그래핀을 얻기 위해서는 반복 작업이 필요하게 된다. 그 후 얻어진 그래핀을 원하는 표적 기판에 옮기고 아세톤 등의 용매를 이용하여 접착성분을 제거하면 결정성이 높은 그래핀을 수득할 수 있으나, 생산 효율이 낮고 유기 불순물에 오염될 가능성이 존재하며 그래핀 층수 조절이 어려워 실제로 응용하기에 충분하지 않다는 문제점이 있다.

[0004] 바텀업(Bottom-up) 방식은 화학기상증착법(Chemical Vapor Deposition; CVD) 또는 에피텍셜(Epitaxial) 성장법을 이용할 수 있다. 에피텍셜(Epitaxial) 성장법은 탄소원이 포함되어 있는 실리콘카바이드(SiC)나 루테늄(Ru)같은 재료를 고온에서 열처리하여 그래핀을 생산하는 방법이다. 실리콘카바이드의 경우에는 실리콘카바이드 결정내에 포함되어 있던 탄소가 고온에서 표면으로 분리되면서 결정 표면의 결을 따라 그래핀이 성장한다. 루테늄(Ru)의 경우에는 흡착된 그래핀이 표면에서 확산되면서 그래핀으로 성장한다. 하지만 다른 합성법에 비해 상대적으로 전기적 특성이 좋지 못하고, 대면적으로 제작하기 어렵다는 단점이 존재한다.

[0005] 화학기상증착(CVD) 합성법은 메탄(CH_4)과 같은 탄소원을 이용해 그래핀을 기판 위에 직접 성장시키는 방식이다. 구리와 같은 촉매 금속호일 또는 기타 고온에서 탄소를 잘 흡착하는 기판 위에 대면적의 단층 그래핀을 성장시

킬 수 있다. 화학기상증착 합성법은 현재 고품질의 그래핀을 대면적으로 생산할 수 있는 최적의 방법이다. 하지만, CVD 합성법에 의해 합성된 그래핀의 성능은 금속 판의 위상(topology), 결정구조, 탄소의 용해도(solubility of Carbon) 또는 성장온도, 냉각 속도, 촉매 종류, 압력, 가스의 유량과 같은 열역학적 인자들의 영향을 받는다. 또한 초기 전기적 특성이 우수하나 온도, 산소, 수분 등 외부 환경요건에 의해 특성이 쉽게 변화하는 문제점을 노출하고 있어 이를 향상 시키기 위한 연구가 요구되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명은 전술한 종래기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로, 본 발명의 목적은 온도, 산소, 수분 등 외부 환경요건에 대한 내구성이 향상된 항산화성 그래핀이 코팅된 금속 판의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명의 일 측면은 (a) 금속 판을 에칭하는 단계; (b) 에칭된 상기 금속 판을 반응기에 위치시킨 후 수소 및 불활성 가스를 포함하는 혼합 가스에 노출시키는 단계; (c) 상기 반응기를 승온시켜 상기 금속 판 상의 산화물층을 제거하는 단계; (d) 상기 반응기에 탄소계 가스를 주입하여 상기 금속 판 상에 그래핀을 증착시키는 단계; 를 포함하고, 상기 혼합 가스 중 수소의 유량이 500 내지 1,000 sccm 인, 그래핀 코팅 금속 판의 제조방법을 제공한다.

[0008] 일 실시예에 있어서, 상기 금속 판이 몰리브데늄, 로듐, 구리, 니켈, 코발트, 철, 루테늄, 백금, 팔라듐, 금, 은, 알루미늄, 마그네슘, 크롬, 망간, 실리콘, 탄탈륨, 티타늄, 텅스텐, 바나듐, 이리듐, 우라늄, 지르코늄 및 이들 중 2이상의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 하나일 수 있다.

[0009] 일 실시예에 있어서, 상기 (a) 단계의 상기 에칭이 질산, 황산, 초산 및 인산 및 이들 중 2 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 하나로 수행될 수 있다.

[0010] 일 실시예에 있어서, 상기 에칭이 5 내지 60분 동안 수행될 수 있다.

[0011] 일 실시예에 있어서, 상기 (b) 단계의 상기 불활성 가스의 유량이 200 내지 1,000 sccm일 수 있다.

[0012] 일 실시예에 있어서, 상기 (c) 단계가 700 내지 1500℃에서 수행될 수 있다.

[0013] 일 실시예에 있어서, 상기 (c) 단계가 상기 반응기 승온 이후 5 내지 30분 동안 수행될 수 있다.

[0014] 일 실시예에 있어서, 상기 탄소계 가스는 탄화수소가스, 기상 탄화수소화합물, 탄소수 1 내지 6의 기상 알코올, 일산화탄소 및 이들 중 2 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 하나일 수 있다.

[0015] 일 실시예에 있어서, 상기 탄화수소가스는 메탄, 에탄, 프로판, 부탄, 에틸렌, 프로필렌, 부틸렌, 아세틸렌, 부타디엔 및 이들 중 2 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 하나일 수 있다.

[0016] 일 실시예에 있어서, 상기 기상 탄화수소화합물은 펜탄, 헥산, 사이클로헥산, 벤젠, 톨루엔, 자일렌 및 이들 중 2 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 하나일 수 있다.

[0017] 일 실시예에 있어서, 상기 (d) 단계의 상기 탄소계 가스의 유량이 50 내지 200 sccm 일 수 있다.

[0018] 일 실시예에 있어서, 상기 (d) 단계의 상기 증착이 3 내지 30분 동안 수행될 수 있다.

[0019] 일 실시예에 있어서, 상기 그래핀의 라만 분광 강도비(I_D/I_G)가 0.8 이하일 수 있다.

발명의 효과

[0020] 본 발명의 일 측면에 따르면, 산처리된 금속 판에 화학기상증착 합성법을 사용하여 그래핀을 증착하고, 증착 단계 수행 중 수소 가스의 유량을 조절하여 온도, 산소, 수분 등에 내구성이 강한 항산화성 그래핀 코팅 금속 판을 제조할 수 있다.

[0021] 본 발명의 효과는 상기한 효과로 한정되는 것은 아니며, 본 발명의 상세한 설명 또는 청구범위에 기재된 발명의 구성으로부터 추론 가능한 모든 효과를 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

도면의 간단한 설명

[0022] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 화학기상증착(CVD) 합성법의 반응 단계 모식도이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예 및 비교예에 따른 라만 스펙트럼(Raman Spectrum) 분석 결과이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예 및 비교예에 따른 XPS(X-ray Photoelectron spectroscopy) 분석 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0023] 이하에서는 첨부한 도면을 참조하여 본 발명을 설명하기로 한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며, 따라서 여기에서 설명하는 실시예로 한정되는 것은 아니다.

[0024] 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 "연결"되어 있다고 할 때, 이는 "직접적으로 연결"되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 부재를 사이에 두고 "간접적으로 연결"되어 있는 경우도 포함한다. 또한 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 구비할 수 있다는 것을 의미한다.

[0025] 본 발명의 일 측면은 (a) 금속 판을 에칭하는 단계; (b) 에칭된 상기 금속 판을 반응기에 위치시킨 후 수소 및 불활성 가스를 포함하는 혼합 가스에 노출시키는 단계; (c) 상기 반응기를 승온시켜 상기 금속 판 상의 산화물 층을 제거하는 단계; (d) 상기 반응기에 탄소계 가스를 주입하여 상기 금속 판 상에 그래핀을 증착시키는 단계; 를 포함하고, 상기 혼합 가스 중 수소의 유량이 500 내지 1,000 sccm 인, 그래핀 코팅 금속 판의 제조방법을 제공한다.

[0026] 상기 금속 판이 몰리브데늄, 로듐, 구리, 니켈, 코발트, 철, 루테늄, 백금, 팔라듐, 금, 은, 알루미늄, 마그네슘, 크롬, 망간, 실리콘, 탄탈륨, 티타늄, 텅스텐, 바나듐, 이리듐, 우라늄, 지르코늄 및 이들 중 2이상의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 하나일 수 있고, 바람직하게는 몰리브데늄일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0027] 상기 금속 판의 형태가 호일, 평판, 블록 또는 튜브형 등으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나일 수 있고, 바람직하게는 호일 형태일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0028] 상기 (a) 단계에서, 상기 에칭이 질산, 황산, 초산 및 인산 및 이들 중 2 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 하나, 바람직하게는, 질산에 의해 수행될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 산을 이용하여 에칭을 수행함으로써 상기 금속 판의 불순물 또는 금속 잔류물 등을 제거할 수 있고, 상기 금속 판의 표면을 광학적으로 평평하고, 결함이 없는 표면으로 만들어 반응성을 높여 줄 수 있으며, 그에 따라 그래핀 형성 시 결함을 줄일 수 있다.

[0029] 상기 에칭이 5 내지 60분, 바람직하게는, 10 내지 30분 간 수행될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 에칭이 5분 미만으로 수행되는 경우 금속 판의 불순물 또는 금속 잔류물 등을 충분히 제거하기 어렵고, 60분을 초과하여 수행되는 경우 과도하게 에칭이 수행되어 금속 판의 표면 평활도가 저하될 수 있다.

[0030] 상기 (b) 단계의 상기 불활성 가스, 예를 들어, 아르곤 가스의 유량이 200 내지 1,000 sccm일 수 있고, 바람직하게는 400 내지 600 sccm일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 범위를 벗어나면 상기 금속 판 표면의 원자들이 표면 이동속도에 영향을 받아 결정면으로 배향된 고품질의 그래핀 박막을 제조하기 어렵다.

[0031] 상기 (c) 단계가 700 내지 1,500℃에서 수행될 수 있고, 바람직하게는, 900 내지 1200℃에서 수행될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 온도가 700℃ 미만이면 그래핀이 충분히 성장하기 어렵고, 1,500℃ 초과이면 생성된 그래핀이 임의로 분해되어 불필요한 결함이 발생할 수 있다.

[0032] 상기 (c) 단계가 상기 반응기 승온 이후 5 내지 30분 동안 수행될 수 있고, 바람직하게는, 7 내지 15분 동안 수행될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 반응이 5분 미만으로 수행되는 경우 상기 금속 판 상의 산화물 층을 충분히 제거하기 어렵고, 30분을 초과하여 수행되는 경우 에너지 효율이 저하될 수 있다.

[0033] 상기 탄소계 가스는 탄화수소 가스, 기상 탄화수소 화합물, 탄소수 1 내지 6의 기상 알코올, 일산화탄소 및 이들 중 2 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 하나일 수 있고, 바람직하게는, 탄화수소 가스일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 탄소계 가스는 그래핀을 생성하기 위한 탄소 공급원이다.

[0034] 상기 탄화수소 가스는 메탄, 에탄, 프로판, 부탄, 에틸렌, 프로필렌, 부틸렌, 아세틸렌, 부타디엔 및 이들 중 2 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 하나일 수 있고, 바람직하게는, 취급이 용이한 메탄일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0035] 상기 기상 탄화수소 화합물은 펜탄, 헥산, 사이클로헥산, 벤젠, 톨루엔, 자일렌 및 이들 중 2 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 하나일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0036] 상기 (d) 단계의 상기 탄소계 가스의 유량이 50 내지 200 sccm 일 수 있고, 바람직하게는 80 내지 120 sccm일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 탄소계 가스의 유량이 50 sccm 미만이면 그래핀 형성을 위한 충분한 탄소가 공급되지 않아 결정성이 높은 그래핀을 생성하기 어렵고, 200 sccm 초과이면 탄소가 과공급되어 적층 정도가 균일하지 않은 그래핀이 생성될 수 있다.

[0037] 상기 (d) 단계의 상기 증착이 3 내지 30분 동안 수행될 수 있고, 바람직하게는, 7 내지 15분 동안 수행될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 증착이 3분 미만으로 수행되는 경우 탄소계 가스가 고온에서 탄소 원자와 수소 원자로 분리되어 분리된 탄소 원자가 가열된 상기 금속 판 표면에 증착되는데 충분한 시간이 주어지지 않아 그래핀이 제조되기 어렵고, 15분을 초과하여 수행되는 경우 그래핀의 적층 빈도 증가로 두께가 두꺼워져 투명도가 낮아 그래핀의 활용 범위가 축소될 수 있다.

[0038] 상기 그래핀의 라만 분광 강도비(I_D/I_G)가 0.8 이하일 수 있고, 바람직하게는, 0.45 내지 0.6 일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 빛의 산란 현상을 이용한 비파괴 분석 방법으로 분자 구조에 관한 정보를 얻을 수 있는 라만 분광기(Raman spectroscopy)은 원자 한 층 두께의 그래핀 구조에 관한 연구를 수행하는데 매우 유용하게 이용되고 있다.

[0039] 그래핀의 라만 스펙트럼에서 파수 1,585 cm^{-1}에 위치한 탄소의 sp^2 결합에 의한 G-밴드(G-band), 파수 2,680 cm^{-1}에 위치한 이중산란에 의한 2D-밴드(2D-band) 및 파수 1,350 cm^{-1}에 위치한 포논에 의한 비탄성 산란과 결손(defect)/치환 지점 주변에서의 탄성 산란을 나타내는 D-밴드(D-band)를 나타낼 수 있다. D-밴드는 탄성 산란이 관여하기 때문에 결손/치환 지점뿐만 아니라 그래핀의 가장자리에서도 나타난다. 이에 따라 2D-밴드는 그래핀의 두께를 측정하는데 유용하며, D-밴드와 G-밴드의 강도비(I_D/I_G)를 계산하여 결함의 양을 산출할 수 있다.

[0040] 일반적으로, 무질서 탄소 또는 다결정 그래핀 등의 라만 분광 강도비(I_D/I_G)는 0.9 내외이다. 라만 분광 강도비(I_D/I_G)가 0.8 이하, 바람직하게는, 0.45 내지 0.6으로 감소하는 것은 결손/치환 지점을 나타내는 D-밴드의 강도가 상대적으로 감소하였음을 의미하므로, 그래핀 코팅의 품질이 향상되었음을 알 수 있다.

[0042] 이하, 본 발명의 실시예에 관하여 상세히 설명하기로 한다.

[0043] <u>그래핀 코팅 금속 판의 제조방법</u>

[0044] (1) 금속 판 에칭 단계

[0045] 1X1 cm^2 크기 및 두께 0.25 mm의 몰리브덴 호일(Mo foil, 99.95%)을 상온에서 20분간 산이 담겨있는 비커에 침지시킨다. 그 후 차례로 아세톤에 10분, 에탄올에 10분 침지시킨다.

[0046] (2) 그래핀 증착 단계

[0047] 상기 도 1의 화학기상증착법의 반응 단계 모식도를 참고하여 상세히 설명하기로 한다.

[0048] (제1 단계) 상기 (1) 단계의 금속 판을 석영 튜브에 올려두고 대기압에서 아르곤/수소 가스를 주입하며 1,000 ℃ 까지 온도를 상승시킨다. 이 때, 아르곤 가스의 주입 속도는 500 sccm이고, 수소 가스의 주입 속도는 200 내지 1,000 sccm이다.

[0049] (제2 단계) 석영 튜브를 10분 간 성장 온도인 1000℃로 유지한다.

[0050] (제3 단계) 메탄/아르곤/수소 혼합가스에 10분 간 노출시킨다. 이 때, 메탄, 아르곤의 가스 주입 속도는 각 100, 500 sccm이고, 수소 가스의 주입 속도는 상기 제1 단계와 동일하다.

[0051] (제4 단계) 50℃/min의 속도로 실온이 될 때까지 냉각시킨다. 냉각 시 아르곤/수소 가스를 사용하며, 이 때, 석영 튜브는 밀폐시킨다. 아르곤의 가스 주입 속도는 500 sccm이고, 수소 가스의 주입 속도는 상기 제1 단계와 동일하다.

[0052] <u>실시예 및 비교예</u>

[0053] 하기 표 1에 상기 그래핀 코팅 금속 판의 제조방법에 따라 실시예 및 비교예에 따른 실험 변수를 나타내었다.

표 1

[0054]

구분	에칭 용액(산)	수소 가스 주입 속도(sccm)
실시예 1	질산	1,000
실시예 2	질산	500
비교예 1	질산	200
비교예 2	아세트산	200
비교예 3	염산	200

[0056] 상기 실시예 및 비교예에서 제조된 그래핀 코팅 금속 판의 특성을 분석하는 방법은 다음과 같다.

[0057] 상기 실시예 및 비교예를 통해 제조된 그래핀 코팅 금속 판을 라만 분광기(Raman spectroscopy)를 이용하여 분석하였다.

[0058] 상기 실시예 및 비교예를 통해 제조된 그래핀 코팅 금속 판의 산화에 대한 보호벽 성능을 평가하기 위해 대기압 환경 아래 2시간 동안 300℃ 오븐에서 가열하는 산화 작업을 수행하였다.

[0059] 그 후 실시예 및 비교예를 통해 제조된 그래핀 코팅 금속 판의 산화물 생성을 조사하기 위하여 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy) 측정 및 EDS(Energy dispersive X-ray spectroscopy) 분석을 수행하였다.

[0060] 도 2는 상기 실시예 및 비교예를 통해 제조된 그래핀 코팅 금속 판의 라만 스펙트럼 분석 결과이다. D-밴드와 G-밴드의 강도비(I_D/I_G)를 계산하여 결함의 양을 산출할 수 있다. 비교예 3의 경우 무질서 탄소 또는 품질 다결정 그래핀을 나타내는 0.97의 값이 측정되었다. 비교예 1 내지 3의 강도비(I_D/I_G)를 비교해보면, 에칭 용액을 각 질산, 아세트산, 염산을 사용한 것을 제외하고 같은 조건 아래에서 그래핀 코팅 금속 판을 제조하였을 경우 에칭 용액을 질산으로 사용한 비교예 1이 최저 0.89의 강도비(I_D/I_G)를 나타낸다. 이는 질산의 에칭 능력이 질산이나 아세트산에 비해 뛰어남을 알 수 있다.

[0061] 또한, 금속 판 표면에 그래핀을 성장시키기 전 에칭 단계를 거치며 금속 표면의 불순물 및 금속 잔류물을 제거함에 따라, 에칭 단계를 거치지 않은 금속 판 표면에 성장시킨 그래핀보다 결함이 적은 고품질의 그래핀을 제조할 수 있음을 알 수 있다.

[0062] 실시예 1, 2의 강도비(I_D/I_G)를 비교해보면, 수소 기체를 각 1,000, 500 sccm으로 주입한 것을 제외하고 같은 조건 아래에서 그래핀 코팅 금속 판을 제조하였을 경우, 수소 기체의 주입 속도가 1,000 sccm인 실시예 1이 최저 0.51의 강도비(I_D/I_G)를 나타내어, 수소 기체의 주입 속도가 금속 판 표면에 제조되는 그래핀의 품질에 영향을 미침을 알 수 있다.

[0063] 도 3은 상기 실시에 및 비교예를 통해 제조된 그래핀 코팅 금속 판의 산화 작업 수행 후 XPS 분석 결과이다. 상기 산화 작업 수행 후 그래핀 코팅 금속 판의 산소/탄소(O/C) 비를 구하여 산화 방지막의 성능을 확인할 수 있다.

[0064] 하기 표 2에 상기 XPS 분석 결과 및 O/C 비를 수치로 나타내었고, 하기 표 3에 EDS 분석 결과를 나타내었다.

표 2

[0065]

원소	실시예 1	실시예 2	비교예 1	비교예 2	비교예 3
C	45.10	43.25	40.40	33.04	27.11
O	17.82	19.77	20.67	30.38	37.71
Mo	37.08	36.98	38.94	36.14	35.18
O/C 비	0.40	0.46	0.51	0.92	1.39

[0066] (단위: 중량%)

표 3

[0067]

구분	원소	실시예 1	실시예 2	비교예 1	비교예 2	비교예 3
산화 작업 수행 전	Mo	39.08	42.11	44.75	47.26	49.03
	C	60.92	57.89	55.25	52.74	50.97
	O	-	-	-	-	-
산화 작업 수행 후	Mo	34.49	32.96	30.94	29.70	32.24
	C	56.89	53.62	54.58	54.61	50.03
	O	8.62	13.42	14.49	15.68	17.73

[0068] (단위: 중량%)

[0069] 일반적으로, 고온에서 장시간 샘플을 열처리하는 경우, 산소는 그래핀 코팅의 결정립계를 관통할 수 있다. 하지만, 300℃의 높은 온도에서 산화 작업을 수행하는 경우 샘플 표면이 산화될 수 있다. 비교예 3의 경우 가장 높은 1.39의 O/C 비 및 17.73의 산소 함유량을 나타내어 몰리브덴 호일의 산화 방지막으로써의 성능을 구현하기 어렵다.

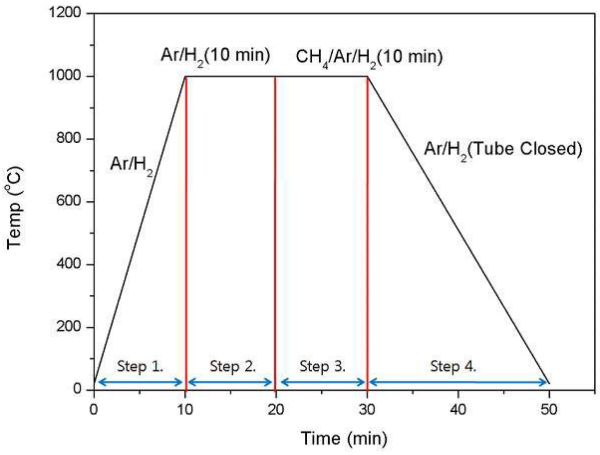
[0070] 상기 표 2 및 표 3의 결과 모두, 에칭 용액을 질산으로 사용하였을 경우 아세트산이나 염산을 사용한 경우에 비해 낮은 O/C 비 및 산소 함유량을 가진다. 즉, 에칭 용액으로 질산을 사용할 경우 금속 판의 불순물 및 금속 잔류물을 제거하는데 용이함을 알 수 있다. 또한, 라만 분광 강도비(I_D/I_G)의 결과와 마찬가지로, 수소 주입 속도가 1,000 sccm에 가까울수록 낮은 O/C 비 및 산소 함유량을 가지며, 고품질의 그래핀이 금속 판 표면에 성장됨을 알 수 있다.

[0072] 전술한 본 발명의 설명은 예시를 위한 것이며, 본 발명이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수 있다.

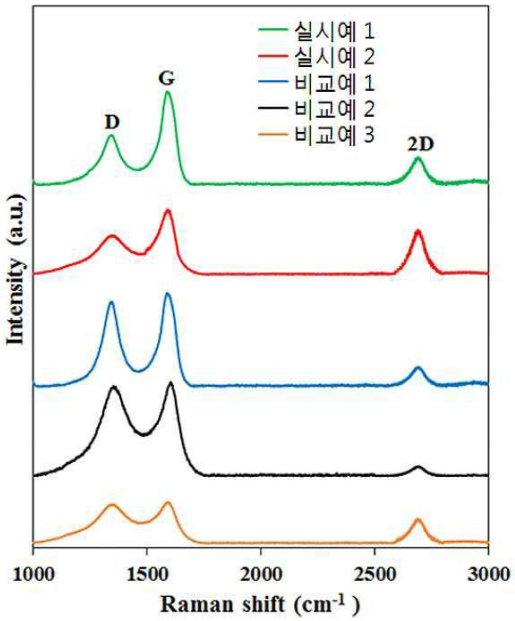
[0073] 본 발명의 범위는 후술하는 청구범위에 의하여 나타내어지며, 청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

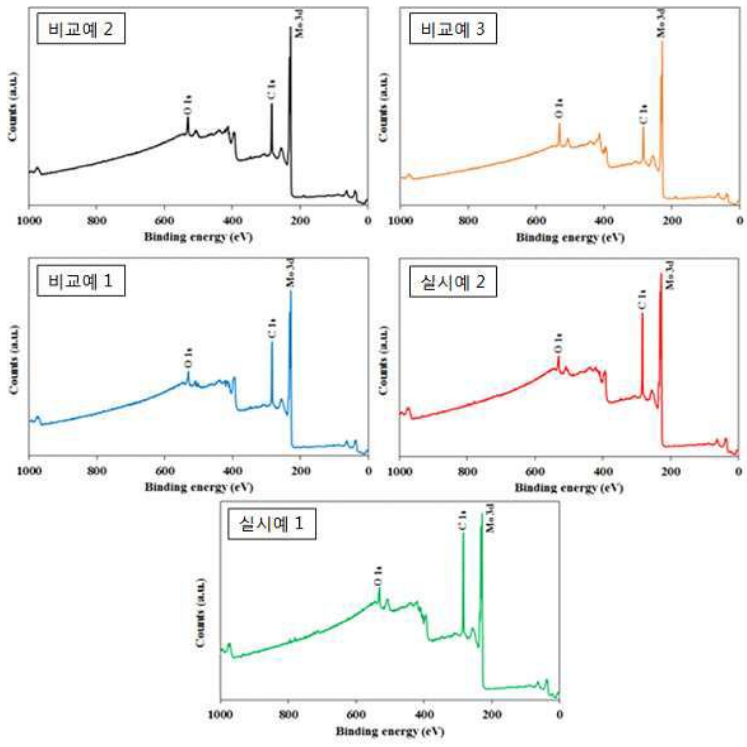
도면1



도면2


실시예 1
실시예 2
비교예 1
비교예 2
비교예 3
D
G
2D
Intensity (a.u.)
1000
1500
2000
2500
3000
Raman shift (cm-1)

도면3


비교예 2
비교예 3
비교예 1
실시예 2
실시예 1
Counts (a.u.)
Binding energy (eV)