



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0144658

(43) 공개일자 2015년12월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C01B 31/04 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-0073787

(22) 출원일자 2014년06월17일

심사청구일자 2014년06월17일

(71) 출원인

서울대학교산학협력단

서울특별시 관악구 관악로 1 (신림동)

고려대학교 산학협력단

서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)

(72) 발명자

손병혁

서울특별시 관악구 관악로 1 서울대학교 자연과학대학 화학부

김성수

서울특별시 관악구 관악로 1 서울대학교 자연과학대학 화학부

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

김한

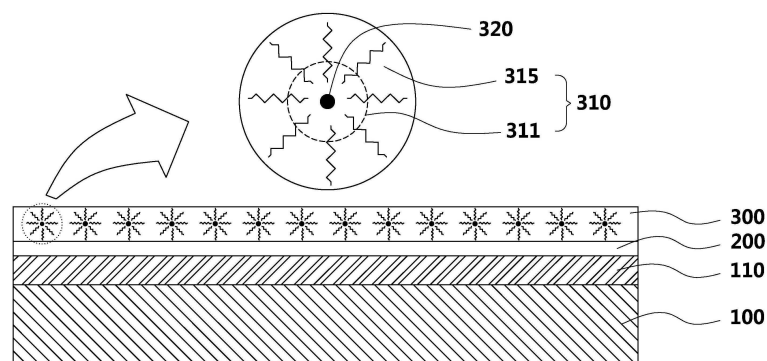
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 나노입자가 장식된 그래핀 제조방법

(57) 요약

나노입자가 장식된 그래핀 제조방법이 개시된다. 본 발명의 일 실시예에 따른 나노입자가 장식된 그래핀(10) 제조방법은, (a) 기판(100)을 준비하는 단계; (b) 기판(100) 상에 그래핀층(200)을 형성하는 단계; (c) 그래핀층(200) 상에 블록공중합체 마이셀(310) 및 블록공중합체 마이셀(310)에 도입된 나노입자(320)를 포함하는 블록공중합체 마이셀(block copolymer micelle)층(300)을 형성하는 단계; 및 (d) 나노입자(320)를 포함하는 블록공중합체 마이셀층(300)을 열처리(H)하여 블록공중합체 마이셀층(300)을 제거함으로써 그래핀층(200) 상에 나노입자(320)를 장식하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.

대표도 - 도3



(72) 발명자

한창수

서울특별시 성북구 안암로 145 고려대학교 기계공학부

우주연

서울특별시 성북구 안암로 145 고려대학교 기계공학부

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2011-0031635

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 나노기반 소프트일렉트로닉스 연구단

연구사업명 글로벌프론티어사업

연구과제명 2D소재의 소프트소자화 공정기술

기 여 율 1/1

주관기관 고려대학교

연구기간 2011.09.29 ~ 2020.08.31

명세서

청구범위

청구항 1

- (a) 기판을 준비하는 단계;
- (b) 상기 기판 상에 그래핀층을 형성하는 단계;
- (c) 상기 그래핀층 상에 블록공중합체 마이셀 및 상기 블록공중합체 마이셀에 도입된 나노입자를 포함하는 블록공중합체 마이셀(block copolymer micelle)층을 형성하는 단계; 및
- (d) 상기 나노입자를 포함하는 블록공중합체 마이셀층을 열처리하여 블록공중합체 마이셀층을 제거함으로써 상기 그래핀층 상에 상기 나노입자를 장식하는 단계를 포함하는, 나노입자가 장식된 그래핀 제조방법.

청구항 2

- 제1항에 있어서,
상기 그래핀층은 산화 그래핀(graphene oxide) 또는 환원된 산화 그래핀(reduced graphene oxide)을 포함하는, 나노입자가 장식된 그래핀 제조방법.

청구항 3

- 제1항에 있어서,
상기 (c) 단계의 상기 나노입자는, 상기 나노입자를 포함하는 선구물질이 상기 블록공중합체 마이셀의 코어 블록에 결합됨으로써 상기 블록공중합체 마이셀에 도입되는, 나노입자가 장식된 그래핀 제조방법.

청구항 4

- 제3항에 있어서,
상기 (c) 단계는,
(c1) 이중블록공중합체(diblock copolymer)를, 상기 이중블록공중합체의 어느 한 고분자 블록을 선택적으로 녹이는 용매에 용해시켜 상기 블록공중합체 마이셀 형태로 분산시킨 블록공중합체 마이셀 용액을 만드는 단계;
(c2) 상기 블록공중합체 마이셀 용액에 상기 나노입자를 포함하는 상기 선구물질을 혼합하여 나노입자 선구물질-블록공중합체 마이셀 혼합 용액을 만드는 단계; 및
(c3) 상기 나노입자 선구물질-블록공중합체 마이셀 혼합 용액을 상기 그래핀층 상에 코팅하여 상기 나노입자를 포함하는 상기 선구물질이 도입된 블록공중합체 마이셀층을 형성하는 단계를 포함하는, 나노입자가 장식된 그래핀 제조방법.

청구항 5

- 제4항에 있어서,
상기 이중블록공중합체는 폴리스티렌-폴리(4-비닐피리딘)(polystyrene-poly(4-vinylpyridine)), 폴리스티렌-폴리(2-비닐피리딘)(polystyrene-poly(2-vinylpyridine)), 폴리스티렌-폴리에틸렌옥사이드(polystyrene-polyethyleneoxide), 폴리스티렌-폴리아크릴산(polystyrene-polyacrylate), 폴리스티렌-폴리아크릴산나트륨(polystyrene-sodium polyacrylate) 또는 폴리(N-이소프로필아크릴아미드)-폴리락타이드산(poly(N-isopropylacrylamide)-poly(lactide)) 중 어느 하나인, 나노입자가 장식된 그래핀 제조방법.

청구항 6

제4항에 있어서,

상기 용매는 물, 톨루엔(toluene), 클로로폼(chloroform) 또는 N, N-디메틸아세트아미드(N,N-dimethylacetamide) 중 어느 하나인, 나노입자가 장식된 그래핀 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 나노입자는 금(Au), 은(Ag), 백금(Pt), 팔라듐(Pd), 코발트(Co), 니켈(Ni), 산화철(Fe_2O_3) 또는 산화아연(ZnO) 중 어느 하나인, 나노입자가 장식된 그래핀 제조방법.

청구항 8

제3항에 있어서,

상기 선구물질은 HAuCl_4 , $\text{Ag}(\text{O}_2\text{CCH}_3)$, H_2PtCl_6 , $\text{Pd}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2$, CoCl_2 , NiCl_2 , FeCl_3 , ZnCl_2 중 어느 하나인, 나노입자가 장식된 그래핀 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 (d) 단계의 열처리는 350°C 내지 450°C 에서 수행되는, 나노입자가 장식된 그래핀 제조방법.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 (a) 단계는,

(a1) 기판을 준비하는 단계; 및

(a2) 상기 기판 상에 중간층을 형성하는 단계

를 포함하는, 나노입자가 장식된 그래핀 제조방법.

청구항 11

제10항에 있어서,

(e) 상기 나노입자가 장식된 그래핀층 상에 상기 그래핀층이 분해되지 않도록 지지하는 지지층을 형성하는 단계; 및

(f) 수산화소듐(NaOH) 용액에 침지하여 상기 중간층을 식각함으로써 상기 나노입자가 장식된 그래핀층을 상기 기판과 분리하는 단계

를 더 포함하는, 나노입자가 장식된 그래핀 제조방법.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 중간층은 산화규소(silicon oxide)를 포함하고, 상기 지지층은 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA)를 포함하는, 나노입자가 장식된 그래핀 제조방법.

청구항 13

제4항에 있어서,

상기 이중블록공중합체의 분자량을 제어하여 상기 그래핀층 상에 도입되는 상기 나노입자의 크기를 제어하는, 나노입자가 장식된 그래핀 제조방법.

청구항 14

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항의 제조방법을 이용하여 제조된, 나노입자가 장식된 그래핀.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 나노입자가 장식된 그래핀 제조방법에 관한 것이다. 보다 상세하게는, 블록공중합체 마이셀을 사용하여 그래핀 상에 나노입자를 일정한 크기와 균일한 간격을 가지도록 도입한, 나노입자가 장식된 그래핀 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 나노입자는 크기가 1 nm에서 100 nm 정도의 크기를 가지는 입자를 말한다. 나노입자는 그 입자가 가지는 체적에 비해서 표면적이 상대적으로 큰 특징을 가지고 있는데, 이와 같은 특징 때문에 일반적인 벌크 형태의 물질과는 다른 전기적, 광학적, 자기적 특성을 나타내게 된다. 그래핀(graphene)은 육방 배열을 이루며 결합된 탄소 원자들로 구성된 평면 물질이며, 원자 하나 정도의 두께를 가진 2차원 탄소 구조이다. 그래핀은 우수한 전도성, 기계적 특성을 나타내며, 열적, 화학적 안정성이 뛰어난 이점이 있다. 따라서, 나노입자와 그래핀을 통합하여 시너지 효과를 이용하기 위한 연구가 이루어지고 있다.

[0003] 종래의 나노입자를 그래핀에 장식하기 위한 방법으로, 인시츄(in situ) 방법이 주로 활용되었다. 이는 나노입자와 그래핀을 용액 상태에서 교반하는 방법으로서, 비교적 간단하게 나노입자가 부착된 그래핀 분산액을 제조할 수 있는 장점이 있었다. 하지만, 그래핀에 부착된 나노입자의 크기나 모양이 일정하지 않고, 응집이 되는 등 균일성이 매우 떨어지는 문제점이 있었다.

[0004] 또한, 종래의 나노입자를 그래핀에 장식하기 위한 방법으로서, 엑시츄(ex situ) 방법이 있는데, 이는 합성된 나노입자를 그래핀 분산액과 혼합하여 나노입자를 그래핀에 장식하는 방법이다. 상기 방법은 그래핀과 나노입자 사이의 단순한 물리적 흡착을 이용한 것이기 때문에 그래핀 상에 나노입자가 부착되는 양을 제어하기 어려운 문제가 있었다. 또한, 나노입자가 합성될 때, 안정화를 위한 계면 활성제로 나노입자를 커버하기 때문에, 나노입자의 촉매 반응력이 낮아지고, 그래핀의 고유 특성을 발휘시키기 어려운 문제점이 있었다.

[0005] 따라서, 그래핀에 나노입자를 장식하는 새로운 접근이 필요한 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명은 상기와 같은 종래 기술의 제반 문제점을 해결함과 동시에 그래핀 상에 크기와 모양이 일정한 나노입자를 장식할 수 있는, 나노입자가 장식된 그래핀 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0007] 또한, 그래핀 상에 장식되는 나노입자의 크기와 밀도를 제어할 수 있는, 나노입자가 장식된 그래핀 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0008] 상기의 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 일 실시예에 따른 나노입자가 장식된 그래핀 제조방법은, (a) 기판을 준비하는 단계; (b) 상기 기판 상에 그래핀층을 형성하는 단계; (c) 상기 그래핀층 상에 블록공중합체 마이셀 및 상기 블록공중합체 마이셀에 도입된 나노입자를 포함하는 블록공중합체 마이셀(block copolymer micelle)층을 형성하는 단계; 및 (d) 상기 나노입자를 포함하는 블록공중합체 마이셀층을 열처리하여 블록공중합체 마이셀층을 제거함으로써 상기 그래핀층 상에 상기 나노입자를 장식하는 단계를 포함한다.

[0009] 상기 그래핀층은 산화 그래핀(graphene oxide) 또는 환원된 산화 그래핀(reduced graphene oxide)을 포함할 수 있다.

[0010] 상기 (c) 단계의 상기 나노입자는, 상기 나노입자를 포함하는 선구물질이 상기 블록공중합체 마이셀의 코어 블록에 결합됨으로써 상기 블록공중합체 마이셀에 도입되는, 나노입자가 장식된 그래핀 제조방법.

[0011] 상기 (c) 단계는, (c1) 이중블록공중합체(diblock copolymer)를, 상기 이중블록공중합체의 어느 한 고분자 블록을 선택적으로 녹이는 용매에 용해시켜 상기 블록공중합체 마이셀 형태로 분산시킨 블록공중합체 마이셀 용액을

만드는 단계; (c2) 상기 블록공중합체 마이셀 용액에 상기 나노입자를 포함하는 상기 선구물질을 혼합하여 나노입자 선구물질-블록공중합체 마이셀 혼합 용액을 만드는 단계; 및 (c3) 상기 나노입자 선구물질-블록공중합체 마이셀 혼합 용액을 상기 그래핀층 상에 코팅하여 상기 나노입자를 포함하는 상기 선구물질이 도입된 블록공중합체 마이셀층을 형성하는 단계를 포함할 수 있다.

[0012] 상기 이중블록공중합체는 폴리스티렌-폴리(4-비닐피리딘)(polystyrene-poly(4-vinylpyridine)), 폴리스티렌-폴리(2-비닐피리딘)(polystyrene-poly(2-vinylpyridine)), 폴리스티렌-폴리에틸렌옥사이드(polystyrene-polyethyleneoxide), 폴리스티렌-폴리아크릴산(polystyrene-polyacrylate), 폴리스티렌-폴리아크릴산나트륨(polystyrene-sodium polyacrylate) 또는 폴리(N-이소프로필아크릴아미드)-폴리락타이드산(poly(N-isopropylacrylamide)-poly(lactide)) 중 어느 하나일 수 있다.

[0013] 상기 용매는 물, 톨루엔(toluene), 클로로폼(chloroform) 또는 N, N-디메틸아세트아미드(N,N-dimethylacetamide) 중 어느 하나일 수 있다.

[0014] 상기 나노입자는 금(Au), 은(Ag), 백금(Pt), 팔라듐(Pd), 코발트(Co), 니켈(Ni), 산화철(Fe_2O_3) 또는 산화아연(ZnO) 중 어느 하나일 수 있다.

[0015] 상기 선구물질은 HAuCl_4 , $\text{Ag}(\text{O}_2\text{CCH}_3)$, H_2PtCl_6 , $\text{Pd}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2$, CoCl_2 , NiCl_2 , FeCl_3 , ZnCl_2 중 어느 하나일 수 있다.

[0016] 상기 (d) 단계의 열처리는 350℃ 내지 450℃에서 수행될 수 있다.

[0017] 상기 (a) 단계는, (a1) 기판을 준비하는 단계; 및 (a2) 상기 기판 상에 중간층을 형성하는 단계를 포함할 수 있다.

[0018] (e) 상기 나노입자가 장식된 그래핀층 상에 상기 그래핀층이 분해되지 않도록 지지하는 지지층을 형성하는 단계; 및 (f) 수산화소듐(NaOH) 용액에 침지하여 상기 중간층을 식각함으로써 상기 나노입자가 장식된 그래핀층을 상기 기판과 분리하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0019] 상기 중간층은 산화규소(silicon oxide)를 포함하고, 상기 지지층은 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA)를 포함할 수 있다.

[0020] 상기 이중블록공중합체의 분자량을 제어하여 상기 그래핀층 상에 도입되는 상기 나노입자의 크기를 제어할 수 있다.

발명의 효과

[0021] 본 발명에 의하면, 그래핀 상에 크기와 모양이 일정한 나노입자를 장식할 수 있는 효과가 있다.

[0022] 또한, 본 발명에 의하면, 그래핀 상에 장식되는 나노입자의 크기와 밀도를 제어할 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0023] 도 1 내지 도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 나노입자가 장식된 그래핀을 제조하는 과정을 나타내는 도면이다.

도 9 내지 도 11은 본 발명의 제1 실시예에 따른 AFM(atomic force microscope) 및 TEM(transmission electron microscope) 사진이다.

도 12는 본 발명의 제2 실시예에 따른 TEM 사진이다.

도 13은 본 발명의 제3 실시예에 따른 AFM 및 TEM 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0024] 후술하는 본 발명에 대한 상세한 설명은, 본 발명이 실시될 수 있는 특정 실시예를 예시로서 도시하는 첨부 도면을 참조한다. 이들 실시예는 당업자가 본 발명을 실시할 수 있기에 충분하도록 상세히 설명된다. 본 발명의 다양한 실시예는 서로 다르지만 상호 배타적일 필요는 없음이 이해되어야 한다. 예를 들어, 여기에 기재되어 있는 특정 형상, 구조 및 특성은 일 실시예에 관련하여 본 발명의 정신 및 범위를 벗어나지 않으면서 다른 실시예로 구현될 수 있다. 또한, 각각의 개시된 실시예 내의 개별 구성요소의 위치 또는 배치는 본 발명의 정신 및

범위를 벗어나지 않으면서 변경될 수 있음이 이해되어야 한다. 따라서, 후술하는 상세한 설명은 한정적인 의미로서 취하려는 것이 아니며, 본 발명의 범위는, 적절하게 설명된다면, 그 청구항들이 주장하는 것과 균등한 모든 범위와 더불어 첨부된 청구항에 의해서만 한정된다. 도면에서 유사한 참조부호는 여러 측면에 걸쳐서 동일하거나 유사한 기능을 지칭하며, 길이 및 면적, 두께 등과 그 형태는 편의를 위하여 과장되어 표현될 수도 있다.

- [0025] 이하에서는, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 본 발명을 용이하게 실시할 수 있도록 하기 위하여, 본 발명의 바람직한 실시예들에 관하여 첨부된 도면을 참조하여 상세히 설명하기로 한다.
- [0026] 도 1 내지 도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 나노입자(320)가 장식된 그래핀(10)을 제조하는 과정을 나타내는 도면이다.
- [0027] 도 1의 (a)를 참조하면, 우선, 기판(100)을 준비한다. 기판(100)은 실리콘 재질인 것이 바람직하나, 350℃ 이상의 온도에서 내열성이 있는 재질이라면 이에 제한되지는 않는다.
- [0028] 한편, 도 1의 (b)를 참조하면, 기판(100) 상에 그래핀층(200)을 형성하기에 앞서, 기판(100) 상에 중간층(110)을 형성할 수 있다. 중간층(110)은 후속 공정에서 수산화소듐(NaOH) 등을 이용하여 기판(100)과 그래핀층(200)을 용이하게 분리하기 위해서 형성하는 것으로, 산화규소(silicon oxide) 재질인 것이 바람직하다. 그리고, 그래핀은 실리콘 기판(100)보다 산화규소와 접착력이 좋으므로, 산화규소 중간층(110) 상에 그래핀층(200)을 형성하는 것이 유리하다. 이하에서는, 기판(100) 상에 산화규소 중간층(110)을 형성한 것을 상정하여 설명한다.
- [0029] 다음으로, 도 2를 참조하면, 중간층(110) 상에 그래핀층(200)을 형성한다. 그래핀층(200)은 산화 그래핀(graphene oxide, GO) 또는 환원된 산화 그래핀(reduced graphene oxide, rGO)을 포함할 수 있다.
- [0030] 그래핀층(200)은 산화 그래핀(GO) 또는 환원된 산화 그래핀(rGO)을 물 등에 분산시킨 분산액을 스핀 코팅(spin coating)과 같은 박막 형성 방법을 이용하여 중간층(110) 상에 형성할 수 있다.
- [0031] 다음으로, 도 3을 참조하면, 그래핀층(200) 상에 블록공중합체 마이셀(310) 및 블록공중합체 마이셀(310)에 도입된 나노입자(320)를 포함하는 블록공중합체 마이셀(block copolymer micelle)층(300)을 형성한다. 본 발명은 나노입자(320)가 도입된 블록공중합체 마이셀(310)을 이용하여, 나노입자(320)가 그래핀층(200) 상에서 응집됨이 없이 일정한 크기와 균일한 간격을 가지도록 도입한 것을 특징으로 한다.
- [0032] 마이셀(micelle)은 한 물질 내에 비극성 원자단과 극성 원자단이 있어, 용매 내에서 한쪽 원자단이 바깥쪽에 위치하고 나머지 원자단이 안쪽에 위치하여 안정을 이루는 구조이다. 본 명세서에 있어서, 블록공중합체 마이셀(310)은, 이중블록공중합체(diblock copolymer) 중 어느 한 고분자 블록을 선택적으로 녹이는 용매에 의해, 녹지 않는 블록으로 구성되는 코어 블록(311)과 녹는 블록으로 구성되는 코로나 블록(315)으로 이루어 지는 형태의 마이셀(310)을 의미하는 것으로 이해되어야 한다.
- [0033] 그리고, 본 발명은 나노입자(320)가 직접적으로 블록공중합체 마이셀(310)의 코어 블록(311)에 도입되는 것보다는, 나노입자(320)를 포함하는 선구물질이 이온 상태로 코어 블록(311)에 결합됨에 따라 나노입자(320)가 블록공중합체 마이셀(310)에 도입되는 것으로 이해되어야 한다.
- [0034] 이중블록공중합체는 폴리스티렌-폴리(4-비닐피리딘)(polystyrene-poly(4-vinylpyridine), PS-P4VP), 폴리스티렌-폴리(2-비닐피리딘)(polystyrene-poly(2-vinylpyridine), PS-P2VP), 폴리스티렌-폴리에틸렌옥사이드(polystyrene-polyethyleneoxide, PS-PEO), 폴리스티렌-폴리아크릴산(polystyrene-polyacrylate, PS-PAA), 폴리스티렌-폴리아크릴산나트륨(polystyrene-sodium polyacrylate, PS-PANa) 또는 폴리(N-이소프로필아크릴아미드)-폴리락타이드산(poly(N-isopropylacrylamide)-poly(lactide), PNIPAAm-PL) 중 어느 하나일 수 있다.
- [0035] (1) PS-P4VP의 코어 블록(311)은 P4VP, 코로나 블록(315)은 PS, (2) PS-P2VP의 코어 블록(311)은 P2VP, 코로나 블록(315)은 PS, (3) PS-PEO의 코어 블록(311)은 PEO, 코로나 블록(315)은 PS, (4) PS-PAA의 코어 블록(311)은 PAA, 코로나 블록(315)은 PS, (5) PS-PANa의 코어 블록(311)은 PANa, 코로나 블록(315)은 PS, (6) PNIPAAm-PL의 코어 블록(311)은 PL, 코로나 블록(315)은 PNIPAAm 이다.
- [0036] 그리고, 이중블록공중합체의 어느 한 고분자 블록을 선택적으로 녹이는 용매는 물, 톨루엔(toluene), 클로로폼(chloroform) 또는 N, N-디메틸아세트아미드(N,N-dimethylacetamide) 중 어느 하나일 수 있다.
- [0037] 이하에서는 이중블록공중합체로 폴리스티렌-폴리(4-비닐피리딘)(PS-P4VP)를 사용하고, 용매는 톨루엔을 사용한 것을 상정하여 설명한다.

- [0038] 먼저, 이중블록공중합체를, 이중블록공중합체의 어느 한 고분자 블록을 선택적으로 녹이는 용매에 용해시켜 블록공중합체 마이셀(310) 형태로 분산시킨 블록공중합체 마이셀(310) 용액을 만들 수 있다.
- [0039] 이어서, 블록공중합체 마이셀(310) 용액에 나노입자(320)를 포함하고 나노입자(320)를 합성할 수 있는 선구물질을 혼합하여 나노입자 선구물질-블록공중합체 마이셀 혼합 용액을 만들 수 있다.
- [0040] 나노입자(320)는 금(Au), 은(Ag), 백금(Pt), 팔라듐(Pd), 코발트(Co), 니켈(Ni), 산화철(Fe_2O_3) 또는 산화아연(ZnO) 중 어느 하나일 수 있고, 나노입자(320)를 포함하는 선구물질은 각각 HAuCl_4 , $\text{Ag}(\text{O}_2\text{CCH}_3)$, H_2PtCl_6 , $\text{Pd}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2$, CoCl_2 , NiCl_2 , FeCl_3 , ZnCl_2 를 사용할 수 있다. 다만, 상기 나노입자(320)와 선구물질 외에도 다른 물질의 사용이 제한되지는 않는다.
- [0041] 나노입자 선구물질-블록공중합체 마이셀 혼합 용액 내에서, 나노입자(320)의 선구물질은 블록공중합체 마이셀(310)의 코어 블록(311) 내의 공간에 위치할 수 있다. 다시 말해, 나노입자(320)를 포함하는 선구물질이 이온 상태로 코어 블록(311)에 결합될 수 있고, 이에 따라 나노입자(320)를 블록공중합체 마이셀(310)이 둘러싸는 형태가 만들어질 수 있다. 이로 인해, 나노입자(320)가 블록공중합체 마이셀(310)에 도입될 수 있는 것이다.
- [0042] 한편, 이중블록공중합체의 분자량을 제어하여 블록공중합체 마이셀(310)의 코어 블록(311) 내의 공간에 위치하는 나노입자(320)의 선구물질의 양을 제어함에 따라 나노입자(320)의 크기를 제어할 수도 있다. 코어블록(311)에 위치하는 고분자 블록의 분자량이 클수록 코어 블록(311) 내의 공간이 크기 때문에 보다 많은 양의 나노입자(320)의 선구물질이 도입될 수 있으며, 고분자 블록의 분자량이 작을수록 코어 블록(311) 내의 공간이 작기 때문에 보다 적은 양의 나노입자(320)의 선구물질이 도입될 수 있다. 코어 블록(311) 내에 도입되는 나노입자(320)의 선구물질의 양이 나노입자(320)의 크기를 결정할 수 있다.
- [0043] 이어서, 나노입자 선구물질-블록공중합체 마이셀 혼합 용액을 스핀 코팅(spin coating)과 같은 박막 형성 방법을 이용하여, 그래핀층(200) 상에 나노입자(320)의 선구물질이 도입된 블록공중합체 마이셀층(300)을 형성할 수 있다. 이때, 블록공중합체 마이셀층(300)은 그래핀층(200) 상에 단층으로 형성되어, 블록공중합체 마이셀(310)이 단층으로 일정한 간격을 가지고 위치할 수 있다.
- [0044] 다음으로, 도 4를 참조하면, 열처리(H)를 수행하여 블록공중합체 마이셀층(300)을 제거할 수 있다. 350°C 이하의 온도로 열처리를 수행하면 블록공중합체 마이셀층(300) 내의 블록공중합체 마이셀(310)이 휘발되지 않고, 450°C 이상의 온도로 열처리를 수행하면 그래핀층(200)이 분해되는 문제가 발생할 수 있으므로, 열처리는 350°C 내지 450°C 에서 수행되는 것이 바람직하며, 공지의 열처리 장비를 제한없이 사용할 수 있다.
- [0045] 다음으로, 도 5를 참조하면, 열처리(H) 결과, 블록공중합체 마이셀층(300)의 블록공중합체 마이셀(310)은 분해, 휘발되고, 나노입자(320)는 그래핀층(200) 상에 부착되어 남아 있을 수 있다.
- [0046] 이처럼, 본 발명은 나노입자(320)가 도입된 블록공중합체 마이셀(310)을 이용하여, 나노입자(320)가 그래핀층(200) 상에서 응집됨이 없이 일정한 크기를 가지도록 위치되고, 블록공중합체 마이셀(310)만을 분해, 휘발시켜, 나노입자(320)가 그래핀층(200) 상에 균일한 간격을 가지고 장식될 수 있는 효과가 있다. 그리고, 본 발명은 이중블록공중합체의 분자량을 제어하여 블록공중합체 마이셀(310)의 코어 블록(311) 내의 공간 크기에 따른 나노입자의 크기를 제어할 수 있는 효과가 있다.
- [0047] 다음으로 도 6을 참조하여 후속 과정을 더 설명하면, 나노입자(320)가 장식된 그래핀층(200) 상에 지지층(400)을 형성할 수 있다. 지지층(400)은 추후 기관(100)과 나노입자(320)가 장식된 그래핀층(200)을 분리할 때, 그래핀층(200)에 점착되어 그래핀층(200)이 분해되는 것을 방지하는 역할을 하며, 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA) 재질인 것이 바람직하다.
- [0048] 다음으로, 도 7을 참조하면, 기관(100)과 그래핀층(200) 및 지지층(400)의 적층체를 분리할 수 있다. 수산화소듐(NaOH) 용액에 기관(100), 그래핀층(200) 및 지지층(400)의 적층체를 침지하여 중간층(110)을 식각함에 따라 분리를 수행할 수 있다.
- [0049] 다음으로, 지지층(400)을 구성하는 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA)를 아세톤 등으로 제거하면, 도 8과 같은 나노입자(320)가 장식된 그래핀(10)의 제조가 완성된다.
- [0050] (실험예)
- [0051] 이하에서는, 도 9 내지 도 13을 참조하여 나노입자(320)가 장식된 그래핀(10) 제조의 실험예를 살펴본다.

- [0052] 도 9 내지 도 11은 본 발명의 제1 실험예에 따른 AFM(atomic force microscope) 및 TEM(transmission electron microscope) 사진이다.
- [0053] 우선, 300nm 두께의 산화규소 중간층(110)이 형성된 실리콘 기판(100)을 준비하였다. 이어서, 산화 그래핀(GO)을 Hummer's method를 이용하여 합성하고, 합성된 산화 그래핀(GO)을 물에 분산시켜 0.1 wt%의 분산액을 얻었다. 이를 산화규소 중간층(110) 상에 스핀 코팅을 이용하여 30초 동안 2000rpm의 속도로 코팅하는 과정을 5회 반복하여 그래핀층(200)을 형성하였다. 도 9의 (a)의 상부 사진은 산화규소 중간층(110) 상에 형성된 그래핀층(200)의 AFM 사진이고, 하부 사진은 상부 흰 선에 따라 측정된 height profile을 나타낸다.
- [0054] 이어서, 상기 그래핀층(200)을 40℃ 온도, 진공 상태에서 10시간 말린 후에, 180℃의 하이드라진(hydrazine) 증기로 24시간동안 처리하여 두께가 약 2.3 nm인 환원된 산화 그래핀(rGO)을 포함하는 그래핀층(200)을 최종적으로 제조하였다. 환원된 산화 그래핀(rGO)은 산화 그래핀(GO)에서 -O, -OH 등 결합으로 작용할 수 있는 부분이 제거되어 그래핀의 특성을 보다 잘 발휘할 수 있는 이점이 있다. 도 9의 (b)의 상부 사진은 환원된 산화 그래핀(rGO)을 포함하는 그래핀층(200)의 AFM 사진이고, 하부 사진은 상부 흰 선에 따라 측정된 height profile을 나타낸다.
- [0055] 이어서, 환원된 산화 그래핀(rGO)을 포함하는 그래핀층(200) 상에, 금(Au) 나노입자(320)의 선구물질인 HAuCl₄ 및 PS 분자량을 109,000 g/mol, P4VP 분자량을 27,000g/mol로 포함하는 PS-P4VP 마이셀(310)이 포함된 나노입자 선구물질-블록공중합체 마이셀 혼합 용액을 60초 동안 2000rpm의 속도로 스핀 코팅하여 블록공중합체 마이셀층(300)을 형성하였다. 도 10의 (a)는 환원된 산화 그래핀(rGO)을 포함하는 그래핀층(200) 상에 PS-P4VP(109k-27k) 마이셀층(300)의 단층막이 형성된 AFM 사진이다.
- [0056] 이어서, 400℃로 30분간 열처리를 수행하여 PS-P4VP 마이셀(310)을 분해, 휘발시키고, 금 나노입자(320)가 장식된 그래핀층(200)을 제조하였다. 도 10의 (b)는 금 나노입자(320)가 장식된 그래핀층(200)의 AFM 사진이다.
- [0057] 이어서, 금 나노입자(320)가 장식된 그래핀층(200) 상에 폴리메틸메타크릴레이트 지지층(400)을 형성한 후, 수산화소듐(NaOH) 용액을 이용하여 기판(100)과 금 나노입자(320)가 장식된 그래핀층(200)을 분리하고, 아세톤으로 폴리메틸메타크릴레이트 지지층(400)을 제거하였다. 도 11은 PS-P4VP(109k-27k) 마이셀(310)로부터 제조한 금 나노입자(320)가 장식된 그래핀 필름(10)의 TEM 사진이다. 금 나노입자(320) 주위에 고분자 잔여물이 없고, 금 나노입자(320)가 일정한 크기를 가지고 균일한 간격으로 배치됨을 확인할 수 있었다.
- [0058] 도 12는 본 발명의 제2 실험예에 따른 TEM 사진이다.
- [0059] 제2 실험예는 상기 제1 실험예와 조건을 동일하게 하고, PS 분자량을 51,000 g/mol, P4VP 분자량을 18,000g/mol로 포함하는 PS-P4VP 마이셀(310)이 포함된 나노입자 선구물질-블록공중합체 마이셀 혼합 용액을 사용하였다. 도 12는 PS-P4VP(51k-18k) 마이셀(310) 제조한 금 나노입자(320)가 장식된 그래핀 필름(10)의 TEM 사진이다. 금 나노입자(320) 주위에 고분자 잔여물이 없고, 금 나노입자(320)가 일정한 크기를 가지고 균일한 간격으로 배치됨을 확인할 수 있었고, 도 11과 비교하였을 때, 더 작은 금 나노입자(320)가 조밀하게 배치됨을 확인할 수 있었다.
- [0060] 이는 도 11의 PS-P4VP(109k-27k) 마이셀(310)보다 도 12의 PS-P4VP(51k-18k) 마이셀(310)에서 P4VP의 분자량이 적으므로, 코어 블록(311) 내의 공간이 더 작게 형성되어 보다 적은 양의 나노입자(320)의 선구물질이 도입될 수 있기 때문이다. 도입된 나노입자(320)의 선구물질 양에 따라 보다 작은 나노입자(320)가 배치될 수 있다.
- [0061] 도 13은 본 발명의 제2 실험예에 따른 AFM 및 TEM 사진이다.
- [0062] 제3 실험예는 상기 제1 실험예와 조건을 동일하게 하고, FeCl₃를 선구물질로 하여 나노입자(320)로 산화철(Fe₂O₃)을 도입하였다. 도 13의 (a)는 환원된 산화 그래핀(rGO)을 포함하는 그래핀층(200) 상에 PS-P4VP(51k-18k) 마이셀층(300)의 단층막이 형성된 AFM 사진이고, 도 13의 (b)는 PS-P4VP(51k-18k) 마이셀(310)로부터 제조한 산화철(Fe₂O₃) 나노입자(320)가 장식된 그래핀 필름(10)의 TEM 사진이다.
- [0063] 본 발명은 상술한 바와 같이 바람직한 실시예를 들어 도시하고 설명하였으나, 상기 실시예에 한정되지 아니하며 본 발명의 정신을 벗어나지 않는 범위 내에서 당해 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 다양한 변형과 변경이 가능하다. 그러한 변형예 및 변경예는 본 발명과 첨부된 특허청구범위의 범위 내에 속하는 것으로 보아야 한다.

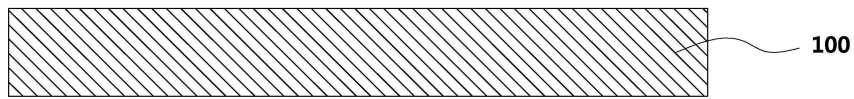
부호의 설명

[0064]

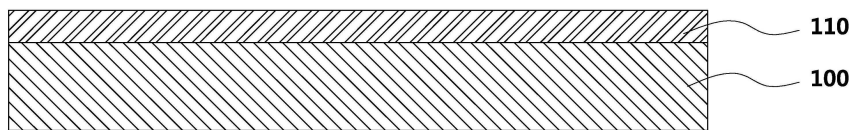
- 10: 나노입자가 장식된 그래핀 필름
- 100: 기판
- 110: 중간층
- 200: 그래핀층
- 300: 나노입자가 도입된 블록공중합체 마이셀층
- 310: 블록공중합체 마이셀
- 311: 코어 블록
- 315: 코로나 블록
- 320: 나노입자
- 400: 지지층
- H: 열처리

도면

도면1

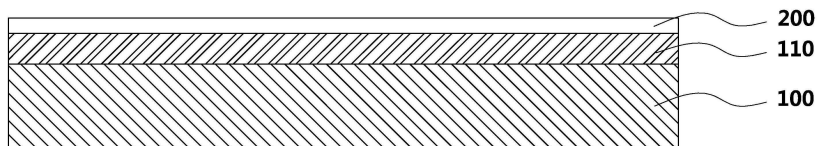


(a)

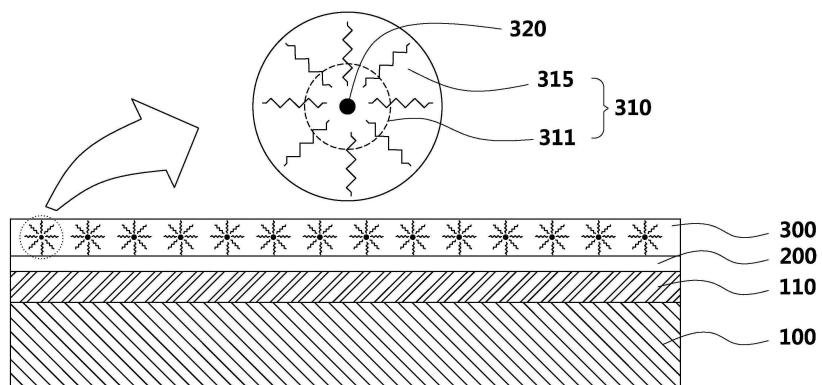


(b)

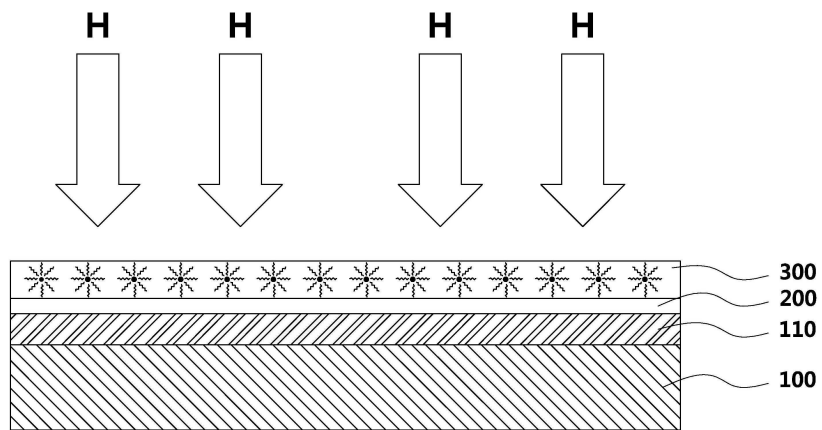
도면2



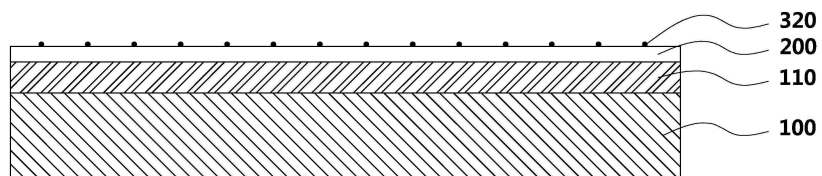
도면3



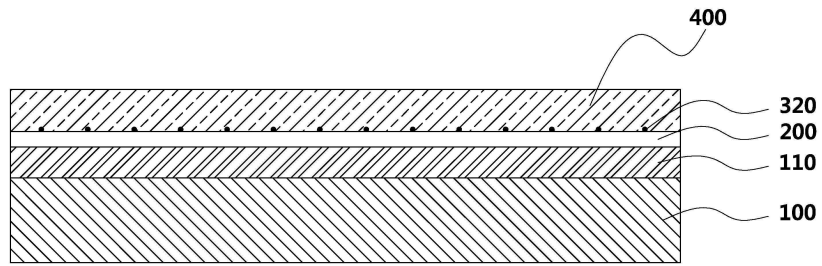
도면4



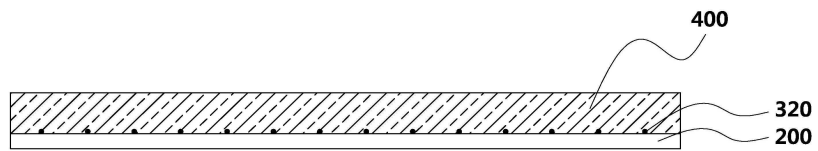
도면5



도면6

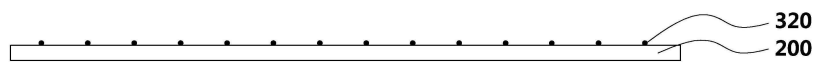


도면7

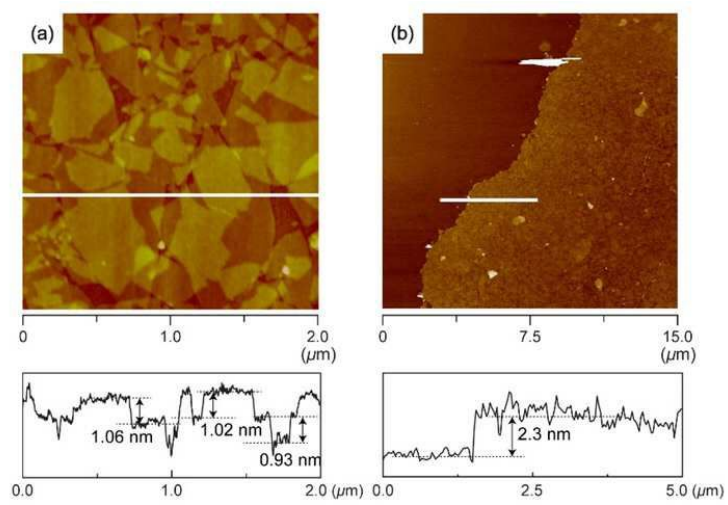


도면8

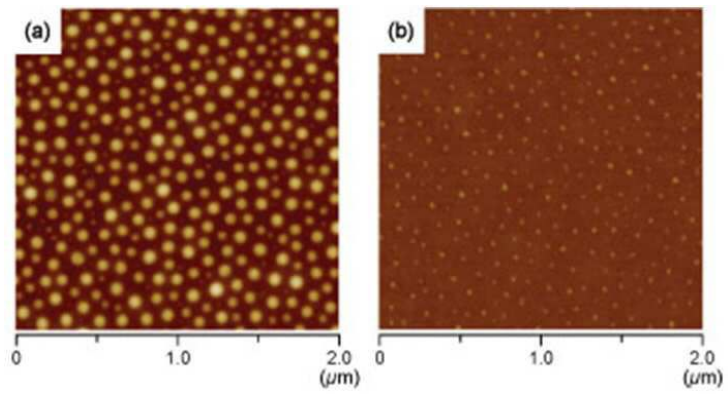
10



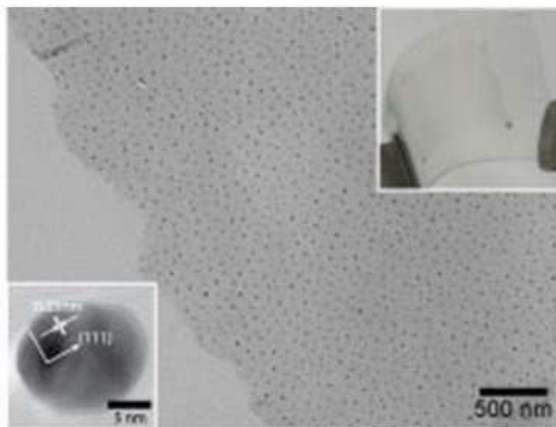
도면9



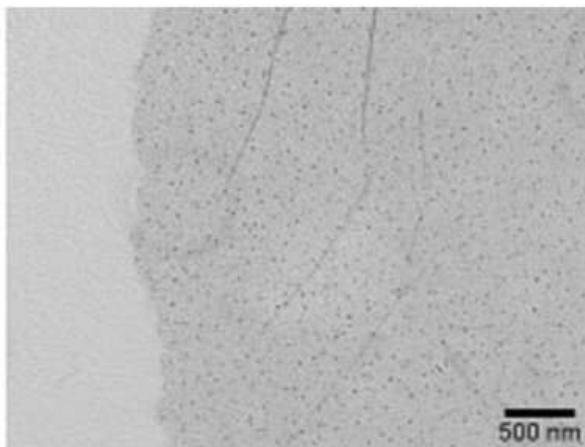
도면10



도면11



도면12



도면13

