(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0081375
(43) 공개일자 2013년07월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G01N 21/00 (2006.01) *B82B 1/00* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-0002303
(22) 출원일자 2012년01월09일
심사청구일자 2012년01월09일

(71) 출원인
충남대학교산학협력단
대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)
(72) 발명자
김종현
대전광역시 유성구 궁동 다솔아파트 103-1001
유정선
대전광역시 유성구 궁동 다솔아파트 103-1001
(74) 대리인
김원준

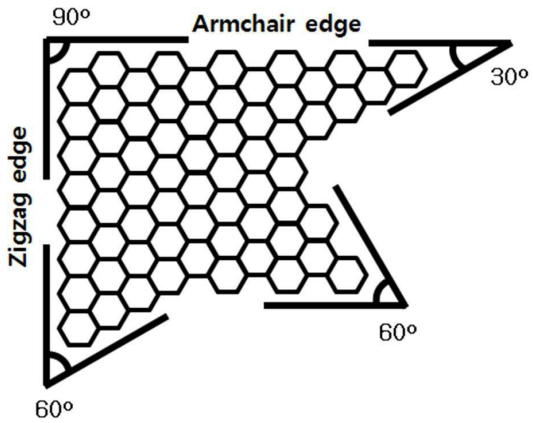
전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 발명의 명칭 **그래핀 결정구조 분석방법**

(57) 요 약

본 발명은 단층 구조의 그래핀 뿐 아니라 그래핀 적층된 플레이크에 대해서도 고가의 장비를 사용하지 않더라도 간단한 방법으로 그래핀의 가장자리 구조 및 격자방향을 분석할 수 있는 결정구조 분석방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 (A) 기판 상에 그래핀 샘플을 부착하는 단계; (B) 상기 기판과 소정의 간격을 갖도록 배향막을 갖는 기판을 적층하고 액정 물질을 주입하여 액정 셀을 제조하는 단계; (C) 상기 액정의 방향자와 그래핀 격자방향의 상관관계를 설정하는 단계; 및 (D) 상기 액정 셀의 텍스쳐를 관측하여 액정의 방향자를 결정하고 방향자로부터 그래핀의 가장자리 구조 및 격자방향을 결정하는 것을 특징으로 하는 그래핀 결정구조 분석방법에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

(A) 기판 상에 그래핀 샘플을 부착하는 단계;

(B) 상기 기판과 소정의 간격을 갖도록 배향막을 갖는 기판을 적층하고 액정 물질을 주입하여 액정 셀을 제조하는 단계;

(C) 상기 액정의 방향자와 그래핀 격자방향의 상관관계를 설정하는 단계; 및

(D) 상기 액정 셀의 텍스쳐를 관측하여 액정의 방향자를 결정하고 방향자로부터 그래핀의 가장자리 구조 및 격자방향을 결정하는 것을 특징으로 하는 그래핀 결정구조 분석방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 (A) 및 (B) 단계의 기판은 실리콘 기판 또는 배향막을 갖는 유리 기판인 것을 특징으로 하는 그래핀 결정구조 분석방법.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 액정은 5CB(4-cyano-5-pentylbiphenyl), 6CB(4-cyano-4- hexylbiphenyl) 또는 7CB(4-cyano-4-heptylbiphel)인 것을 특징으로 하는 그래핀 결정구조 분석방법.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

상기 액정의 방향자와 그래핀의 탄소간의 결합방향이 일치하는 방향으로 그래핀의 격자방향을 결정하는 것을 특징으로 하는 그래핀 결정구조 분석방법.

청구항 5

제 3 항에 있어서,

상기 액정의 방향자와 30° + n x 60° 를 (n은 정수) 이루는 가장자리의 모양은 지그재그 구조인 것을 특징으로 하는 그래핀 결정구조 분석방법.

청구항 6

제 3 항에 있어서,

상기 액정의 방향자와 n x 60° 를 (n은 정수) 이루는 가장자리의 모양은 암체어 구조인 것을 특징으로 하는 그래핀 결정구조 분석방법.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 그래핀 결정구조 분석방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 그래핀의 가장자리 구조 및 격자방향을 분석할 수 있는 결정구조 분석방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 그래핀은 탄소원자가 sp^2 결합에 의해 육각형으로 연결돼 벌집 모양 평면 구조를 이루고 있는 단층의 인공 나노물질이다. 그래핀을 이루는 탄소 원자 하나하나는 이웃한 탄소와 전자 한 쌍 반을 공유하여 결합한다. 한 쌍의 전자가 탄소와 탄소 사이를 견고하게 연결시켜주는 동안 결합에 참여하지 않은 전자들이 그래핀 내에서 쉽게 움직일 수 있기 때문에 반도체 소재인 실리콘에 비해 전하이동도가 100배 이상 높다. 또한 그물을 구부리거나 당기면 모양은 변하지만 그물의 연결 상태는 변하지 않는 것과 마찬가지로 육각형 구조의 빈 공간이 완충 역할을 하기 때문에 강도는 강철보다 100배 강하고, 면적의 20%를 늘려도 끄떡없을 정도로 신축성이 좋다. 전하이동도는 반도체 소재 실리콘보다 100배 우수하며 구부리거나 늘려도 전기전도성이 사라지지 않는다. 열전도율도 금속인 구리의 10배가 넘고, 빛의 98%를 통과시킬 정도로 투명한 반면에, 두께는 머리카락을 1000만번 나눴을 때 나올 수 있는 0.2~0.35나노미터(nm=10억분의 1m)에 불과하다. 이렇게 우수한 물리적, 전기적 특성으로 인하여 디스플레이와 차세대 반도체 소재 등 각종 산업에서 '꿈의 신소재'로 각광을 받고 있다.

[0003] 그래핀의 전기적 특성을 측정하기 위해서는 그래핀을 나노리본(nano-ribbon) 형태로 만들거나 모델링에 의해 연구를 많이 한다. 그래핀은 sp^2 결합의 특성에 의해 60° 의 회전에 대해 대칭성을 가지며, 절단방향(격자방향)에 따라 가장자리가 지그재그(zigzag) 또는 암체어(armchair) 구조를 갖는다. 경우에 따라서 그래핀은 30° 의 배수에 해당하는 각도로 절단면의 모서리를 형성하며, 이때 가장자리(절단면, edge)은 특정한 모양을 갖게 되는데, 도 1에서 볼 수 있듯이 모서리를 이루는 각도가 30° + n x 60° (n은 정수)일 때는 무조건 한쪽 가장자리는 지그재그, 다른쪽 가장자리는 암체어 구조를 갖는다. 반면, 모서리의 각도가 n x 60° 인 경우에는 양쪽 가장자리가 모두 지그재그 구조이거나, 암체어 구조를 갖는다. 그 외 각도의 경우는 두 가지가 복합적으로 존재한다. 그래핀은 그 크기와 표면의 구조에 의해 많은 성질이 달라지지만, 그 중에서도 나노리본의 가장자리의 구조에 따라 전기적, 자기적, 구조적 성질이 크게 달라진다. 예를 들어, 전기적인 측면에서 가장자리 구조가 지그재그 모양인 경우에는 금속성을 나타내는 반면, 암체어 구조인 경우에는 금속성 또는 반도체의 성질을 나타낸다. 따라서 그래핀 나노리본의 이용을 위해서는 그래핀의 가장자리 모양 및 격자방향을 확인하는 것이 중요하다.

[0004] 그래핀의 가장자리 모양을 확인하는 방법으로 STM(scanning tunneling microscopy)를 사용하는 방법과 micro-Raman을 이용하는 방법이 주로 사용된다. STM은 시료와 탐침 사이의 터널 효과를 이용하여 시료 표면의 굴곡 정도에 따라 나타나는 전류 변화로부터 이미지를 형상화하는 것으로, 실제 전자 구름을 측정하여 직접적으로 원자들이 늘어선 것을 관찰할 수 있다는 장점이 있다. 그러나 측정에 사용하는 기판이 전도성이 있어야 한다는 제한이 있고, 실제 미세한 것을 측정하는 데 있어서 많은 비용, 시간, 노력이 필요하게 된다. 또한 작은 면적에서만 측정이 가능하다. STM이 도체의 표면 만을 관측할 수 있다는 단점을 보완한 방법의 하나로 AFM(Atomic force microscope)를 이용한 방법을 들 수 있다. AFM은 분석시료와 탐침사이의 원자력을 측정하는 것에 의해 시료의 표면 이미지를 얻는 것으로, 도체, 반도체 및 부도체 등 모든 시료의 분석에 범용적으로 이용될 수 있다. 그러나 AFM 장비는 매우 고가이며 역시 미세한 표면을 측정하는 것으로 상대적으로 많은 비용과 시간, 노력이 소요되는 것으로 여전하다. micro-Raman은 특정한 모델들의 신호의 크기, 신호의 비율 또는 편광 의존도(polarization dependence)가 가장자리의 영향에 따라 변화하는 점을 이용하여 경계 부근에서 신호를 측정하여 가장자리의 상태를 측정하는 것이다. 그러나 라만 산란은 레이저 빔을 경계 부근에 정확히 맞추어야 하며, 미세하게 변화하는 가장자리의 영향을 많이 받게되는 단점이 있다. 또한 그래핀이 단층(single layer)이 아닐 경우, 두께에 따라 신호의 파장이나 세기가 달라지기 때문에 이러한 점을 고려해야 하므로 제한이 따른다.

[0005] 그래핀을 얻는 방법은 여러 가지가 있다. 그 중 하나가 고분해성 열분해 흑연(Highly Oriented Pyrolytic Graphite, HOPG)으로부터 테이프를 이용하여 제조하는 방법으로, 높은 질을 갖는 단층 그래핀으로부터 수 nm 두께의 그라파이트 플레이크(graphite flake)까지 손쉽게 얻을 수 있기 때문에 연구가 활발히 진행되고 있으나, 층의 두께, 위치를 제어할 수 없다는 단점이 있다.

[0006] 따라서 고가의 장비를 사용하지 않으면서도, 그래핀이 층을 이루고 있는 플래이크(flake)에 대해서도 제한이 없이 가장자리 구조와 격자방향을 분석할 수 있는 보다 간단한 방법이 요구되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 고가의 장비를 사용하지 않고도 그래핀의 가장자리 모양 및 격자방향을 간단하게 분석할 수 있는 그래핀 결정구조 분석방법을 제공하고자 하는 것을 목적으로 한다.

[0008] 본 발명의 또 다른 목적은 그래핀 층 간의 틀어진 각도가 수도 이하인 복층의 그래핀으로 형성된 불규칙한 두께와 형상의 플레이크에 대해서도 가장자리의 구조와 격자방향을 분석할 수 있는 그래핀 결정구조 분석방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 전술한 목적을 달성하기 위한 본 발명은 (A) 기판 상에 그래핀 샘플을 부착하는 단계; (B) 상기 기판과 소정의 간격을 갖도록 배향막을 갖는 기판을 적층하고 액정 물질을 주입하여 액정 셀을 제조하는 단계; (C) 상기 액정의 방향자와 그래핀 격자방향의 상관관계를 설정하는 단계; 및 (D) 상기 액정 셀의 텍스쳐를 관측하여 액정의 방향자를 결정하고 방향자로부터 그래핀의 가장자리 구조 및 격자방향을 결정하는 것을 특징으로 하는 그래핀 결정구조 분석방법에 관한 것이다.

[0010] 상기 (C) 단계에서 액정의 방향자와 그래핀 격자방향의 상관관계는 액정의 구조와 그래핀의 구조로부터 추정할 수 있으며, 보다 정확하게는 그라파이트 위에 액정 단층막을 형성시킨 후 투과전자현미경(TEM) 이나 주사터널링 현미경(STM)을 사용하여 이미지를 측정하여 구분할 수 있다(*Nature Nanotech.* **7**, 29-34 (2011); *Jpn. J. Appl. Phys.* **29**, L119-L122 (1990)) 그래핀과 사용한 액정의 방향자의 상관관계가 이미 알려져 있다면, 별도의 측정절차를 거치지 않아도 무방하다.

[0011] 액정의 텍스쳐를 용이하게 관찰할 수 있도록 하기 위해서는, 상기 액정은 그래핀이 없는 벌크 기판에서는 수직배향을 유지하는 것이 바람직하다. 실리콘 기판이나 수직 배향용 배향막이 형성된 유리 기판은 액정을 수직으로 배향시키므로 상기 (A) 및 (B) 단계의 기판은 실리콘 기판이거나 배향막이 형성된 유리기판인 것이 바람직하다. 수직배향을 유도하는 배향막은 종래기술에서 널리 알려져 있으므로 적절한 것을 선택하여 사용할 수 있으며, 본 발명에서는 배향막의 종류에 상관없이 수직배향을 유지하도록 하는 것이라면 사용할 수 있다. 유리 기판 상에 레시틴 단층막을 형성시키는 것에 의해 배향막을 형성시킬 수 있다. 이 경우, 기판 상에 그래핀 샘플이 있는 영역에서는 도 2의 (b)와 같이 액정이 누우면서 수직으로부터 기울어져(tilt) 늘어선다. 이때 기울어지는 방향은 그래핀 결정의 격자방향에 의해 결정되며, 편광현미경을 사용하면 액정이 기울어지며 눕는 것을 용이하게 관찰할 수 있다.

[0012] 본 발명의 실시예에서는 상기 액정으로 5CB를 사용하였으나, 액정의 종류가 5CB에 한정되는 것은 아니며, 5CB와 같은 계열의 6CB(4-cyano-4-hexylbiphenyl), 7CB(4-cyano-4-heptylbiphel)은 물론 그래핀 상에서 일정한 방향으로 배향하는 어떤 액정이라도 사용 가능하다. 즉, 5CB가 그래핀 상에서 늘어서는 것은 그래핀 최 위층면의 격자 구조의 대칭성과 액정이 일정한 방향으로 늘어서려는 성질이 결합되어 나타나는 것이므로 5CB 계열이 아닌 다른 액정을 사용하더라도, 그래핀의 격자방향을 측정할 수 있다.

[0013] 하기 실시 예에 사용된 5CB와 같이 바이페닐기를 갖는 액정의 경우, 그래핀의 벤젠고리와 바이페닐의 벤젠고리가 서로 같은 방향으로 늘어설 수 있도록 배향되며, 그래핀 구조는 60° 회전에 대해 대칭성을 갖기 때문에 도 5에 도시된 바와 같이 액정은 3 가지 방향으로 늘어설 수 있다. 따라서, (E) 단계에서 텍스쳐를 관측하여 액정의 방향자를 결정하면 그래핀 결정구조에서 격자방향(그래핀의 탄소간 결합방향)을 액정의 방향자와 같은 방향인 것으로 결정구조를 분석할 수 있다. 또한 이로부터 5CB의 방향자와 n x 60° 를 (n은 정수) 이루는 가장자리의 모양은 암체어 구조로, 방향자와 30° + n x 60° 를 (n은 정수) 이루는 가장자리의 모양은 지그재그 구조로 결정할 수 있다. 그 외의 각도의 경우는 두 가지가 섞여 있는 것으로 결정할 수 있다.

[0014] 하기 실시예에서는 단층 그래핀이 아닌 여러층의 두께를 갖는 플레이크를 사용하였으나, 그라파이트 플레이크에서 그래핀 층 들은 벤젠고리간의 인력이 최대가 될 수 있도록 틀어짐 각도가 수° 이하의 매우 작은 값을 갖기

때문에 층의 두께와 무관하게 본 발명의 방법을 적용하여 결정구조를 분석할 수 있었다. 단층의 그래핀에 대해서도 동일한 방법에 의해 결정구조를 분석할 수 있음은 당연하다.

발명의 효과

[0015] 이상과 같이 본 발명의 그래핀 결정구조 분석방법에 의하면 고가의 장비를 사용하지 않더라도 간단한 방법으로 그래핀의 격자방향 및 가장자리 구조를 분석할 수 있다.

[0016] 또한, 본 발명에 의하면 단층 구조의 그래핀 뿐 아니라 그래핀 적층된 플레이크에 대해서도 층(layer) 수가 균일하지 않더라도 격자방향 및 가장자리 구조를 분석할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0017] 도 1은 그래핀 결정구조에서 가장자리 구조와 격자방향을 보여주는 모식도.

도 2는 본 발명에 의한 그래핀 결정구조의 원리를 보여주는 개념도.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 의한 그라파이트 플레이크 샘플의 편광광학현미경 사진 및 편광광학현미경 이미지의 밝기를 보여주는 그래프.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 사용된 액정의 분자식.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 의해 분석된 그라파이트 플레이크 샘플의 결정구조.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0018] 이하 첨부된 도면과 실시예를 들어 본 발명을 보다 상세히 설명한다. 그러나 이러한 실시예는 본 발명의 기술적 사상의 내용과 범위를 쉽게 설명하기 위한 예시일 뿐, 이에 의해 본 발명의 기술적 범위가 한정되거나 변경되는 것은 아니다. 또한 이러한 예시에 기초하여 본 발명의 기술적 사상의 범위 안에서 다양한 변형과 변경이 가능함은 당업자에게는 당연할 것이다.

[0019] 실시예

[0020] 1) 그라파이트 플레이크의 제조

[0021] HOPG(SPI)로부터 스카치 테잎을 이용하여 기계적 박리(mechanical exfoliatiation)에 의해 플레이크를 얻고 이를 실리콘 기판 상에 눌러 플레이크의 일부를 부착시켰다. 제조된 플레이크는 수십㎛ 크기의 불규칙한 형상으로 도 2의 (a)는 실리콘 기판 상에 제조된 플레이크의 광학 이미지 사진이다. 위치에 따라 미세하게 밝기가 다르게 관찰되는 것으로부터 위치에 따라 층 수가 상이함을 알 수 있었다.

[0022] ITO 유리 기판 상에 플레이크를 제조하는 경우에는, 기판 상에서 액정이 수직 배향을 유지할 수 있도록 레시틴을 에탄올에 희석하여 ITO 유리 기판을 코팅한 후 건조하고, 깨끗이 닦아주어 ITO 유리 기판 상에 레시틴 단층막을 형성한 후, ITO 유리 기판 상에 플레이크를 부착시켰다.

[0023] 2) 액정 셀의 제조

[0024] 레시틴이 코팅된 별도의 ITO 유리 기판을 준비한 후 1)에서 제조한 플레이크가 붙어있는 실리콘 혹은 ITO 기판과 3㎛의 셀 간격을 갖도록 겹쳐서 액정 셀을 제조하였다. 액정은 5CB(4-Cyano-4'-pentylbiphenyl, Merck)를 등방성(isotropic) 상태로 50도 이하에서 주입하였다. 도 2의 (b)는 제조된 액정 셀의 구성도이다.

[0025] 3) 액정의 텍스쳐(texture) 관찰에 의한 그래핀의 가장자리 구조 분석

[0026] 편광광학현미경을 이용하여 상온에서 2)에서 제조된 액정의 텍스쳐를 관찰하였다. 액정 셀이 실리콘 기판 상에 올려진 플레이크로 제조된 경우에는 편광광학현미경(Nikon ECLIPSE E600W POL)의 반사형 모드로, ITO 유리 기판

상에 올려진 플레이크로 제조된 경우에는 편광광학현미경의 투과형 모드로 측정하였다. 액정의 방향자(director)는 현미경 상에서 Barek compensator를 이용하여 결정하였다.

[0027] 도 2의 (a)는 편광광학현미경의 이미지 사진으로 시료가 있는 영역이 밝은 이미지로 보여짐을 알 수 있다. 이미지는 사진 속의 박스안에 나타낸 것과 같이 교차 편광자(crossed polarizer)를 사용하여 관측하였다. 시료가 없는 영역은 액정이 수직 배향으로 늘어서 있으므로 검게 나타나며, 플레이크 상에서 액정이 수직 배향으로부터 벗어나기 때문에 밝은 이미지를 얻을 수 있다. 사진 속에서 플레이크 위의 액정의 텍스쳐는 크게 A, B, C, D로 나타낸 4개의 영역으로 나누어져 있는 것을 알 수 있으며, 4개의 영역과는 밝기가 다르게 나타나고, 시료의 방향에 따라 경계 부분이 굵게 보이는 영역이 있다.

[0028] 플레이크 위에서 액정은 수직 배향으로부터 벗어나 있기 때문에 시료를 편광광학현미경 내에서 회전시키면 밝기가 변화한다. 도 2의 (b)는 시료를 60° 씩 회전시켰을 때의 편광광학현미경의 이미지를 보여주는 사진이고, 도 3의 (c)는 회전각도에 따른 각 영역의 밝기의 변화를 나타내는 그래프이다. 도 2로부터 A~D의 각 영역들은 공통적으로 90° 를 주기로 밝기가 변화하는 것을 확인할 수 있으며, A와 D영역은 밝기의 변화가 거의 일치하고, B와 C영역은 각각 약 30° 씩 틀어져 밝기가 변화하는 양상을 나타낸다.

[0029] 편광자가 cross nicol 상태에서, 액정의 방향자와 편광자의 한 축이 같은 방향으로 늘어선 경우에 이미지가 가장 어두워진다. 사용한 액정인 5CB는 도 4에 도시된 바와 같이 바이페닐(biphenyl)기와 알킬기로 되어 있어, 계면의 영향이 없는 벌크 영역에서는 액정의 벤젠 구조를 연결하는 축에 대한 회전에 의해 알킬기의 영향이 사라지고, 방향자가 바이페닐의 방향으로 결정된다. 그러나 플레이크 상에서는 플레이크와 닿는 부분의 액정 분자의 경우는 회전이 억제되고 바이페닐과 그래핀의 벤젠고리의 방향이 일치하도록 늘어서고, 알킬기는 약간 틀어서 늘어선다. 그러나 알킬기의 길이가 짧고 대부분의 성질이 바이페닐기에 의해 결정되므로, 전체적으로 액정의 방향자는 그래핀의 벤젠고리 2개와 액정의 바이페닐의 벤젠고리가 일치하는 방향으로 늘어서게 된다(*Rep. Prog. Phys*. **54**, 391-452 (1991); *Nature Nanotech*. **7**, 29-34 (2011); *Jpn. J. Appl. Phys*. **29**, L119-L122 (1990)). 그래핀 구조는 60° 회전에 대해 대칭성을 갖기 때문에 액정은 3 가지 방향으로 늘어설 수 있다.

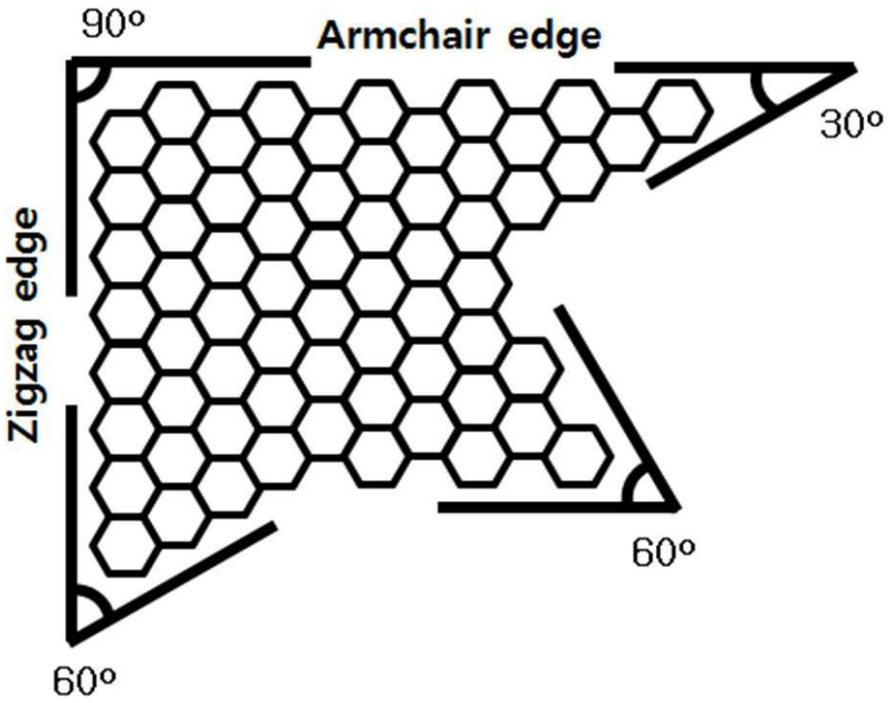
[0030] 도 3의 (b)를 참조하면, 좌 우 하단의 사진과 같이 플레이크의 길다란 축과 편광자의 한 축이 일치하는 경우에 A, D 영역이 가장 어둡게 보이기 때문에 플레이크의 긴 축과 액정의 방향자가 평행하거나 수직임을 알 수 있다. 여기에 Berek compensator를 사용하여 액정의 방향자를 측정한 결과 상기 플레이크 샘플에서 A, B 영역의 액정의 방향자는 도 4에 도시된 바와 같이 긴 축과 수직함을 확인할 수 있었다. 도 4에서 파란색 타원은 액정의 방향자를 나타내는 것으로 바이페닐의 축방향을 나타낸다. 또한 이로부터 플레이크의 긴 축 방향은 가장자리 구조가 지그재그 구조임을 알 수 있다. 도 3의 (c)에서 B 영역은 A 영역에 대해 밝기가 60° 의 위상차를 나타내며, C 영역은 B 영역에 대해 60° , D 영액에 대해 30° 의 위상차를 나타내는 것으로부터 B 영역과 C 영역의 액정의 방향자를 도 4와 같이 결정할 수 있었다.

[0031] 도 4에서 확인할 수 있듯이, 플레이크의 긴축에 인접한 양 축은 모두 축에 대해 액정의 방향이 30° 만큼 틀어져 있기 때문에 암체어 구조를 갖는 것을 알 수 있다.

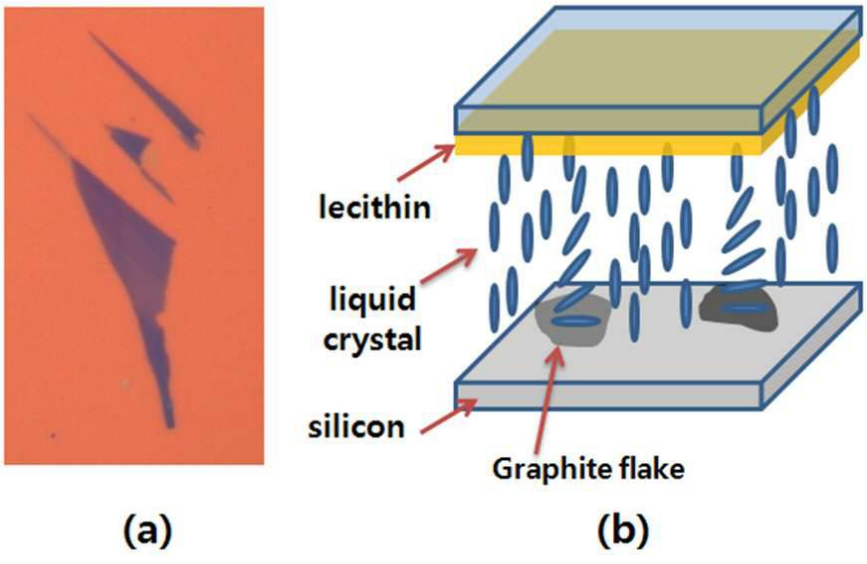
[0032] 각 영역들 사이의 경계영역에서는 액정의 방향자는 양 영역의 중간 방향으로 늘어서는 것을 확인할 수 있었다.

도면

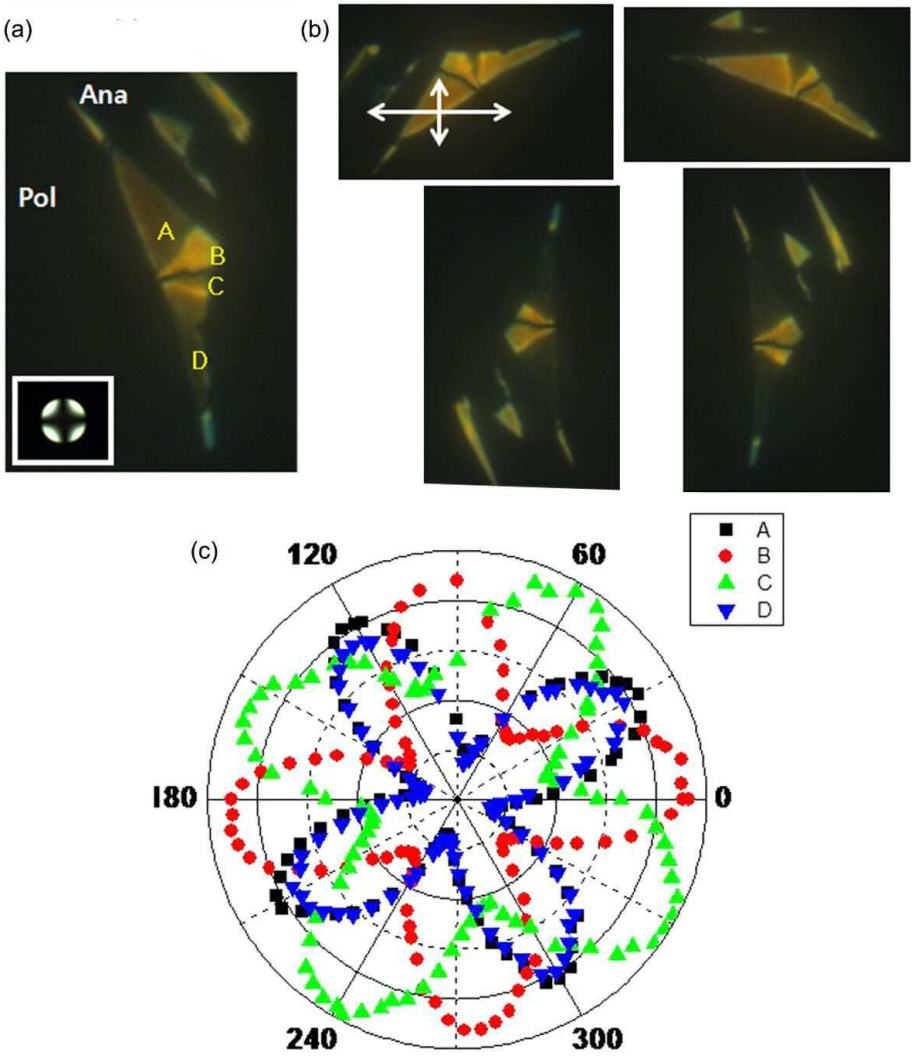
도면1


90°
Armchair edge
30°
Zigzag edge
60°
60°

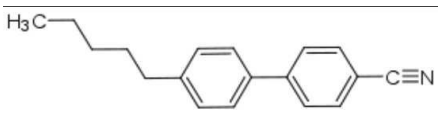
도면2


lecithin
liquid
crystal
silicon
Graphite flake
(a)
(b)

도면3



도면4



도면5

