



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호

10-2016-0048754

(43) 공개일자

2016년05월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C01B 31/04 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C01B 31/043 (2013.01)

C01B 2204/22 (2013.01)

(21) 출원번호

10-2016-0051269(분할)

(22) 출원일자

2016년04월27일

심사청구일자

2016년04월27일

(62) 원출원

특허 10-2014-0102603

원출원일자

2014년08월08일

심사청구일자

2014년08월08일

(71) 출원인

울산과학기술원

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

(72) 발명자

권순용

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

주재환

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

유미특허법인

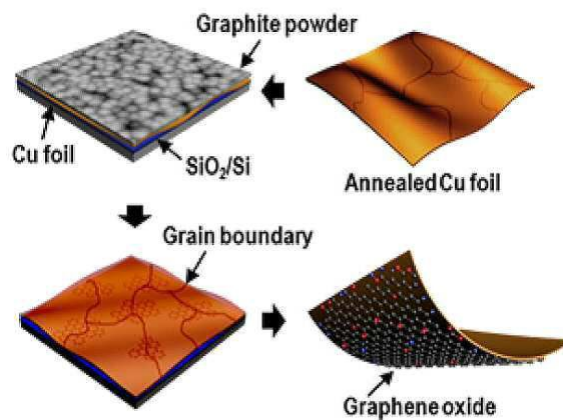
전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 발명의 명칭 단일체 산화 그래핀

(57) 요약

단일체 산화 그래핀에 관한 것으로, 산화 그래핀을 포함하며, 평탄한 구조인 하부층; 및 상기 하부층 상에 형성되며, 산화 그래핀을 포함하는 철부(凸部);를 포함하고, 상기 철부의 평면 형태는 구리의 결정립계 형태이고, 상기 하부층 및 철부 내 산화 그래핀은, 산화 그래핀 내 함유된 탄소 및 산소의 함량이, 상기 탄소에 대한 상기 산소의 중량 비율로서 0.1 내지 10.0인 것인, 산화 그래핀을 제공할 수 있다.

대표도 - 도1a



(72) 발명자

박진성

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

김성엽

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

김지현

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

박기복

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

이중훈

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

명세서

청구범위

청구항 1

단일체 산화 그래핀을 포함하며, 평탄한 구조인 하부층; 및
상기 하부층 상에 형성되며, 단일체 산화 그래핀을 포함하는 철부(凸部);를 포함하고,
상기 철부의 평면 형태가 금속의 결정립계 형태인 단일체 산화 그래핀이되,
상기 하부층 및 철부 내 단일체 산화 그래핀은, 하이드록실(hydroxyl)기, 에폭사이드(epoxide)기, 카르복실(carboxyl)기, 및 카르보닐(carbonyl) 중 어느 하나 이상의 작용기에 의한 산소를 포함하는 것이고,
상기 단일체 산화 그래핀 내 탄소에 대한 산소의 중량 비율(O/C)이, 0.32 내지 0.80인 것인,
단일체 산화 그래핀.

청구항 2

제1항에 있어서,
상기 금속은 Cu, Ni, Co, Fe, Pt, Au, Al, Cr, Mg, Mn, Mo, Rh, Si, Ta, Ti, W, U, V, Zr, Zn, Sr, Y, Nb, Tc, Ru, Pd, Ag, Cd, In, Re, Os, Ir, Pb 또는 이들의 조합으로 이루어진 금속인 것인, 단일체 산화 그래핀.

청구항 3

제1항에 있어서,
상기 하부층 및 철부 내 단일체 산화 그래핀의 밴드갭(bandgap) 에너지는,
0.1 내지 4.5 eV인 것인 단일체 산화 그래핀.

청구항 4

제1항에 있어서,
상기 하부층 및 철부 내 단일체 산화 그래핀의 전계 효과 이동도(field effect mobilities)는,
0.001 내지 1,000 $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ 인 것인, 단일체 산화 그래핀.

청구항 5

제1항에 있어서,
상기 철부 내 금속의 그래핀 크기는 30 nm 내지 100 nm인 것인, 단일체 산화 그래핀.

청구항 6

제1항에 있어서,
상기 철부의 높이는 0.5 nm 내지 10 nm인 것인, 단일체 산화 그래핀.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 단일체 산화 그래핀에 관한 것이다.

배경 기술

- [0003] 산화 그래핀(GO, Graphene Oxide)은 원자 수준으로 얇은 박막으로서, 산소 원자(O)를 포함하는 작용기(functional group)를 함유하는 그래파이트(graphite)로 이루어진 소재이다.
- [0004] 이는 현재 나노전자기기(nanoelectronics), 센서(sensors), 에너지 저장 디바이스(energy storage device), 및 발광 디바이스(light-emitting devices) 분야 등에 있어서 잠재적 활용 가능성을 긍정적으로 인정받고 있다.
- [0005] 한편, 그래핀은 자연적으로 산소와 결합할 수 없는 것이므로, 종래에는 상기와 같은 필름 형태의 산화 그래핀(GO films)을 제조하기 위하여 극단적인 조건의 화학적 제조방법을 이용해왔다.
- [0006] 구체적으로, 마이크로미터 수준(micrometre-scale)의 그래파이트 플레이크(graphite flakes)를 이용하고, 용액 기반의 화학적 수단을 통해 산화 그래핀 플레이크(GO flakes)를 제조한 것이 일반적이었다.
- [0007] 그런데, 이와 같은 화학적 제조방법에 따른 산화 그래핀은 전기적으로 절연성인 것이므로, 이를 실제로 다양한 디바이스에 활용하기 위해서는 후속 공정, 예를 들면, 화학 및/또는 열처리에 의한 활성화 공정이 불가피하다는 문제점이 있었다.
- [0008] 또한, 화학적인 제조 과정에 있어서, 산소 및 탄소의 함량을 제어하기 어려워, 네트워크 모폴로지(morphologies) 수준이 일정하지 않은 산화 그래핀이 생산될 수 밖에 없었고, 이를 활용한 디바이스의 성능이 정밀해질 수 없는 한계가 있었다.
- [0009] 즉, 현재까지도 화학적인 제조방법에 의해서는 대면적(large area) 범위에서 균일하게 단일체(monolithic)인 산화 그래핀이 제조되지 못하였으며, 이는 그래핀 및 그 유도체에 기반한 디바이스에의 적용 및 활용을 제한하는 요인이 되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0011] 이에, 본 발명자는 단일체인 산화 그래핀을 제공하면서, 이를 물리적인 방법에 의해 제조하는 방법을 제시하고자 한다.
- [0012] 구체적으로, 본 발명의 일 구현 예에서는, 제어 가능한 산소/탄소 조성을 갖는 단일체인 산화 그래핀을 제공할 수 있다.
- [0013] 이를 통하여 후속 처리 없이 전기적인 활성을 갖고, 산소/탄소 조성 조절을 통해 산화 그래핀의 밴드갭 에너지의 크기를 조절하는 방법을 제공할 수 있다.

과제의 해결 수단

- [0015] 본 발명의 일 구현예에서는, 단일체 산화 그래핀을 포함하며, 평탄한 구조인 하부층; 및 상기 하부층 상에 형성되며, 산화 그래핀을 포함하는 철부(凸部);를 포함하고, 상기 철부의 평면 형태는 금속의 결정립계(grain boundary) 형태인, 단일체 산화 그래핀을 제공한다.
- [0016] 이와 관련하여, 상기 하부층 및 철부 내 단일체 산화 그래핀은, 하이드록실(hydroxyl)기, 에폭사이드(epoxide)기, 카르복실(carboxyl)기, 및 카르보닐(carbonyl) 중 어느 하나 이상의 작용기에 의한 산소를 포함하는 것이다.

- [0017] 또한, 상기 단일체 산화 그래핀 내 탄소에 대한 산소의 중량 비율(O/C)이 0.1 내지 10.0, 구체적으로 0.32 내지 0.80인 것인, 단일체 산화 그래핀을 제공한다.
- [0018] 이때, 상기 금속은 Cu, Ni, Co, Fe, Pt, Au, Al, Cr, Mg, Mn, Mo, Rh, Si, Ta, Ti, W, U, V, Zr, Zn, Sr, Y, Nb, Tc, Ru, Pd, Ag, Cd, In, Re, Os, Ir, Pb 또는 이들의 조합으로 이루어진 금속인 것일 수 있다.
- [0019] 상기 하부층 및 철부 내 단일체 산화 그래핀의 밴드갭(bandgap) 에너지는, 0.1 내지 4.5 eV일 수 있다.
- [0020] 상기 하부층 및 철부 내 단일체 산화 그래핀의 전계 효과 이동도(field effect mobilities)는, 0.001 내지 $1,000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 일 수 있다.
- [0021] 상기 철부 내 금속의 그래인 크기는 30 nm 내지 100 nm일 수 있다.
- [0022] 상기 철부의 높이는 0.5 nm 내지 10 nm일 수 있다.
- [0024] 본 발명의 일 구현예에 따른 단일체 산화 그래핀은, 금속박(foil) 및 기판을 준비하는 단계; 기 금속박을 열처리하여, 결정립(grain)의 크기를 증가시키고 금속박 내의 산소 함유량을 조절하는 단계; 상기 결정립의 크기가 증가된 금속박을 상기 기판 상에 부착시키는 단계; 상기 금속박 상에 탄소 원료를 공급하는 단계; 상기 공급된 탄소 원료, 상기 금속박 및 상기 기판을 승온하는 단계; 상기 승온된 탄소원료가 열분해되어 발생한 탄소 원자 및 상기 금속박 내 산소 원자가 상기 금속박을 통하여 확산되는 단계; 및 상기 금속박을 통하여 확산된 탄소 원자 및 산소 원자가 결합하여, 상기 기판 상에 단일체 산화 그래핀(GO)을 형성하는 단계;를 거쳐 제조될 수 있다. 이에 따라 형성된 단일체 산화 그래핀은, 상기 금속박 및 상기 기판 사이의 계면에 위치하는 것이다.
- [0025] 상기 금속박을 통하여 확산된 탄소 원자 및 산소 원자가 결합하여, 상기 기판 상에 단일체 산화 그래핀(GO)을 형성하는 단계;는, 상기 금속박을 통하여 확산된 탄소 원자 및 산소 원자가 상기 금속박의 뒷면에 도달하는 단계; 상기 금속박의 뒷면에 도달된 탄소 원자 및 산소 원자가, 단일체 산화 그래핀을 형성하는 단계; 및 상기 금속박 뒷면에 형성된 단일체 산화 그래핀을 상기 기판 상에 전사하는 단계;를 포함하는 것일 수 있다.
- [0026] 이때, 상기 금속박은 Cu, Ni, Co, Fe, Pt, Au, Al, Cr, Mg, Mn, Mo, Rh, Si, Ta, Ti, W, U, V, Zr, Zn, Sr, Y, Nb, Tc, Ru, Pd, Ag, Cd, In, Re, Os, Ir, Pb 또는 이들의 조합으로 이루어진 것일 수 있다.
- [0027] 또한, 금속박(foil) 및 기판을 각각 준비하는 단계; 이후에, 상기 준비된 금속박 내에 산소를 용해시키는 단계;를 더 포함하는 것일 수 있다.
- [0028] 아울러, 상기 공급된 탄소 원료, 상기 금속박 및 상기 기판을 승온하는 단계;는, 1 내지 600 분 동안 지속하여 수행되는 것일 수 있다.
- [0029] 또한, 이는 50 내지 400 °C의 온도 범위에서 수행되는 것일 수 있다.
- [0030] 상기 형성된 단일체 산화 그래핀은, 하이드록실(hydroxyl)기, 에폭사이드(epoxide)기, 카르복실(carboxyl)기, 및 카르보닐(carbonyl) 중 어느 하나의 작용기에 의한 산소를 포함하는 것일 수 있다.
- [0031] 한편, 상기 금속박을 열처리하여, 결정립(grain)의 크기를 증가시키고 금속박 내의 산소 함유량을 조절하는 단계;는, 5 내지 500 분 동안 수행되는 것일 수 있다.
- [0032] 또한, 이는 500 내지 1350 °C의 온도 범위에서 수행되는 것일 수 있다.
- [0033] 상기 형성된 단일체 산화 그래핀 내 함유된 탄소 및 산소의 함량은, 상기 탄소에 대한 상기 산소의 중량 비율로서 0.1 내지 10.0로 표시되는 것일 수 있다.
- [0034] 상기 형성된 단일체 산화 그래핀의 밴드갭(bandgap) 에너지는, 0.1 내지 4.5 eV일 수 있다.
- [0035] 아울러, 상기 형성된 단일체 산화 그래핀의 전계 효과 이동도(field effect mobilities)는, 0.001 내지 $1,000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 일 수 있다.
- [0036] 한편, 상기 탄소 원료는 고상인 것일 수 있다.
- [0037] 상기 금속박의 두께는 0.1 내지 50 μm 일 수 있다.
- [0038] 또한, 상기 결정립의 크기가 증가된 금속박은, 10 내지 100 μm 의 크기로 증가된 결정립을 포함하는 것일 수 있다.

다.

- [0039] 한편, 상기 금속박 상에 탄소 원료를 공급하는 단계;는, 상기 금속박 상에 상기 탄소 원료를 도포하는 단계; 및 상기 탄소 원료가 도포된 금속박을 압착하는 단계;를 포함하는 것일 수 있다.
- [0040] 이 경우, 상기 탄소 원료가 도포된 금속박을 압착하는 단계;는, 0.1 내지 2.0 MPa의 압력으로 수행되는 것일 수 있다.
- [0041] 이와 독립적으로, 상기 산소 원자와 결합하며 금속박으로 확산된 탄소 원자가 상기 기판 상에 단일체 산화 그래핀(GO)을 형성하는 단계; 이후에, 잔존하는 탄소 원료를 제거하는 단계; 및 상기 금속박을 제거하는 단계;를 더 포함하는 것일 수 있다.

발명의 효과

- [0043] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 산소/탄소 조성을 변형시킴으로써 밴드갭 에너지를 조절할 수 있고, 나아가, 그 전기적 성질을 제어할 수 있는 단일체 산화 그래핀을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0045] 도 1a는 본 발명의 일 구현예에 따른 단일체 산화 그래핀의 제조방법을 개략적으로 도시한 순서도이다.
- 도 1b는 열처리된 구리 금속박에 대한 광학 현미경 관찰 결과이다.
- 도 1c는 산화 그래핀이 형성된 구리 금속박에 대한 광학 현미경 관찰 결과이다.
- 도 1d는 열처리된 구리 금속박을 공기 중 200 °C에서 120분간 열처리한 뒤 광학 현미경 관찰 결과이다.
- 도 1e는 산화 그래핀이 형성된 구리 금속박을 공기 중 200 °C에서 120분간 열처리한 뒤 광학 현미경 관찰 결과이다.
- 도 1f는 산화 그래핀의 bright field TEM 사진으로서, 선택 영역의 회절 패턴에 대한 것이다.
- 도 1g는 산화 그래핀의 bright field TEM 사진으로서, 미세 결정에 대한 것이다.
- 도 1h는 구리 표면에서 240 °C 로 60분(아래) 및 120분(위) 성장된 후 SiO₂(300 nm)/Si 기판 상에 전사된 산화 그래핀의 라만 스펙트럼이다.
- 도 1i는 구리 표면에서 240 °C 로 60분 성장된 후 SiO₂(300 nm)/Si 기판 상에 전사된 산화 그래핀에 대한, G/2D 밴드(위) 및 2D 밴드 반가폭(아래)의 라만 맵(scale bar: 10 μm)이다.
- 도 1j는 구리 표면에서 240 °C 로 120분 성장된 후 퀴츠(quartz) 기판 상에 전사된 산화 그래핀에 대한 광 투과성을 나타낸 것이고, 그 내부 도면은 $\sqrt{\epsilon}$ / λ 대 1/λ 그래프이다.
- 도 1k는 구리 표면에서 240 °C 로 120분 성장된 산화 그래핀 내 C 1s에 대한 고해상도 XPS 라인 스캔(line scan)이다.
- 도 1l는 구리 표면에서 240 °C 로 120분 성장된 산화 그래핀 내 O 1s에 대한 고해상도 XPS 라인 스캔(line scan)이다.
- 도 1m는 구리 표면에서 240 °C로 120분 성장된 후 SiO₂/Si에 적층된 Au 필름의 표면 상에 전사된 산화 그래핀에 대한 지표각 반사 FT-IR(Grazing-angle reflectance FT-IR) 스펙트럼이다.
- 도 2a는 구리 표면에서 240 °C 로 120분 성장된 후 TEM grid에 전사된 산화 그래핀에 대한 원자 해상도의 평면상(plan-view) TEM 사진이다.
- 도 2b는 상기 도 2a의 고속 푸리에 변환(FFTs, fast Fourier transforms) 패턴이다.
- 도 3a는 라만 구조에 기반하여, 240 °C 구리 표면에서 성장 시간의 변화에 따른, 산화 그래핀의 표면 점유율(검

정색 네모 표시) 및 탄소의 표면 점유율(파랑색 원 표시)에 대한 그래프이다.

도 3b는 240 °C 구리 표면에서 5분(파랑), 15분(초록), 및 120분(검정) 동안 성장된 후 SiO₂(300 nm)/Si 기판 상에 전사된 산화 그래핀의 라만 스펙트라를 대비한 것이다.

도 4a는 C-Cu/기판의 확산층을 240 °C 로 120분 가열하여 성장된 산화 그래핀을 포함하는 구리 금속박의 단면에 대한 zero-loss energy-filtered bright-field TEM 사진(zero-loss peak을 선택하기 위하여, 10 eV의 에너지 슬릿 너비 사용)

도 4b는 상기 도 4a의 C에 대한 맵(map)으로서, 노랑색 사각형은 TEM 사진의 그것에 대응되는 지역이다(scale bar: 0.2 μ m).

도 4c는 구리 금속박, 열처리된 구리 금속박, 구리 표면에서 240 °C 로 120분 성장된 산화 그래핀에 대하여, C⁻ 및 O⁻ 포함 화학종의 조성 변화를 TOF-SIMS 분석에 근거하여 대비한 것이다.

도 4d는 DAS 공정 동안 산화 그래핀이 성장하는 메커니즘을 개략적으로 도시한 것이다.

도 4e는 구리 금속박의 세 가지 열처리 조건에 따른 O/C 조성 변화 및 그로부터 형성된 산화 그래핀의 광 밴드 갭(Optical Bandgap) 계산값을 나타낸 것이다; 상기 세 가지 열처리 조건은 각각, 790 °C에서 20분간 구리 금속박을 열처리한 후, 240 °C에서 60분 성장된 산화 그래핀(type I), 790 °C에서 20분간 구리 금속박을 열처리한 후, 240 °C에서 120분 성장된 산화 그래핀 (type II), 790 °C에서 260분간 구리 금속박을 열처리한 후, 240 °C에서 120분 성장된 산화 그래핀 (type III)인 것이다.

도 5a는 20 내지 300K 온도 범위에서($V_{ds} = 0.01$ V), O/C 조성이 0.80(상기 type II)인 산화 그래핀의 전달 특성(transfer characteristic)에 대한 것이다,

도 5b는 20 내지 300K 온도 범위에서($V_{ds} = 0.01$ V), O/C 조성이 0.32(상기 type III)인 산화 그래핀의 전달 특성(transfer characteristic)에 대한 것이다,

도 5c는 0.01, 0.1, 및 1 V의 바이어스 전압(V_{ds} , bias voltage)에서, O/C 조성이 0.80(상기 type II)인 산화 그래핀의 $T^{-1/3}$ 에 따른 최소 전도성(σ_{min})을 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0046] 이하, 본 발명의 구현예를 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명이 제한되지는 않으며 본 발명은 후술할 청구범위의 범주에 의해 정의될 뿐이다.
- [0047] 산화 그래핀(GO, graphene oxide)은 원자 수준으로 얇은 박막으로서, 산소 원자(O)를 포함하는 작용기(functional group)를 함유하는 그래파이트(graphite)로 이루어져 있으며, 통상적으로 그 기저층에는 하이드록실(hydroxyl, C-OH) 및 에폭사이드(epoxide, C-O-C) 작용기를, 그 가장자리에는 카보닐(carbonyl, C=O) 및 카복실(carboxyl, COOH) 작용기를 각각 포함하는 sp^2 - 및 sp^3 - 혼성 탄소 원자(C)로 구성되어 있다.
- [0048] 전술한 바와 같이, 종래에는 이러한 산화 그래핀을 위하여 용액을 이용하는 화학적 제조방법에 의존하였으나, 이로써 제조된 산화 그래핀은 그 자체로 전기적 활성이 없을 뿐만 아니라, 그 내부에 포함된 탄소 및 산소의 함량을 제조 과정 중 제어하기 어려워, 이를 실제로 다양한 디바이스에 적용하기에는 무리가 있었다.
- [0049] 본 발명자는, 이와 같은 문제점을 개선하기 위하여, 단일체인 2차원 산화 그래핀을 제공한다. 이와 관련하여, 본 발명의 일 구현예에서는 상기 단일체 산화 그래핀을 제공하며, 후술되는 설명에서 "산화 그래핀" 또는 "단일체 산화 그래핀"으로 지칭하기로 한다.
- [0050] 아울러, 상기 단일체 산화 그래핀은, 그 사용 목적에 따라 탄소 및 산소의 함량을 변화시킬 수 있는 것이며, 이를 구현하기 위하여 고체 확산층에 기반한 물리적인 제조방법을 이용할 수 있다.
- [0051] 상기의 산화 그래핀이 높은 플렉서블성(flexibility), 투명성(transparency), 및 기계적인 강도를 확보할 수 있는 점을 고려하면, 다음 세대의 플렉서블 나노디바이스(nanodevices)에 있어서 활용을 기대할 수 있을 것이다.

- [0052] 이하, 본 발명의 구현예에 대하여 자세히 설명한다.
- [0054] 본 발명의 일 구현예에서는, 단일체 산화 그래핀을 포함하며, 평탄한 구조인 하부층; 및 상기 하부층 상에 형성되며, 단일체 산화 그래핀을 포함하는 철부(凸部);를 포함하고, 상기 철부의 평면 형태는 구리의 결정립계 형태인, 단일체 산화 그래핀을 제공한다.
- [0055] 이와 관련하여, 상기 하부층 및 철부 내 단일체 산화 그래핀은, 하이드록실(hydroxyl)기, 에폭사이드(epoxide)기, 카르복실(carboxyl)기, 및 카르보닐(carbonyl) 중 어느 하나 이상의 작용기에 의한 산소를 포함하는 것이다.
- [0056] 또한, 상기 단일체 산화 그래핀 내 탄소에 대한 산소의 중량 비율(O/C)이 0.1 내지 10.0, 구체적으로 0.32 내지 0.80인 것인, 단일체 산화 그래핀을 제공한다.
- [0057] 종래의 화학적 방법에 의해 형성된 산화 그래핀의 경우, 디바이스에의 응용을 위하여 2차원 형태의 산화 그래핀을 제조할 때 모재로 사용된 그라파이트들이 겹쳐져 있는 형태로 되어 있어 제조 후의 산화 그래핀의 구조적 형상이 일정하지 않고 계면 저항이 높아, 다양한 디바이스에 직접 적용하기에 큰 어려움이 있었다.
- [0058] 그에 반면, 본 발명의 일 구현예에서 제공되는 산화 그래핀의 경우, 상기 종래의 산화 그래핀과는 달리, 그라파이트(graphite)와 유사한 골격구조를 가지고 있으며, 그 자체로 이미 전기적 특성을 지니고 있는 단일체 산화 그래핀인 것이다.
- [0059] 특히, 그 내부에 포함된 탄소 및 산소의 함량을 상기 범위 내에서 다양하게 선택함에 따라 위 전기적 특성을 제어할 수 있는 장점이 있으며, 구체적으로는, 상기 탄소에 대한 상기 산소의 중량 비율이 0.20 내지 0.80, 구체적으로 실시예와 같이 0.32 내지 0.80인 것으로 더욱 제어할 수 있다.
- [0061] 구체적으로, 상기의 O/C의 조성은 산화 그래핀의 밴드갭 에너지(bandgap energy)를 결정하는 것이고, 또한, 상기 밴드갭 에너지는 산화 그래핀의 전기적 특성과 밀접한 관련이 있는 것은 이미 알려진 바와 같다.
- [0062] 따라서, 상기와 같이 단일체 산화 그래핀 내 탄소 및 산소의 함량을 다양하게 선택할 수 있는 것은 플렉서블(flexible) 및 투명(transparent) 반도체 영역에 있어서 매우 유용한 것으로 인정된다.
- [0063] 이하, 본 발명의 일 구현예에서 제공되는 단일체 산화 그래핀에 대해 보다 자세히 설명하기로 한다.
- [0065] 상기 금속은 Cu, Ni, Co, Fe, Pt, Au, Al, Cr, Mg, Mn, Mo, Rh, Si, Ta, Ti, W, U, V, Zr, Zn, Sr, Y, Nb, Tc, Ru, Pd, Ag, Cd, In, Re, Os, Ir, Pb 또는 이들의 조합으로 이루어진 금속일 수 있다.
- [0066] 상기 하부층 및 철부 내 단일체 산화 그래핀은, 하이드록실(hydroxyl)기, 에폭사이드(epoxide)기, 카르복실(carboxyl)기, 및 카르보닐(carbonyl) 중 어느 하나 이상의 작용기에 의한 산소를 포함하는 것일 수 있다. 이는, 상기 단일체 산화 그래핀 내 산소 작용기가 존재하는 구체적인 형태인 것이다.
- [0067] 상기 하부층 및 철부 내 산화 그래핀의 밴드갭(bandgap) 에너지는, 0.1 내지 4.5 eV일 수 있다. 이는, 상기 산화 그래핀 내 탄소 및 산소의 조성에 따라 다양하게 변화될 수 있는 것임을 전술하였다.
- [0068] 구체적으로, 상기 탄소에 대한 산소의 중량 비율이 감소함에 따라, 상기 산화 그래핀의 밴드갭 에너지 또한 상기 범위 내에 감소할 수 있으며, 보다 구체적으로는 1.6 내지 2.2 eV인 것으로 변화될 수 있는 것이다.
- [0069] 나아가, 상기 하부층 및 철부 내 단일체 산화 그래핀의 전계 효과 이동도(field effect mobilities)는, 0.001 내지 1,000 $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 일 수 있고, 이는 상기 단일체 산화 그래핀의 밴드갭 에너지와 관련 있는 것이다.
- [0070] 구체적으로, 상기 단일체 산화 그래핀의 밴드갭 에너지가 감소함에 따라, 상기 전계 효과 이동도는 상기 범위 내에서 증가할 수 있으며, 보다 구체적으로는 15 내지 95 $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 인 것으로 변화될 수 있는 것이다.
- [0071] 상기와 같은 단일체 산화 그래핀 내 산소/탄소의 조성, 단일체 산화 그래핀의 밴드갭 에너지, 및 그 전계효과 이동도의 연관성은, 후술할 실험예를 통하여 확인할 수 있다.

- [0073] 한편, 상기 철부 내 구리의 그레인 크기는 30 nm 내지 100 nm일 수 있다. 일반적으로 제조된 금속박의 경우 수십 나노미터 수준의 결정립 크기를 가지고 있으나, 후술할 고온 열처리를 통해 수십에서 수백 마이크로미터 수준의 결정립을 얻을 수 있는 것이다. 아울러, 이러한 초기 결정립 및 열처리 후의 결정립 크기는 금속박의 두께에 따라 변화 가능하다.
- [0074] 상기 철부의 높이는 0.5 nm 내지 10 nm일 수 있다. 이러한 상기 철부의 높이는 산화 그래핀의 제조 온도 및 시간에 따라, 상기 범위 내에서 변화 가능하다.
- [0076] 본 발명의 일 구현예에 따른 단일체 산화 그래핀은, 금속박(foil) 및 기판을 준비하는 단계; 상기 금속박을 열처리하여, 결정립(grain)의 크기를 증가시키고 금속박 내의 산소 함유량을 조절하는 단계; 상기 결정립의 크기가 증가된 금속박을 상기 기판 상에 부착시키는 단계; 상기 금속박 상에 탄소 원료를 공급하는 단계; 상기 공급된 탄소 원료, 상기 금속박 및 상기 기판을 승온하는 단계; 상기 승온된 탄소원료가 열분해되어 발생한 탄소 원자 및 상기 금속박 내 산소 원자가 상기 금속박을 통하여 확산되는 단계; 및 상기 금속박을 통하여 확산된 탄소 원자 및 산소 원자가 결합하여, 상기 기판 상에 단일체 산화 그래핀(GO)을 형성하는 단계;를 거쳐 제조될 수 있다. 이에 따라 형성된 단일체 산화 그래핀은, 상기 금속박 및 상기 기판 사이의 계면에 위치하는 것이다.
- [0077] 이는, C-Cu/기판 구조의 확산쌍(diffusion couple)에 일정 조건을 부과할 때 상기 C가 상기 Cu의 결정립계(GB, Grain boundaries)를 통해 확산하는 현상을 활용하는 산화 그래핀의 제조방법인 것이다,
- [0078] 구체적으로, 상기 C의 일부는 확산에 의하여 상기 Cu의 반대편 표면에 도달한 뒤, 일정한 잠복 시간(incubation time)이 더 도과한 후, 상기 Cu 및 상기 기판 사이의 계면에 있어서 상기 Cu의 표면 상에 단일체인 그래파이트형(graphitic) 골격을 형성한다.
- [0079] 한편, 상기 Cu 내부에 용해된 산소 화학종에 의하여 O가 공여될 수 있는데, 이는 상기 C의 다른 일부가 확산하는 도중에 C-O 결합을 이룸으로써, 최종적으로 상기 그래핀 골격 상에 다양한 산소 작용기를 형성한다.
- [0080] 이로써, 상기 금속박은 고체 상태의 탄소 원자가 효과적으로 확산될 수 있는 경로를 제공하는 한편, 이와 결합할 수 있는 산소 원자를 제공함으로써, 그 표면 상에 산화 그래핀을 형성할 수 있는 수단이 된다.
- [0081] 이와 관련하여, 상기 형성된 단일체 산화 그래핀 내 O/C의 조성은 상기의 제조 과정 중 다양하게 변화시킬 수 있다는 점, 비교적 낮은 온도에서 산화 그래핀을 형성시킬 수 있는 점 등은, 용액 기반의 화학적 제조방법과 대비되는 물리적 제조방법으로서의 장점이 된다.
- [0082] 이하, 본 발명의 일 구현예에 따른 단일체 산화 그래핀의 제조방법에 대해 보다 자세히 설명하기로 한다.
- [0084] 상기 금속박을 통하여 확산된 탄소 원자 및 산소 원자가 결합하여, 상기 기판 상에 산화 그래핀(GO)을 형성하는 단계;는, 상기 금속박을 통하여 확산된 탄소 원자 및 산소 원자가 상기 금속박의 뒷면에 도달하는 단계; 상기 금속박의 뒷면에 도달된 탄소 원자 및 산소 원자가, 단일체 산화 그래핀을 형성하는 단계; 및 상기 금속박 뒷면에 형성된 단일체 산화 그래핀을 상기 기판 상에 전사하는 단계;를 포함하는 것일 수 있다.
- [0085] 이는, 전술한 바와 같이 상기 탄소 원자가 금속박을 통하여 그 내부의 산소 원자와 결합하면서 상기 금속박의 반대편 표면 상에 우선적으로 단일체 산화 그래핀을 형성하고 난 뒤, 이를 기판 상에 전사할 수 있음을 의미하는 것이다.
- [0086] 구체적으로, 상기 금속박은, Cu, Ni, Co, Fe, Pt, Au, Al, Cr, Mg, Mn, Mo, Rh, Si, Ta, Ti, W, U, V, Zr, Zn, Sr, Y, Nb, Tc, Ru, Pd, Ag, Cd, In, Re, Os, Ir, Pb 또는 이들의 조합으로 이루어진 것일 수 있다.
- [0087] 이는, 상용으로 판매되는 금속박 또는 통상적인 도금, 증착 등의 방법으로 형성된 것을 의미하는 것으로, 고체 상태의 탄소 원자가 효과적으로 확산될 수 있는 경로를 제공할 수 있는 것임은 전술한 바와 같다.
- [0088] 또한, 상기 확산된 탄소 원자와 결합하여 산화 그래핀이 형성될 수 있도록, 그 내부에 함유된 산소 원자를 제공할 수 있는 것이지만, 이러한 산소의 함량은 상기 금속박을 이루는 금속의 종류에 따라 상이한 것이다.

- [0090] 상기 산소의 함량을 조절하기 위하여, 금속박(foil) 및 기판을 각각 준비하는 단계; 이후에, 상기 준비된 금속박 내에 산소를 용해시키는 단계;를 더 포함하는 것일 수 있다.
- [0091] 구체적으로, 상기 금속박이 Cu로 이루어진 경우에는 산소를 이미 0.0001 내지 1.0 wt% 함유하고 있기에 상기 산소의 용해 단계가 불필요할 수 있지만, 상기 금속박이 다른 금속(예를 들면, Ni, Co, Fe, Al 등)로 이루어진 경우에는 그 산소의 함량이 상기 범위에 미치지 못하므로, 이를 추가로 용해시킬 필요가 있는 것이다.
- [0092] 한편, 상기 산화 그래핀의 형성 단계에 있어서, 상기 금속박의 종류에 따라서는, 일정한 잠복 시간(incubation time)이 필요할 수 있으며, 이는, 상기 공급된 탄소 원료, 상기 금속박 및 상기 기판을 승온하는 단계;에서의 승온 온도 및 시간으로부터 충족된다.
- [0093] 이때, 상기 공급된 탄소 원료, 상기 금속박 및 상기 기판을 승온하는 단계;는, 1 내지 600분, 특히 상기 금속박으로 구리 금속박을 사용할 경우에는 60 내지 600 분, 보다 구체적으로는 60 내지 120분 동안 지속하여 수행되는 것일 수 있다.
- [0094] 보다 구체적으로, 상기 확산된 탄소 원자는 무질서적인 탄소 및 그래파이트형(graphite) 탄소의 두 가지 형태로서 상기 금속박의 반대편 표면 상에 탄소 골격을 형성하게 된다.
- [0095] 예를 들면, 상기 금속박으로 구리 금속박을 사용할 경우, 상기 승온 시간이 5분 이상일 때 상기 무질서적인 탄소가 95 % 이상의 표면 점유율 (surface coverage)을 보일 수 있으나, 상기 그래파이트형 탄소의 경우 5분 내지 60분의 범위 내에서 상기 승온 시간을 증가시키에 따라 비로소 약 30 %로부터 약 100 %에 이르기까지 그 표면 점유율 (surface coverage)이 증가할 수 있다. 이와 같은 경향은 후술할 실험예에서 보다 구체적으로 확인할 수 있다.
- [0096] 즉, 비교적 낮은 온도에서 그래파이트형 탄소 골격을 성장시키는 데에는 상기 범위의 잠복 시간이 필요할 수 있고, 이는 구리 금속박을 예로 들어 설명하였지만, 상기 금속박의 종류에 따라서는 상기 범위 내에서 다양하게 변화될 수 있는 것이다.
- [0097] 예를 들면, 니켈을 사용할 경우에는 구리 금속박의 경우보다 상기 잠복 시간이 현저하게 줄어들 수 있으며, 구체적으로는 1 내지 5분 소요될 수 있다.
- [0098] 또한, 상기 낮은 온도의 승온 온도는 50 내지 400 °C, 구체적으로는 160 내지 260 °C의 온도 범위일 수 있다.
- [0099] 아울러, 상기 형성된 단일체 산화 그래핀은, 상기와 같이 형성된 그래파이트형 탄소 골격 내 다양한 산소 작용기를 포함할 수 있다.
- [0100] 구체적으로, 상기 산소 작용기는 하이드록실(hydroxyl)기, 에폭사이드(epoxide)기, 카르복실(carboxyl)기, 및 카르보닐(carbonyl) 중 어느 하나의 작용기에 의한 산소를 포함하는 것일 수 있다.
- [0102] 다른 한편, 상기 금속박을 열처리하는 단계를 제어함으로써, 제조된 단일체 산화 그래핀 내 산소/탄소의 중량 비율을 조절할 수 있고, 이는 상기 금속박이 상기 탄소 원자와 결합할 수 있는 산소 원자를 공여하는 것이기 때문이다.
- [0103] 또한, 상기 준비된 금속박은 결정립(grain)의 크기가 비교적 작은 것이므로, 그 크기를 증가시키기 위해 수소 분위기 또는 초고진공(ultra-high vacuum) 등의 특정 분위기에서 열처리를 하면 결정립의 배향성을 조절하는 동시에 크기를 증가시킬 수 있다.
- [0104] 구체적으로, 상기 금속박을 열처리하여, 결정립(grain)의 크기를 증가시키고 금속박 내의 산소 함유량을 조절하는 단계;는, 5 내지 500 분, 구체적으로는 20 내지 260 분 동안 수행되는 것일 수 있다.
- [0105] 열처리 시간이 길어질수록 상기 금속박 내 산소의 함량이 줄어들게 되는데, 열처리 시간이 너무 길어지면 금속박이 승화되어 두께가 감소하는 문제가 생길 수 있기에, 상기 범위로 한정한다.
- [0106] 또한, 이는 500 내지 1350 °C일 수 있고, 특히 상기 금속박으로 구리 금속박을 사용할 경우에는, 500 내지 950 °C, 보다 구체적으로는 690 내지 890 °C의 온도 범위에서 수행되는 것일 수 있다.
- [0107] 이때, 상기 형성된 단일체 산화 그래핀 내 탄소에 대한 산소의 중량 비율(O/C)은, 0.1 내지 10.0, 구체적으로는 0.20 내지 0.80, 보다 구체적으로 0.32 내지 0.80으로 표시되는 것일 수 있다.

- [0108] 이는, 상기 금속박의 열처리 시간이 증가됨에 따라, 상기 범위 내에서 감소될 수 있는 것이다. 다만, 상기 상한을 초과하는 경우 금속박이 승화되어 두께가 감소하는 등의 문제가 있고, 상기 하한 미만인 경우 금속박의 결정립의 증가가 어렵게 되어, 상기와 같이 중량 비율의 범위를 한정한다.
- [0109] 상기 형성된 산화 그래핀의 밴드갭(bandgap) 에너지는, 0.1 내지 4.5 eV, 구체적으로는 1.6 내지 2.2 eV일 수 있다.
- [0110] 아울러, 상기 형성된 산화 그래핀의 전계 효과 이동도(field effect mobilities)는, 0.001 내지 $1,000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, 구체적으로는 15 내지 $95 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 일 수 있다.
- [0111] 상기 산화 그래핀의 밴드갭 에너지 및 전계 효과 이동도에 대한 설명은 앞서 자세히 기술한 바와 같으므로, 이하의 설명을 생략하기로 한다.
- [0112] 한편, 상기 탄소 원료는 고상인 것일 수 있다. 즉, 고체 상태의 탄소 원료를 사용하는 물리적인 방법으로서, 용액 기반의 종래 화학적 제조방법과 구별될 수 있다. 구체적으로, 상기 탄소 원료는 그래파이트 분말(graphite 분말)일 수 있다.
- [0113] 상기 금속박의 두께는 0.1 내지 $50 \mu\text{m}$ 일 수 있다. $50 \mu\text{m}$ 를 초과하는 경우 탄소 원자의 금속박 뒷면으로의 효율적인 확산이 어렵게 되어 산화 그래핀을 형성하는 효율이 떨어지는 반면, $0.1 \mu\text{m}$ 미만인 경우 실제 샘플 핸들링이 어려워져 효율이 떨어지는 바, 상기와 같이 금속박의 두께를 한정한다.
- [0114] 구체적으로는, 30 내지 $50 \mu\text{m}$ 일 수 있으며, 특히, 상기 금속박은 0.5 내지 $1.5 \mu\text{m}$ 일 경우 탄소 원자의 효율적인 확산이 기대되는 동시에 샘플의 효율적인 처리가 가능하게 되어, 최적의 효율을 보인다.
- [0116] 또한, 상기 결정립의 크기가 증가된 금속박은, 10 내지 $100 \mu\text{m}$, 구체적으로는 30 내지 $50 \mu\text{m}$ 의 크기로 증가된 결정립을 포함하는 것일 수 있다.
- [0118] 한편, 상기 금속박 상에 탄소 원료를 공급하는 단계;는, 상기 금속박 상에 상기 탄소 원료를 도포하는 단계; 및 상기 탄소 원료가 도포된 금속박을 압착하는 단계;를 포함하는 것일 수 있다.
- [0119] 이와 같이, 탄소 원료와 금속박의 압착을 통해 금속박 표면에서 탄소의 효율적인 분해가 가능하고 금속박을 통한 확산이 원활해지는 효과를 기대할 수 있다.
- [0120] 이 경우, 상기 탄소 원료가 도포된 금속박을 압착하는 단계;는, 0.1 내지 2.0 MPa , 구체적으로는 0.5 내지 1.5 MPa 의 압력으로 수행되는 것일 수 있다.
- [0122] 이와 독립적으로, 상기 산소 원자와 결합하며 금속박으로 확산된 탄소 원자가 상기 기판 상에 단일체 산화 그래핀(GO)을 형성하는 단계; 이후에, 잔존하는 탄소 원료를 제거하는 단계; 및 상기 금속박을 제거하는 단계;를 더 포함하는 것일 수 있다.
- [0124] 이하, 본 발명의 바람직한 실시예 및 그에 따른 실험예를 기재한다. 그러나 하기 실시예는 본 발명의 바람직한 일 실시예일뿐 본 발명이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0126] **(실시예 1) 본 발명의 일 구현예에 따른 산화 그래핀(GO)의 제조**
- [0127] 본 발명의 일 구현예에 따라 단일체인 산화 그래핀 시트를 합성하기 위하여, 확산을 이용한 합성법(DAS, Diffusion-Assisted Synthesis)을 이용하였다.
- [0128] 그 제조 과정은 도 1a의 순서도로 도시된 바와 같고, 후술할 각 실험예의 실험 목적에 따라 상기 합성된 산화 그래핀 시트의 산소/탄소의 조성을 조절하는 등 다양한 샘플들을 제조하였다.

[0130] (1) 구리 금속박 표면 상에 산화 그래핀 시트(GO sheets)의 합성

[0131] 금속박으로서, 다결정질의 Cu foil (99.97% 순도, 1 μm 의 두께, Good Fellow 사로부터 구입, 1 cm $\times$ 1 cm로 커팅함)을 준비하였다.

[0132] 상기 준비된 구리 금속박을 초고진공(UHV) 챔버 시스템(기본 압력 $\sim 1 \times 10^{-10}$ Torr)으로 이동시켜, 약 790°C의 수소 분위기(순도 99.9999%, 압력 $\sim 1 \times 10^{-6}$ Torr)에서 20 내지 260 분간 열처리(어닐링)하였다.

[0133] 이후, 상기 구리 금속박은 기판 상에 부착시켰고, 상기 기판과 부착되지 않은 구리 금속박의 표면에는 탄소 원료로서 그래파이트 분말 (Aldrich, 제품 번호 496596)을 도포한 뒤, 1 MPa의 압력으로 압착시켰다. 상기 기판은, 각 실험예의 목적에 따라 달리 하였다.

[0134] 상기 탄소-구리-기판의 구조로 제조된 샘플을 240°C로 가열함으로써, 상기 그래파이트 분말이 도포된 반대편의 구리 금속박 표면 상에 산화 그래핀 시트를 형성시킬 수 있었다. 상기 가열 시간은, 각 실험예의 목적에 따라 달리 하였다.

[0136] (2) 산화 그래핀 시트의 전사 공정

[0137] 상기 산화 그래핀 시트가 형성된 구리 금속박 위에, 20초 동안 4000 rpm 조건에서 폴리메틸메타크릴레이트 (Poly(methyl methacrylate), PMMA)를 스핀 코팅시켰다.

[0138] 이를 30 분 동안 탈이온수로 세척한 뒤, PMMA로 코팅된 산화 그래핀 시트를 상기 기판으로 전사시켰다.

[0139] 상기 전사를 마친 뒤, 10분 동안 80°C에 이르기까지 핫 플레이트(hot plate) 위에서 건조시켰고, 상기 코팅된 PMMA는 아세톤으로 세척하여 제거하였다.

[0141] (실험예 1) 합성된 산화 그래핀의 구조 및 광학적 특성 관찰

[0143] (1) 광학 현미경(optical microscopy) 관찰: 단일체 산화 그래핀의 확인

[0144] 산화 그래핀의 구조적 특성을 관찰하고자, 광학 현미경(optical microscopy)을 이용하였으며, 실시예 1의 다양한 샘플에 대해 scale bar: 150 μm 로 관찰하였다.

[0145] 구체적으로, 도 1b, 1d는 열처리된 구리 금속박에 대한 것이고, 도 1c, 1e는 산화 그래핀이 형성된 구리 금속박에 대한 것인데, 이 때, 도 1b, 1c는 후속 열처리되지 않은 것이고, 도 1d, 1e는 공기 중 200 °C에서 120분간 후속 열처리한 것에 대한 것이다.

[0146] 즉, 도 1b 및 1c는 각각 열처리된 구리 금속박, 및 열처리된 구리 금속박 상에 형성된 산화 그래핀에 대한 관찰 결과로서, 광학 현미경 상에서는 상기 열처리된 구리 금속박 및 산화 그래핀이 형성된 구리 금속박의 표면 이미지가 거의 유사함을 알 수 있다. 이를 통해, 상기 형성된 산화 그래핀이 원자층 수준의 매우 얇은 두께를 가짐을 알 수 있다,

[0147] 또한, 이러한 두 종류의 샘플들을 공기 중에서 산화 실험을 하여 얻은 도 1d 및 도 1e를 대비함으로써, 상기 형성된 매우 얇은 두께를 가지는 그래핀 골격은 산화에 대한 저항성이 매우 높은 것을 알 수 있으며, 이는 구리 표면 상에 단일체의 형태인 탄소 시트가 존재함을 의미한다.

[0149] (2) 투과 전자현미경(TEM, Transmission electron microscopy) 관찰: 6각형의 그래핀 골격 구조의 확인

[0150] 실시예 1에서 제조된 산화 그래핀의 기본적인 골격 특성을 관찰하고자, 투과 전자현미경(Transmission electron microscopy, scale bar: 1 μm)을 이용하였다.

[0151] 도 1f 및 1g는 그 bright field TEM 사진으로서, 도 1f는 특히 선택 영역의 회절 패턴에 대한 것이고, 도 1g는 미세 결정에 대한 것이다. 이를 통해 실시예 1의 산화 그래핀은 기본적으로 그래파이트와 같은 6각형의 골격 구

조를 이룬 것을 확인할 수 있다.

- [0153] (3) 라만 스펙트라(Raman spectra) 및 맵(maps) 관찰: 그래핀 골격의 배열 및 이중 원소의 확인
- [0154] 산화 그래핀의 골격 특성을 보다 자세히 관찰하고자, 실시예 1에서 전사된 산화 그래핀 샘플을 분석하였다.
- [0155] 도 1h는 구리 표면에서 240 °C에서 60분(아래) 및 120분(위) 성장된 후 SiO₂(300 nm)/Si 기판 상에 전사된 산화 그래핀 샘플들의 라만 스펙트라이고, 도 1i는 상기 샘플들 중 60분간 성장된 산화 그래핀에 대한, G/2D 밴드(위) 및 2D 밴드 반가폭(아래)의 라만 맵(scale bar: 10 μm)이다.
- [0156] 또한, 도 1j는 구리 표면에서 240 °C에서 120분 성장된 후 퀴츠(quartz) 기판 상에 전사된 산화 그래핀에 대한 광 투과성을 나타낸 것이고, 그 내부 도면은 상기 산화 그래핀의 광 밴드갭을 결정하기 위한 $\sqrt{\epsilon}/\lambda$ 대 $1/\lambda$ 그래프이다.
- [0157] 도 1h의 상기 두 가지 샘플에서 공통적으로, 1,348 cm⁻¹ 부근의 D 밴드, 1,592 cm⁻¹ 부근의 G 밴드, 2,687 cm⁻¹ 부근의 2D 밴드가 나타났으며, 이들은 전형적인 그래핀의 피크(peak)인 것이다.
- [0158] 이때, 상기 두 개의 샘플에서 모두 D 밴드가 강력한 것($I_D/I_G \geq 1.0$)으로 관찰되었으며, 이는 도메인 경계(domain boundaries), 불순물(이중 원소), 및 결정핵 성장 부위와 관련된 것이다.
- [0159] 한편, 도 1i는 서로 연관된 G/2D 밴드 및 2D 밴드 맵(maps)의 반전폭(FWHM, full-width at half-maximum)에 대한 것으로서, 이를 통해 상기 샘플이 대면적(70 μm × 70 μm)에서도 균일한 결정성인 것을 확인할 수 있다.
- [0160] 도 1h 및 1i의 결과를 종합하면, 상기 샘플들은 단일층의 그래핀 골격($I_G/I_{2D} \leq 0.4$ 이고, FWHM 에서 약 38 cm⁻¹인 2D 밴드가 이를 의미함)으로 주로 구성되어 있으며, 2 또는 다층의 지역들은 열처리된 구리 금속박의 결정립 계와 유사한 요철(ridge) 구조로 되어있는 것으로 볼 수 있다.
- [0161] 이는, 도 1j에서 나타나는 샘플의 광 투과율 및 UV-Vis 분광에 의하여 더욱 확인될 수 있다,
- [0162] 도 1j에 의하면, 120 분 동안 성장된 샘플의 광 투과율은 2.3 내지 2.5 % (도 1j)인 것으로 감소되었고, 이는 샘플의 평균 두께는 단일층의 그것과 대략적으로 대응됨을 의미하는 것이다.
- [0163] 또한, 도 1j의 삽입 도면에 의하면, 그래핀 그 자체는 밴드갭(bandgap)을 가지지 않는 것인 반면, 상기 샘플의 광학적 밴드갭은 UV-Vis 분광에 의해 약 2.21 eV인 것으로 측정되며, 이는 그래핀 골격 내 이중 원소의 존재를 제시하는 것이다.
- [0165] (4) 고해상도 XPS 라인 스캔(line scan) 및 지표각 반사 FT-IR(Grazing-angle reflectance FT-IR): 산화 그래핀 내 이중 원소의 확인 및 그 화학적 상태의 분석
- [0166] 상기 실험예 1(3)에서 확인된 이중 원소를 구체적으로 확인하고, 그 화학적 상태를 알아내기 위하여, 실시예 1의 특정 샘플에 대하여, 고해상도 XPS 라인 스캔(line scan)을 분석하였다.
- [0167] 도 1k는 구리 표면에서 240 °C로 120분 성장된 산화 그래핀 내 C 1s에 대한 고해상도 XPS 라인 스캔(line scan)이고, 도 1l는 O 1s에 대한 것이다.
- [0168] 도 1m는 구리 표면에서 240 °C로 120분 성장된 후 SiO₂/Si에 적층된 Au 필름의 표면 상에 전사된 산화 그래핀에 대한 지표각 반사 FT-IR(Grazing-angle reflectance FT-IR) 스펙트럼이다.
- [0169] 도 1k에서, 284.4 eV 부근에서의 지배적인 피크를 나타내며, 이는 그래파이트(graphite)와 유사한 sp²-혼성 탄소에 대응되는 것이므로, 대부분의 탄소 원자는 2차원 벌집 형태의 골격 구조를 형성한 것으로 파악된다.
- [0170] 또한, 285.3 및 288.0 eV 부근에 위치한 두 개의 추가적인 피크는 산화된 작용기로부터 기인한 것이므로, 상기 이중 원소는 산소(O)임을 알 수 있다.
- [0171] 이러한 산소 작용기의 구체적인 화학적 상태는, 도 1l을 통해 보다 구체적으로 파악될 수 있다. O=C-OH, C=O 또

는 -OH, 및 C-O-C 의 형태로써 존재하는 것이다.

[0172] 아울러, 도 1m의 결과는, 그래핀 골격 내 다양한 산소 작용기가 존재함을 보여주는 상기 XPS 결과(도 1l)를 더욱 뒷받침하며, 이는 하이드록실(hydroxyl), 에폭사이드(epoxide), 카복실(carboxyl), 카보닐(carbonyl) 작용기 및 sp^2 -혼성 C=C (평면 진동)을 포함한다.

[0174] (실험예 2) 산화 그래핀 시트의 원자 구조

[0176] 산화 그래핀 시트의 구조에 대해 보다 면밀한 실험을 수행하였다.

[0177] 도 2a는 구리 표면에서 240 °C 로 120분 성장된 후 TEM grid에 전사된 산화 그래핀에 대한 원자 해상도의 평면상(plan-view) TEM 사진(scale bar, 2 nm)이며, 도 2b는 상기 도 2a의 고속 푸리에 변환(FFT, fast Fourier transforms) 패턴이다.

[0178] 도 2a에서 나타나는 산화 그래핀의 그라파이트형(graphitic) 구조적 성질은 화학적으로 합성된 산화 그래핀의 구조와 대조적으로, 매우 규칙적인 벌집 모양의 격자로서, 약 10 nm 크기의 결정립을 포함하고 있다,

[0179] 상기 그라파이트형의(graphitic) 결정립은 방위각 방향으로 서로에 대하여 비스듬히 기울어져 있고, 상기 그라파이트형의(graphitic) 결정립의 내부는 매우 결정성인 것으로 확인되었다.

[0180] 도 2b는 이와 같은 성질의 전형적인 네 가지 구조를 다시 한 번 확인하게끔 한다.

[0181] 이와 같이, 산화 그래핀 표면에서의 넓은 그라파이트형의(graphitic) 영역은, 상기 산화 그래핀이 산화된 작용기를 포함하는 벌집 모양의 격자로 구성되었다는 증거가 된다.

[0182] 또한, 앞서 확인한 2 및 다층(4 이하의 층)의 영역은, 요철(ridge) 구조로부터 기인한 것으로서, 도 2a에서 쉽게 탐지될 수 있었다.

[0183] 이처럼 산화 그래핀이 단일층의 영역으로 주로 구성되면서, 2 및 다층 영역을 포함하는 것은, 개별적인 6각형의 그라파이트 층들이 서로 다른 방향성을 가지고 적층되었기 때문이며, 상기 두 가지 영역은 서로 구분된 물결 무늬의(Moire 패턴을 나타낸다.

[0185] (실험예 3) 그라파이트형(graphitic) 탄소 골격의 형성을 위한 잠복 시간(incubation times)의 필요성 확인

[0186] 실험예 1의 제조과정 중 산화 그래핀의 성장 시간을 조절함으로써, 제조된 산화 그래핀의 O/C 조성을 다양하게 변화시킬 수 있었으며, 이를 잠복 시간(incubation times)이라 함은 전술하였다.

[0187] 도 3a는 라만 구조에 기반하여, 240 °C 구리 표면에서 성장 시간의 변화에 따른, 산화 그래핀의 표면 점유율(검정색 네모 표시) 및 탄소의 표면 점유율(파랑색 원 표시)에 대한 그래프이다.

[0188] 도 3b는 240 °C 구리 표면에서 5분(파랑), 15분(초록), 및 120분(검정) 동안 성장된 후 SiO₂(300 nm)/Si 기판 상에 전사된 산화 그래핀의 라만 스펙트라를 대비한 것이다.

[0189] 도 3a에 의하면, 성장 시간이 60분 미만인 경우에는 그라파이트형(graphite) 탄소뿐만 아니라 무질서적인 탄소 영역이 혼합된 것으로 확인되었고, 이들의 상대적인 표면 점유율(surface coverage)은 상기 성장 시간에 상당히 의존적인 것으로 나타났다.

[0190] 한편, 도 3b에 따르면, 상기 무질서적인 탄소는 성장 시간 5분 후에 이미 95 %의 표면 점유율 (surface coverage)을 보이는 것으로 나타났다.

[0191] 그러나, 그라파이트형(graphite) 탄소의 표면 점유율(surface coverage)은 5 내지 60분의 범위 내에서 성장 시간을 증가시키에 따라, 약 30에서 100 %인 것으로 직선적인 증가를 보였고, 이를 통해 낮은 온도에서 구리 표면 상에 그라파이트형의(graphite) 탄소를 성장시키는 데에는 잠복 시간(incubation time)이 필요함을 알 수 있다.

[0193] (실험예 4) 산화 그래핀 내 탄소 및 산소의 기원 확인, O/C 조성의 변화 및 산화 그래핀의 밴드갭(bandgap) 에

너지 제어

- [0194]
- [0195] 구리 표면 상에 형성된 산화 그래핀에 있어서, 그 탄소 및 산소의 기원과 더불어, 이들 조성의 변화를 통한 산화 그래핀의 밴드갭 에너지 제어 가능성을 확인하기 위하여, 일련의 실험을 실시하였다.
- [0196] 도 4a는 C-Cu/기판의 확산을 240 °C 로 120분 가열하여 성장된 산화 그래핀을 포함하는 구리 금속박의 단면에 대한 zero-loss energy-filtered bright-field TEM 사진(scale bar: 0.2 μm , zero-loss peak을 선택하기 위하여, 10 eV의 에너지 슬릿 너비 사용)
- [0197] 도 4b는 상기 도 4a의 C에 대한 맵(map)으로서, 노랑색 사각형은 TEM 사진의 그것에 대응되는 지역이다(scale bar: 0.2 μm).
- [0198] 도 4c는 구리 금속박, 열처리된 구리 금속박, 구리 표면에서 240 °C 로 120분 성장된 산화 그래핀에 대하여, C 및 O 포함 화학종의 조성 변화를 TOF-SIMS 분석에 근거하여 대비한 것이다.
- [0199] 도 4d는 DAS 공정 동안 산화 그래핀이 성장하는 메커니즘을 개략적으로 도시한 것이다.
- [0200] 도 4e는 구리 금속박의 세 가지 열처리 조건에 따른 O/C 조성 변화 및 그로부터 형성된 산화 그래핀의 광 밴드갭(Optical Bandgap) 계산값을 나타낸 것이다; 상기 세 가지 열처리 조건은 각각, 790 °C에서 20분간 구리 금속박을 열처리한 후, 240 °C에서 60분 성장된 산화 그래핀(type I), 790 °C에서 20분간 구리 금속박을 열처리한 후, 240 °C에서 120분 성장된 산화 그래핀 (type II), 790 °C에서 260분간 구리 금속박을 열처리한 후, 240 °C에서 120분 성장된 산화 그래핀 (type III)인 것이다.
- [0201] 우선, 도 4a 및 4b를 통하여 상기 산화 그래핀 형성을 위한 탄소의 이동 경로를 확인할 수 있다.
- [0202] 도 4a 및 4b에 따르면, 구리의 결정립계를 따라 탄소 원자들이 지배적으로 존재하는 것을 시각적으로 명확히 파악할 수 있다. 이는, 상기 결정립계가 DAS 공정 중 탄소 원자들의 효과적인 확산 경로를 제공함을 입증한다.
- [0203] 이로써, 구리 금속박의 반대편으로의 탄소 원자 확산이 일어난 후, 표면 확산(surface-diffusion) 과정 사이의 경쟁으로부터 기인된 핵 형성이 일어나고, 이에 뒤따라 초임계 핵의 포획 및 핵의 성장을 통한 단일체의 탄소 골격을 형성하는 것을 추론해낼 수 있다.
- [0204] 이때, 탄소-흡착원자(C-adatoms)의 탈착에 있어서 높은 활성화 에너지(약 6 eV) 및 구리 표면에서의 탄소-흡착원자(C-adatoms) 확산의 낮은 활성화 에너지(표 1 참조)를 고려하면, 구리 표면 상의 그래핀 골격의 형성시에 탄소 원자의 효율적인 확산 거동, 억제된 탈착 현상, 및 이에 기반한 초임계 핵의 형성 및 성장을 통한 단일체 형성으로 묘사될 수 있으며, 그 결과로서, 앞서 도 3a으로 설명한 그래핀 골격 형성 시의 잠복 시간이 발생하는 것으로 파악된다.

표 1

- [0205] 구리의 (111) 및 (110) 표면 상 탄소(C) 및 산소(O)를 포함하는 전구체의 상관된 확산에 대한 활성화 에너지 장벽의 계산값 (단위: eV), J.H. Chu *et al.*

Surface		Monomer		Dimer
Cu(111)	C	0.223		0.454
	O	0.295		0.485
	C-O		0.105	
	C ₂ O		0.633	
Cu(100)	C	2.118		0.883
	O	0.940		1.121
	C-O		0.188	
	C ₂ O		0.595	

- [0206] 한편, 상기 산소의 기원은 도 4c를 통해 확인될 수 있다.
- [0207] 도 4c에서, a) 일반적인 구리 금속박 표면, b) 열처리된 구리 금속박 표면, 및 c) 산화 그래핀으로 코팅된 구리

표면에 있어서, 탄소 및 산소를 포함하는 화학종의 강도가 상대적으로 변화하는 것을 보여준다.

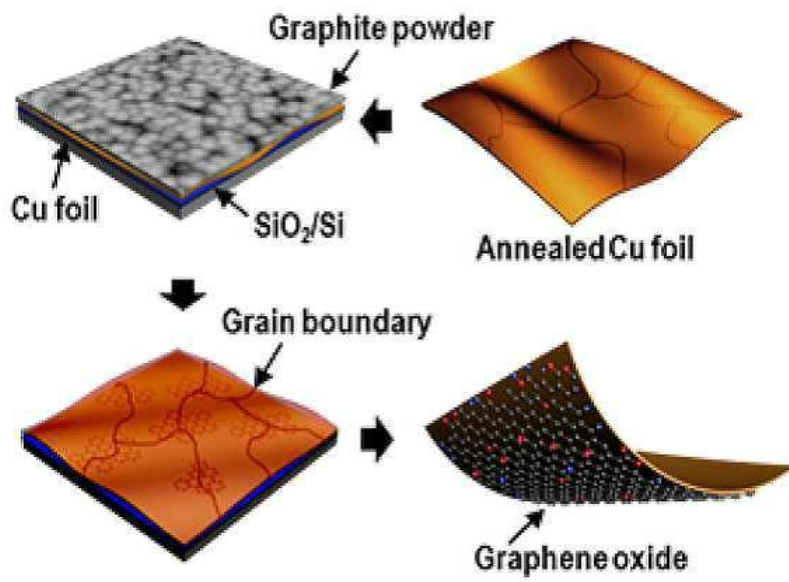
- [0208] 구체적으로, 구리 금속박 표면 상의 산소 및 산화된 화학종의 수준은 DAS 공정의 결과로서 증가되었고, 이와 더불어, 탄소를 포함하는 화합물의 수준 또한 증가되었는데, 이는 도 4a, 4b에서 확인한 바와 같이 구리의 결정립계를 따라 탄소-흡착원자(C-adatom)가 확산하였기 때문이다.
- [0209] 또한, 상기 DAS는 불활성 분위기에서 수행된 점에서, 구리 격자 또는 결정립계에 따라 산소가 동시에 확산되는 데에는 별다른 추진력(driving force)이 없는 것으로 판단된다.
- [0210] 더욱이, 구리 표면의 잔여 산소 원자들은 DAS 공정 중 그래파이트 격자로 확산되지 않았고, 이는 산소 원자들이 탄소 원자보다는 구리 표면에 대하여 더 높은 친화도를 가지고 있으며, 낮은 온도에서 합성되었기 때문이다.
- [0211] 그러므로, 제조된 산화 그래핀 시트 내 산소 원자들은 DAS 공정 동안 구리 결정의 내부로부터 확산된 것임을 추론할 수 있다.
- [0213] 이와 같이 산화 그래핀이 형성되는 과정을 도 4d로 나타낸 것이다.
- [0214] 구체적으로, 구리의 결정립계에서 산소 원자는 확산하는 탄소 원자와 땀글링 본드 (dangling bond)를 형성하며 우선적으로 결합하고, 뒤따라 결정립계 및 구리 표면을 따라 탄소-산소 분자로서 확산하게 된 것을 나타낸 것이다.
- [0215] 이와 관련하여, 추적자 확산 계수(D_t , tracer diffusion coefficients)를 고려하면, 구리 금속박의 반대편에 도달한 탄소 포함 전구체들은 구리(111) 표면을 따라 짧은 시간 동안 비스듬히 확산하고, 잠복 시간 도과 후 대변적의 그래핀 골격을 성장시키며, 이는 자기조립 및 확장된 sp^2 격자로의 탄소 원자들의 강한 친화도에 의한 것이다.
- [0216] 탄소-탄소 및 탄소-산소 결합들은 서로 구별되는 것이고, 낮은 온도에서 산소 원자는 탄소 클러스터(clusters)에 거의 용해되지 않는 점을 고려하면, 상기 제조된 산화 그래핀은 상당히 그래파이트형의(graphitic) 시트로서, 산화된 작용기를 포함하는 것임을 알 수 있다.
- [0218] 산화 그래핀 내 산소 함량은 구리 금속박의 열처리 시간과 직접적으로 관련되며, 이를 제어함으로써 구리 내부에 함유된 산소 농도를 제어할 수 있기 때문이다.
- [0219] 구체적으로, 도 4e에 따르면, 산화 그래핀 내 산소/탄소 조성은, 약 790 °C에서의 열처리 시간이 20에서 260 분으로 증가함에 따라 0.80에서 0.32인 것으로 감소한 것으로 확인된다
- [0220] 즉, 상기 구리 금속박의 열처리 시간이 증가될수록, 산화 그래핀의 산화 정도가 감소하게 된다.
- [0221] 이와 같은 결과는, 산화 그래핀의 제조 과정 중 산소 함량의 정밀한 제어가 가능한 것을 의미하는 것으로서 매우 고무적이며, 이는 그 어떤 화학적 합성 과정에서도 알려진 바 없기 때문이다.
- [0222]
- [0223] 나아가, 산화 그래핀의 밴드갭 에너지는 상기와 같은 O/C 조성 변화에 의해 제어될 수 있었다.
- [0224] 도 4e의 UV-Vis 측정결과는, 위와 같이 산소/탄소 조성이 0.80으로부터 0.32로 감소함에 따라, 산화 그래핀의 밴드갭 또한 2.2로부터 1.6 eV로 감소하는 것을 나타낸다. 즉, 밴드갭은 구리 금속박의 장시간 열처리에 의하여 더욱 감소될 수 있다.
- [0225] 이러한 결과는, 고체 상태의 확산 이전 단계로서 구리 금속박을 단순히 열처리하는 것에 의하여, 산화 그래핀의 밴드갭을 제어할 수 있는 가능성을 뒷받침한다.
- [0227] **(실험예 5) 산화 그래핀의 변형 가능한 전기적 성질들**
- [0229] 실험예 4에서 산화 그래핀의 밴드갭을 제어할 수 있는 가능성을 확인함에 따라, 그 전기적 성질 역시 변형 가능

함을 확인하고자 하였다.

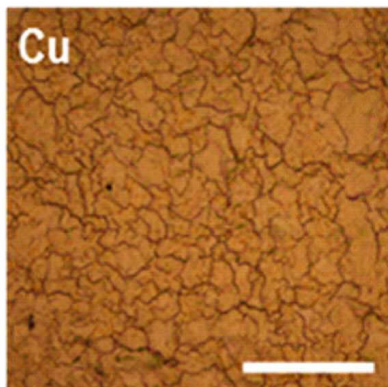
- [0230] 도 5a는 20 내지 300K 온도 범위에서($V_{ds} = 0.01$ V), O/C 조성이 0.80(상기 type II)인 산화 그래핀의 전달 특성(transfer characteristic)에 대한 것이다,
- [0231] 도 5b는 20 내지 300K 온도 범위에서($V_{ds} = 0.01$ V), O/C 조성이 0.32(상기 type III)인 산화 그래핀의 전달 특성(transfer characteristic)에 대한 것이다,
- [0232] 도 5c는 0.01, 0.1, 및 1 V의 바이어스 전압(V_{ds} , bias voltage)에서, O/C 조성이 0.80(상기 type II)인 산화 그래핀의 $T^{-1/3}$ 에 따른 최소 전도성(σ_{min})을 나타낸 것이다.
- [0234] 도 5a-5b에 나타난 바와 같이, 산화 그래핀에 포함된 산소 함량과 관계 없이, 쌍극성의 이동성은 "V" 모양을 이루고, 그리고 양의 게이트 전압으로 MCP(minimum conduction point)가 이동하는 것은 모든 샘플에서 관찰되는 특성이며, 이는 그래핀 그 자체 및 화학적으로 환원된 산화 그래핀에서 보편적으로 관찰되는 특성이다.
- [0235] 상기 산화 그래핀 시트 및 그래핀의 주요 유사성은, HR-TEM 및 라만 결과로부터 관찰된 바와 같이, 산화 그래핀 시트 내 온전한 그래파이트형의(graphitic) 그래핀의 존재를 직접 의미한다는 것이다.
- [0236] 산소/탄소 조성을 감소시킴으로써 중대하게 강화된 전기적 성능을 달성할 수 있고, 상기 산화 그래핀 시트는 상온에서 산소/탄소 조성이 0.80에서 0.32로 감소됨에 따라, 그 전계 이동을 19.7 ± 4.1 로부터 $82.6 \pm 0.2 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 까지 변형할 수 있는 것으로 나타난다.
- [0237] 상기 제조된 산화 그래핀 시트는 더 이상의 화학적 및/또는 열적 처리 없이도 전기적으로 활성인 것이며, 이는 화학적으로 합성된 산화 그래핀과 대조되는 것이고, 산소/탄소 조성이 0.32인 산화 그래핀 시트로부터 측정된 캐리어(carrier, hole) 이동도는 지금까지 화학적으로 환원된 산화 그래핀 기반의 FETs로부터 보고된 값보다 뛰어난 것으로 확인된다.
- [0239] 아울러, 도 5c 및 5d는 단결정성 산화 그래핀트의 전도 메커니즘을 보다 더 조사하기 위한 것이다.
- [0240] 광전자적 특성을 관찰함으로써, 우리의 물리적으로 합성된 단일체의 산화 그래핀 시트는 전기적인 수송 매커니즘 및 높은 전도성이 발견되며, 화학적으로 합성된 산화 그래핀 보다는 화학적으로 환원된 산화 그래핀과 유사한 것으로 확인된다.
- [0242] 본 발명은 상기 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 제조될 수 있으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

도면

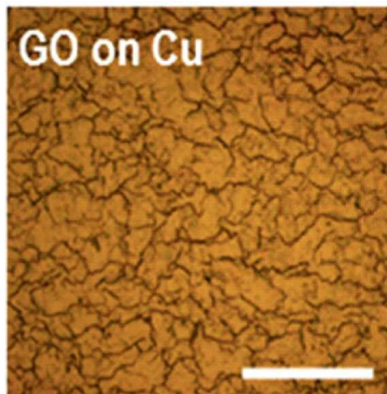
도면1a



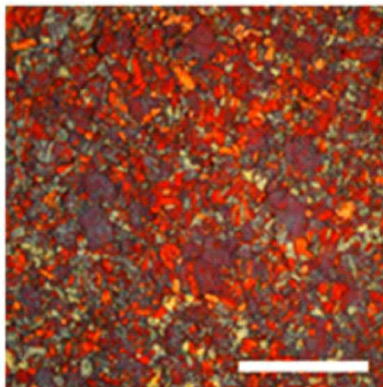
도면1b



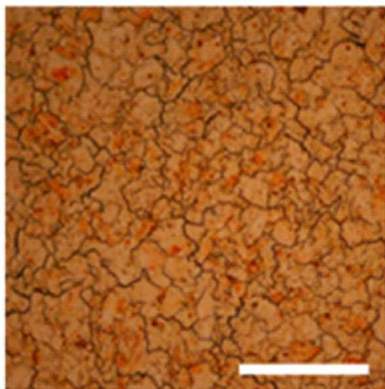
도면1c



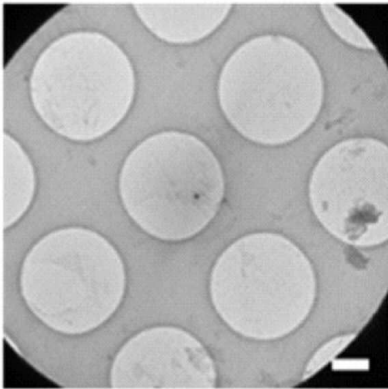
도면1d



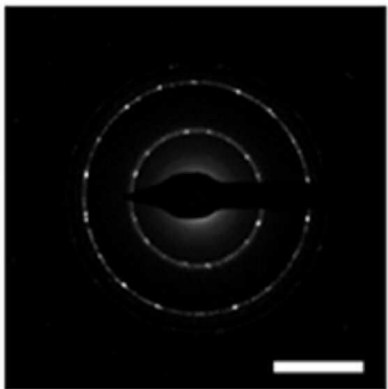
도면1e



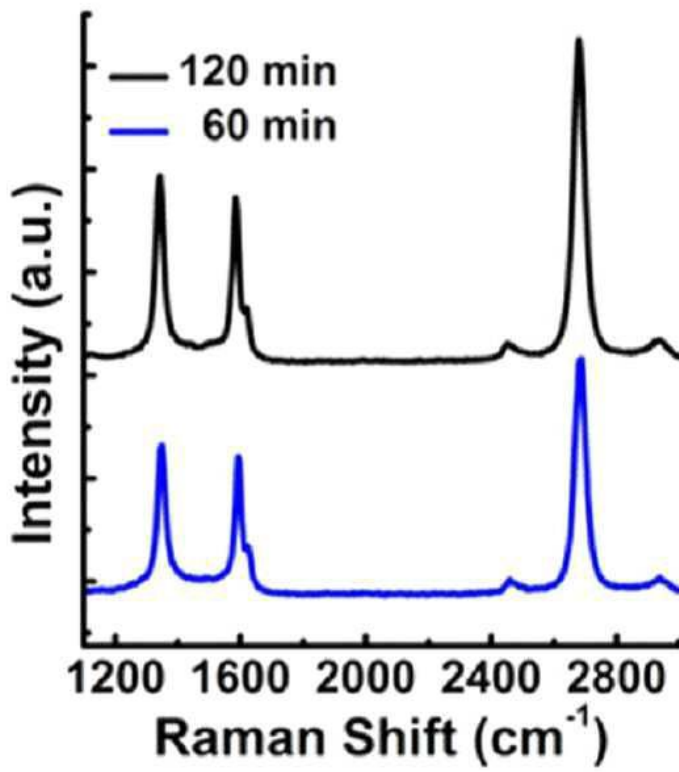
도면1f



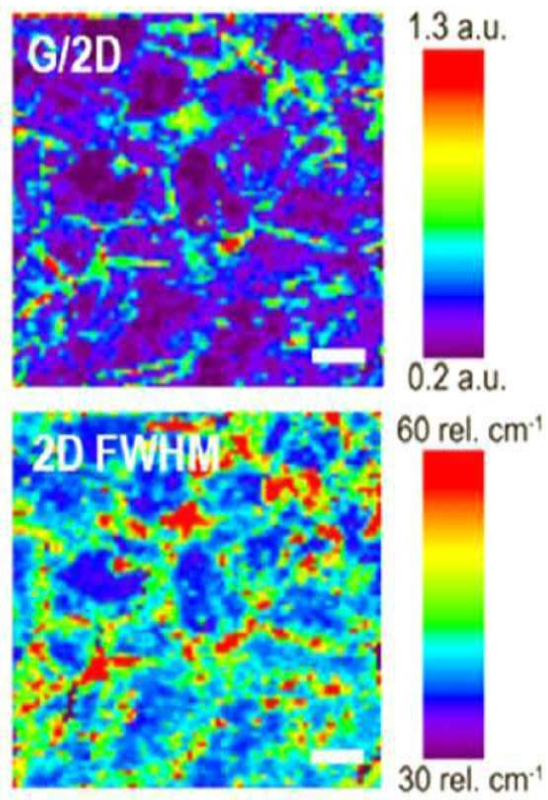
도면1g



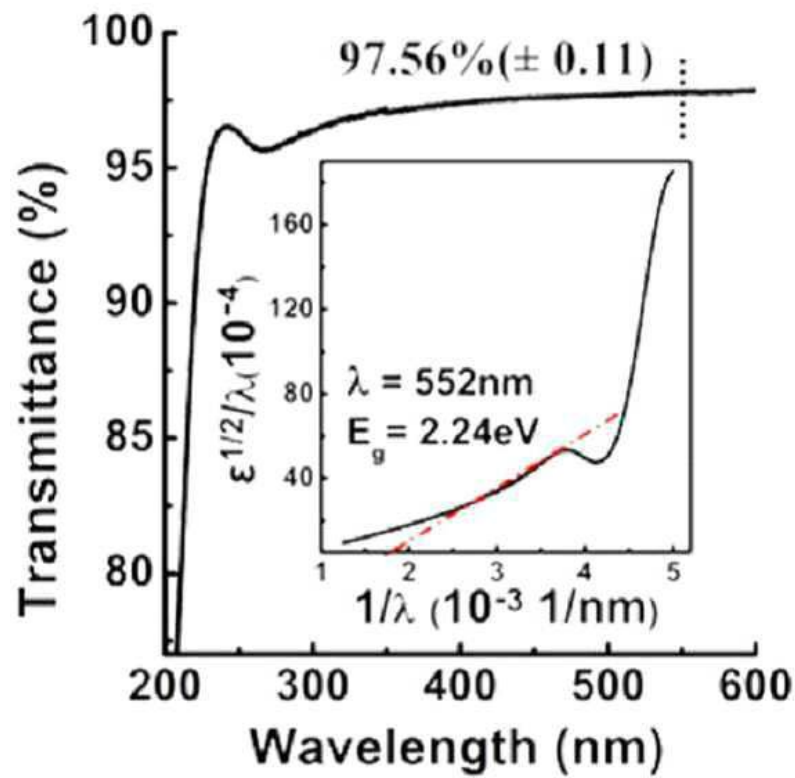
도면1h



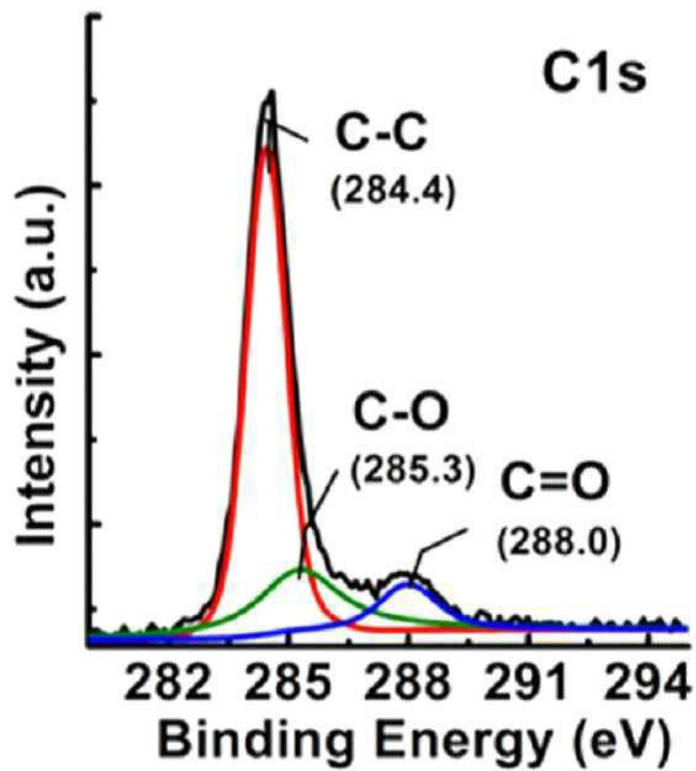
도면1i



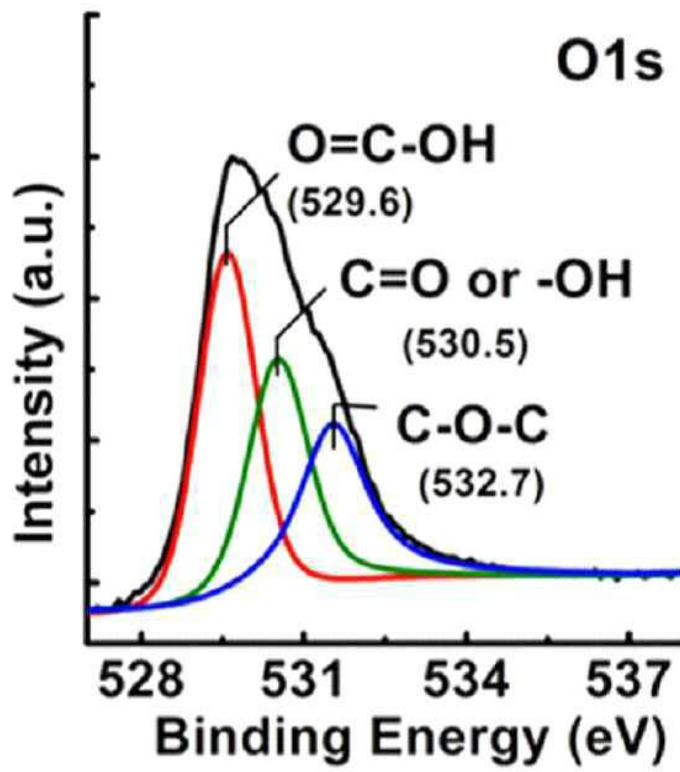
도면1j



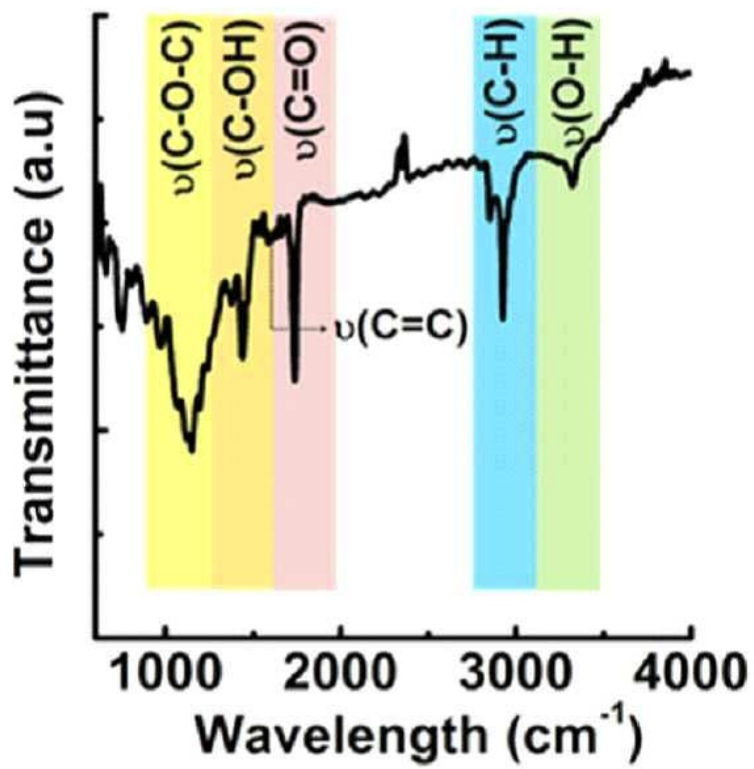
도면1k



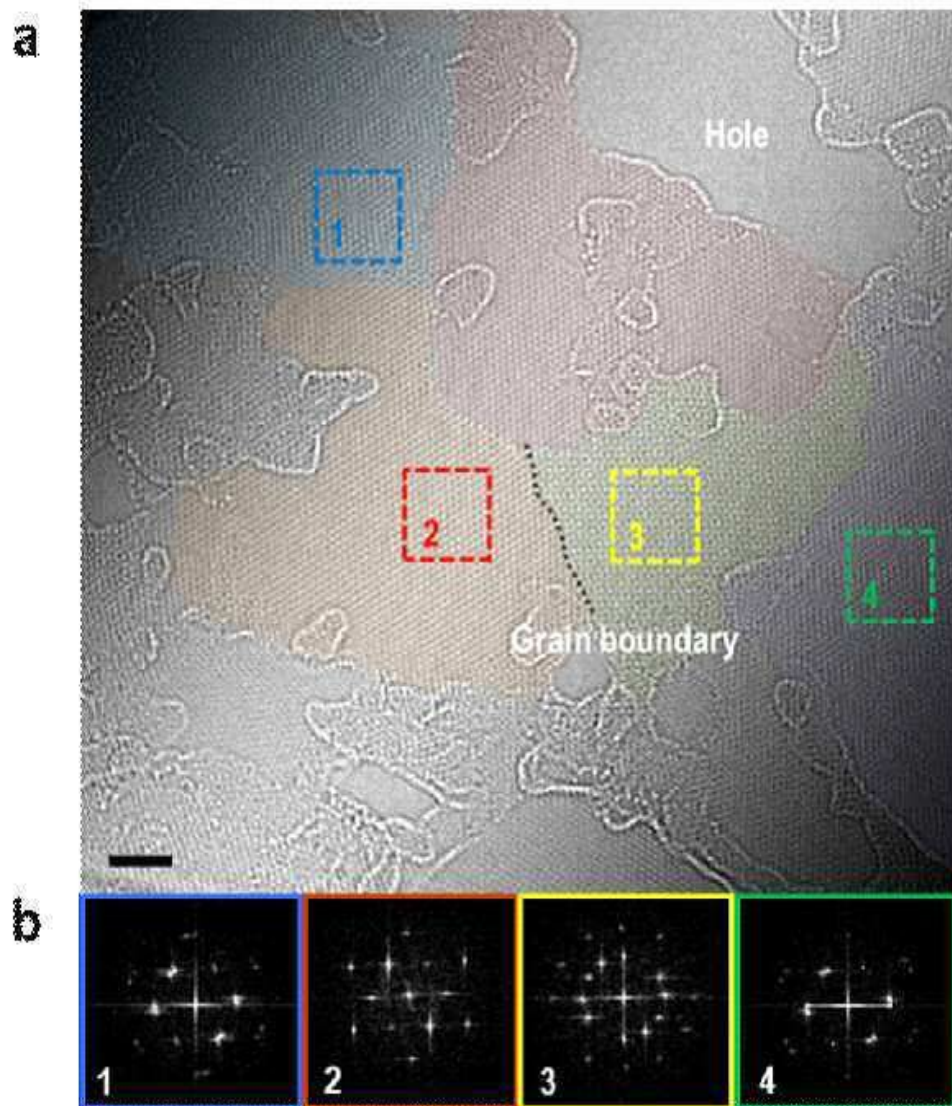
도면11



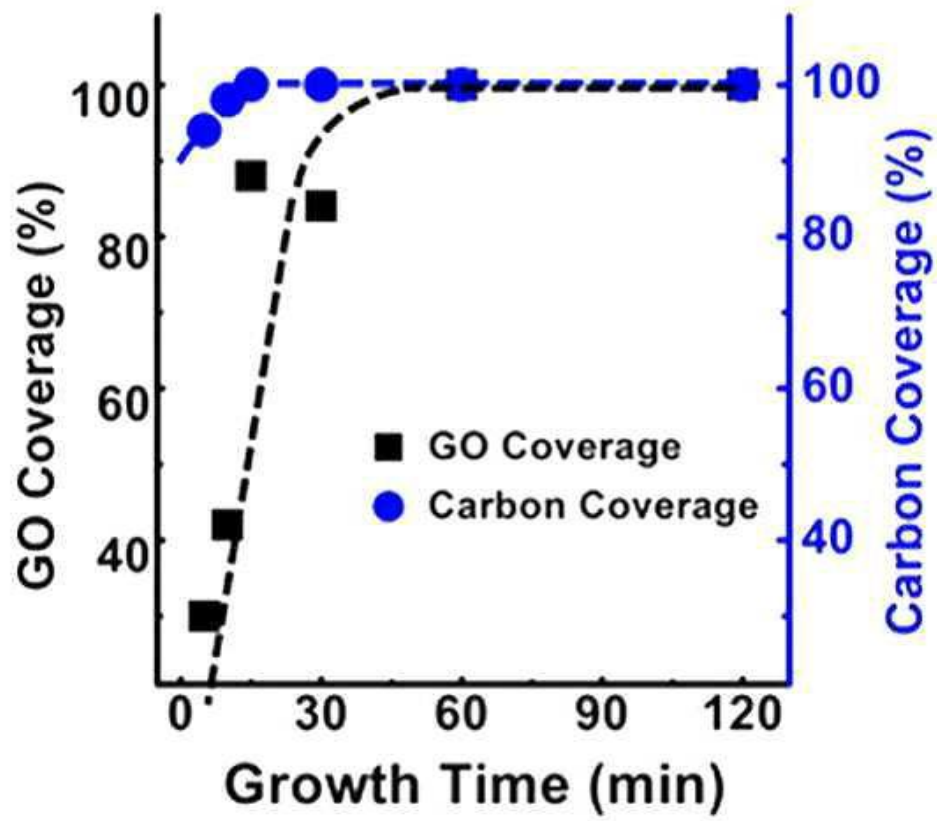
도면1m



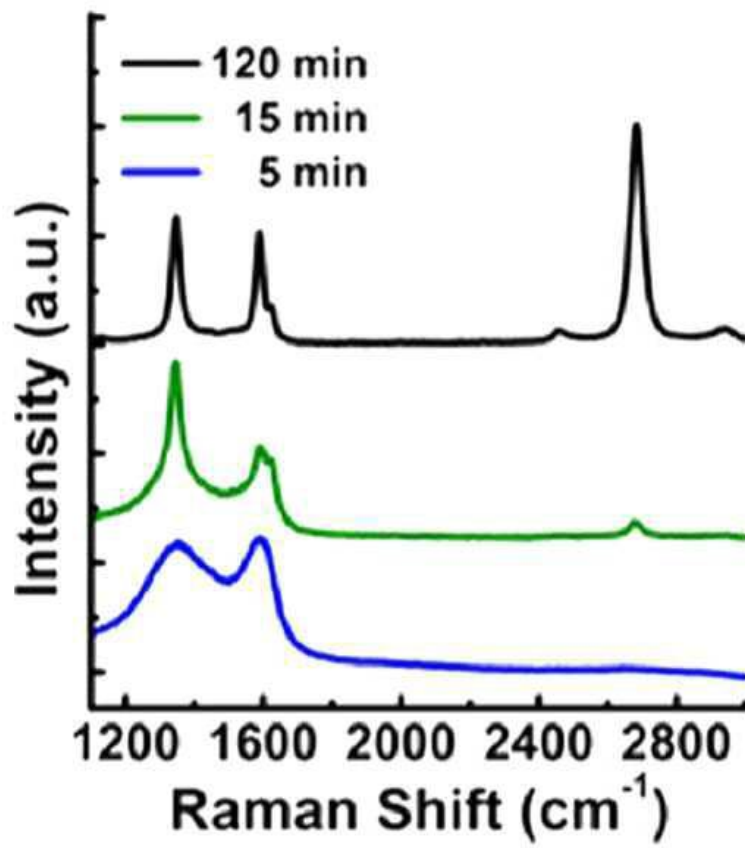
도면2



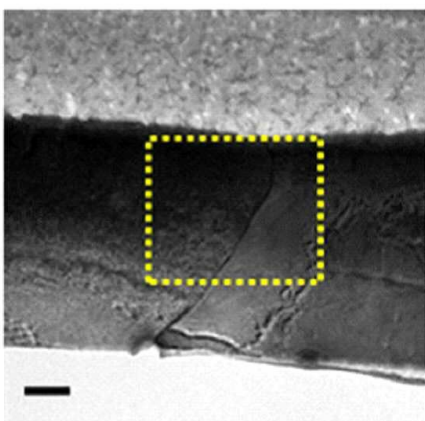
도면3a



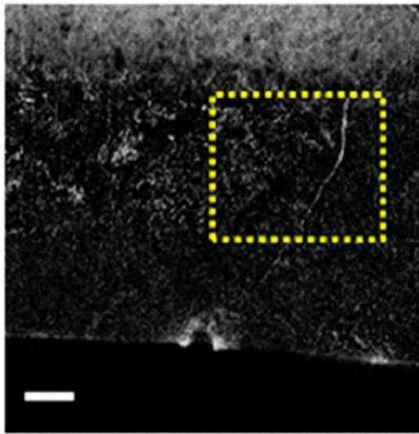
도면3b



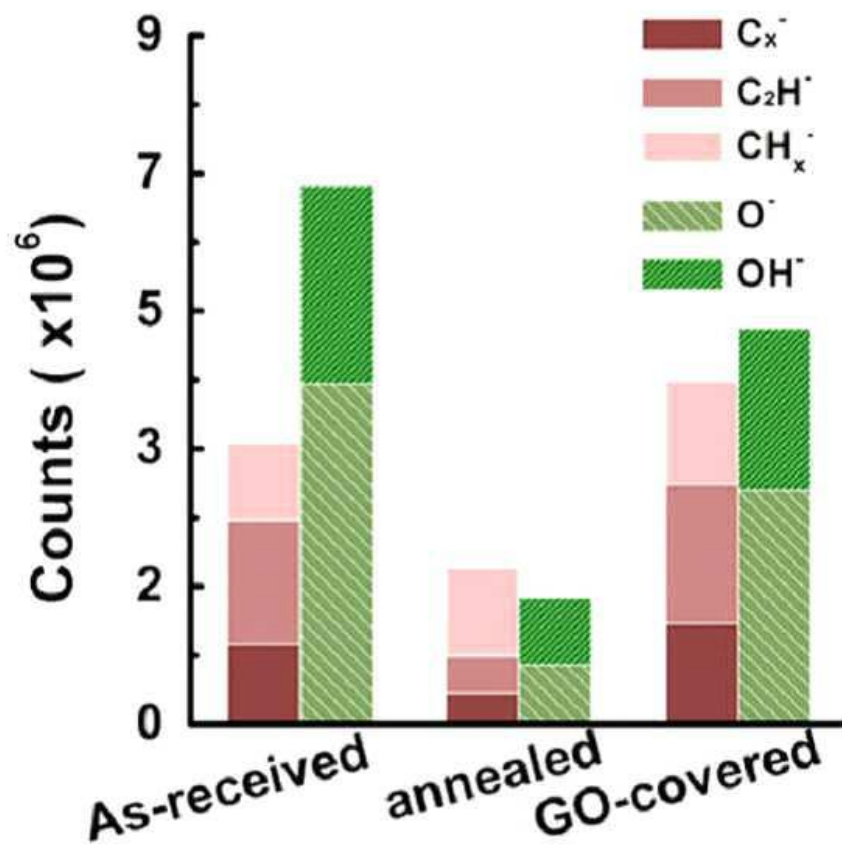
도면4a



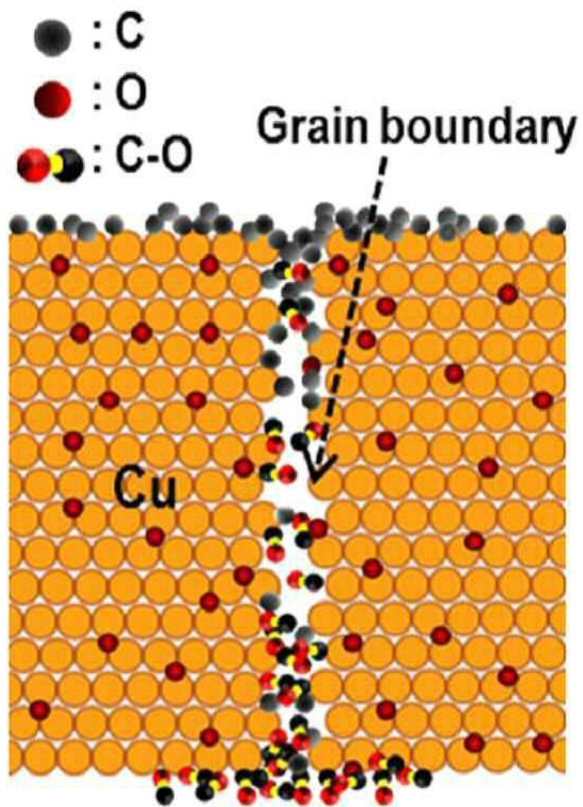
도면4b



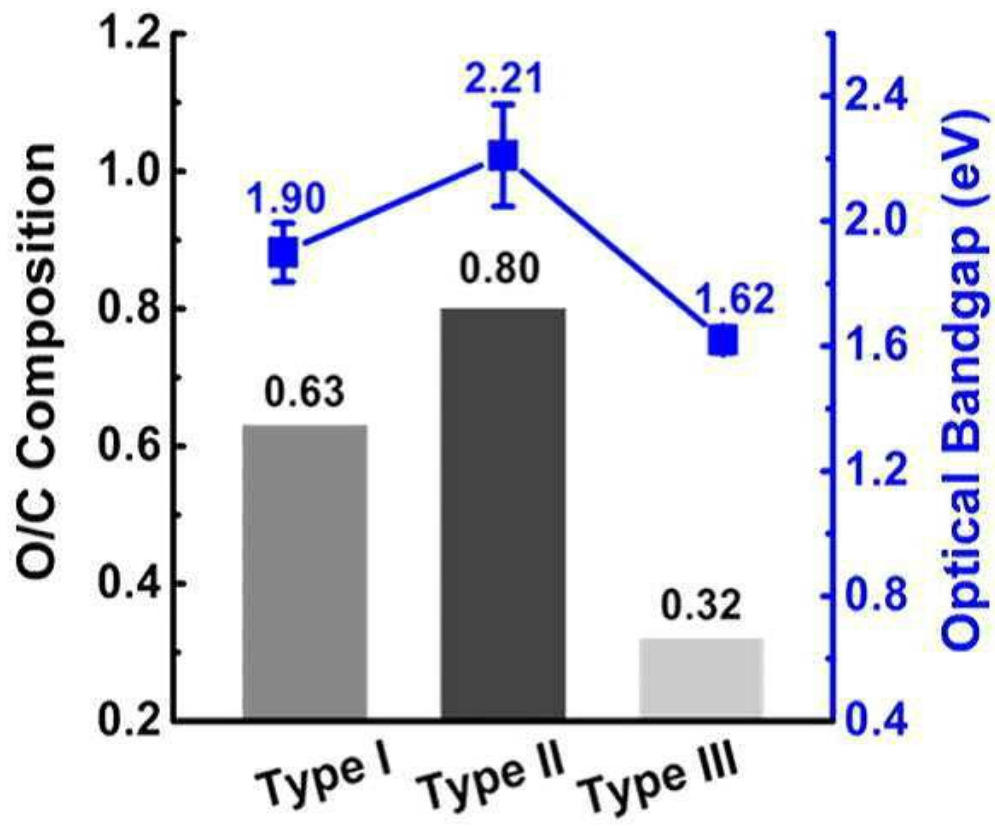
도면4c



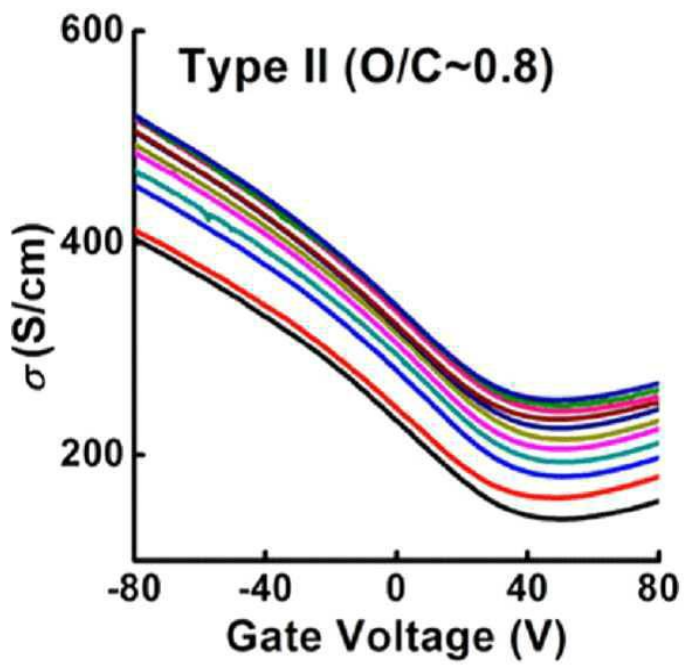
도면4d



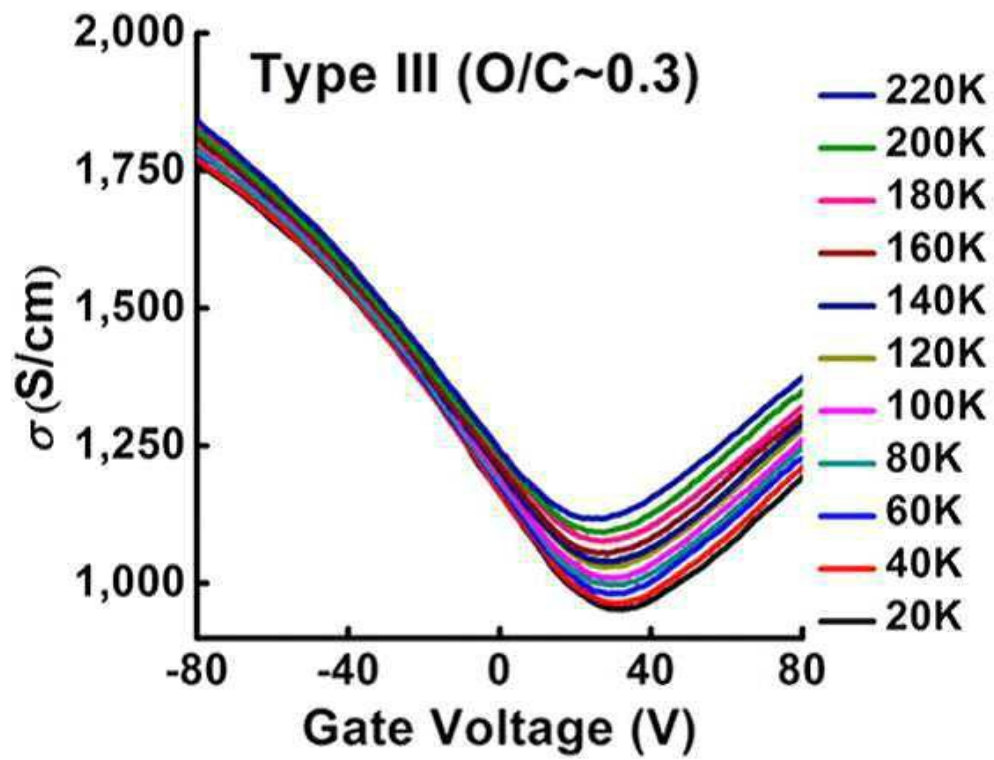
도면4e



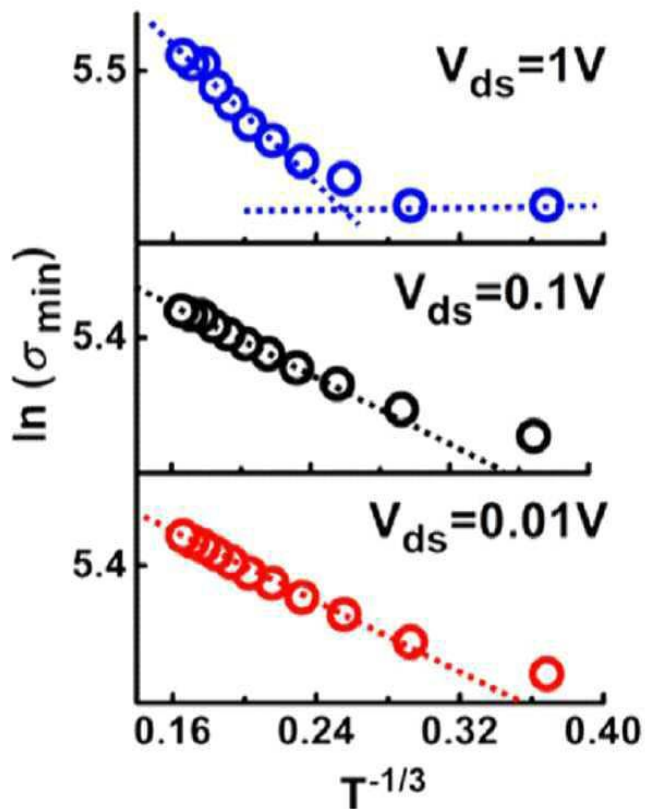
도면5a



도면5b



도면5c



도면5d

