



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호

10-2014-0056570

(43) 공개일자

2014년05월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C01B 31/02 (2006.01) B01J 19/12 (2006.01)

B82B 3/00 (2006.01)

(21) 출원번호

10-2012-0120761

(22) 출원일자

2012년10월29일

심사청구일자

2012년10월29일

(71) 출원인

한국과학기술연구원

서울특별시 성북구 화랑로14길 5 (하월곡동)

(72) 발명자

이상수

서울 서초구 서초대로1길 34, 202동 1801호 (방배동, 방배2차현대홈타운)

김희숙

서울특별시 송파구 방이1동 대림아파트 5-1001 동

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인충현

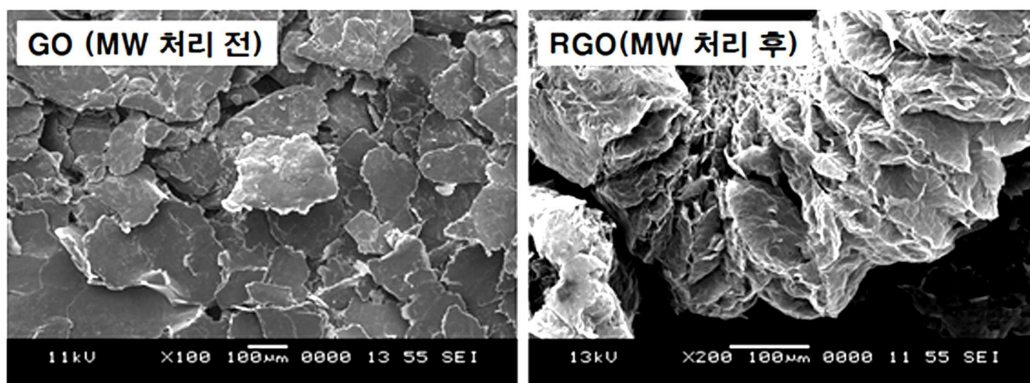
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 마이크로웨이브를 이용한 도핑된 그래핀의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 마이크로웨이브를 이용한 도핑된 그래핀의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명에 의하면, 그래파이트와 도핑용 유기화합물을 마이크로웨이브 존재 하에 반응시켜 그래파이트를 인터칼레이션(intercalation) 시킴과 동시에 상기 도핑용 유기화합물이 다층 구조의 그래파이트 층과 층 사이에 삽입되어 그래파이트를 각각의 그래핀 층으로 박리시킴으로써 0.01 - 10 중량%의 이종원소가 도핑된 그래핀을 얻을 수 있다. 이는 종래 화학적 박리법의 그래핀에 비하여 하이드라진과 같은 유독한 화학약품 사용이 억제되어 훨씬 높은 순도를 가지는 그래핀을 친환경적으로 손쉽게 제조할 수 있고, 동시에 CVD 공법에 의한 그래핀 합성방법에 비하여 진공장비 등의 복잡한 고가 장비의 활용이 억제되기에 매우 저렴하고 간단한 공정으로 도핑된 그래핀을 제조할 수 있으므로 그래핀 반도체의 생산에 유용하게 사용될 수 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

박민

서울 노원구 마들로 31, 104동 2303호 (월계동, 그랑빌아파트)

임순호

서울 송파구 올림픽로 135, 228동 2202호 (잠실동, 리센즈아파트)

손정곤

서울 성북구 화랑로14길 5, 과학기술연구원 광진하이브리드연구센터 (하월곡동)

이광훈

서울 강동구 암사13길 3, (암사동)

김태안

서울 관악구 죽고개로21길 5, 대학캠퍼스텔 407 (봉천동)

특허청구의 범위

청구항 1

그래파이트를 이용한 도핑된 그래핀의 제조방법으로서,

- (a) 그래파이트 분말과 산(acid) 용액을 혼합한 후, 산화제를 첨가하여 산화 반응시킨 후, 얻어진 그래파이트 옥사이드 고체물을 건조시켜 그래파이트 옥사이드 분말을 얻는 단계;
- (b) 상기 단계 (a)에서 얻은 그래파이트 옥사이드를 도핑용 유기화합물 수용액에 함침시킨 후, 건조시켜 유기화합물이 함침된 그래파이트 옥사이드를 얻는 단계; 및
- (c) 상기 단계 (b)에서 얻은 유기화합물이 함침된 그래파이트를 비활성 기체 분위기하에서 마이크로웨이브를 이용하여 가열하여 박리 및 환원시켜 도핑된 그래핀을 얻는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 도핑된 그래핀의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 단계 (a)의 그래파이트는 토상 흑연을 포함하는 천연 그래파이트 또는 HOPG(highly oriented pyrolytic graphite)를 포함하는 인조 그래파이트인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 단계 (a)의 산 용액은 질산(HNO_3), 브롬화수소(HBr), 브롬산(HBrO_3), 과브롬산(HBrO_4), 염산(HCl), 염소산(HClO_3), 과염소산(HClO_4), 하이드로늄(H_3O), 요오드화수소(HI), 요오드산(HIO_3), 과요오드산(HIO_4), 플루오르안티몬산(HSbF_6), 초강산($\text{FSO}_3\text{HSbF}_5$), 플루오로술포산(FSO_3H), 트리플루오로메탄술포산($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$) 및 황산(H_2SO_4)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 또는 이의 혼합물인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 단계 (a)의 산화제는 염소산나트륨(NaClO_3), 염소산칼륨(KClO_3), 과산화수소(H_2O_2), 과망간산칼륨(KMnO_4), 중크롬산칼륨(K_2CrO_7), 질산칼륨(KNO_3), 산소(O_2), 오존(O_3), 플로린(F_2), 염소(Cl_2), 브롬(Br_2), 요오드(I_2), 질산(HNO_3), 무수크롬산(CrO_3), 크롬산(CrO_4), 중크롬산(Cr_2O_7), 산화망간(MnO), 과산화망간(MnO_4), 일산화질소(NO), 이산화질소(NO_2), 아산화질소(N_2O), 사산화오스뮴(OsO_4), 설펍사이드(sulfoxides), 질산암모늄세륨(ammonium cerium nitrate) 및 과망간산염(permanganate salts)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 또는 이의 혼합물인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 단계 (a)의 산화 반응은 12 - 120 시간 수행되는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 단계 (a)는 산화반응 종결 후, 그래파이트 옥사이드와 산용액 및 산화제를 원심분리기를 이용하여 분리하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 단계 (a)의 건조 온도는 60 - 120 °C인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 단계 (b)의 유기화합물은 소듐 보레이트 펜타하이드레이트(sodium borate pentahydrate($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)), 보릭 에시드(boric acid(H_3BO_3)), 소듐 보레이트 데카하이드레이트(sodium borate decahydrate($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)), 보론 트리클로라이드 메틸 설파이드 착물(boron trichloride methyl sulfide complex), 포름아마이드(formamide), 암모늄 카보네이트(ammonium carbonate), 트리에틸렌아민(triethylamine), 우레아(urea), 구아니딘 하이드로클로라이드(guanidine hydrochloride(Gua-HCl)), 구아니딘 카보네이트(guanidine carbonate(Gua-Carbonate)) 및 멜라민(melamine)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 또는 이의 혼합물인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 단계 (b)의 건조 온도는 60 - 80 °C인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 단계 (c)의 마이크로웨이브의 파장은 30 - 30,000 MHz이고, 출력은 100 - 1,000 W인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 단계 (c)의 마이크로웨이브는 1 - 10분 동안 조사하는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 단계 (c)의 비활성 기체는 메탄, 수소, 질소, 헬륨, 네온 및 아르곤으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 또는 이의 혼합기체인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 13

제1항에 있어서,

상기 단계 (c)의 도핑된 그래핀은 0.01 - 10 중량%의 이종원소를 포함하는 것을 특징으로 하는 제조방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 마이크로웨이브를 이용한 도핑된 그래핀의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 그래핀(graphene)은 탄소 원자만으로 만들어진 벌집 구조의 2차원 박막으로서, 2004년 발견된 이래 여러 가지 새롭고 우수한 물성으로 인하여 많은 연구자들의 주목을 받고 있다. 특히, 2010년 노벨 물리학상이 단원자층 그래핀을 최초로 분리한 가임과 노보셀로프 두 사람에서 수여됨으로써 전 세계의 연구자들뿐만 아니라 일반인들의 많은 관심을 끌고 있다.

[0003] 그래핀은 지금까지 알려진 물질 중에 가장 얇으면서도, 전기나 열을 가장 잘 전도할 수 있을 뿐 아니라 가장 강하면서도 유연한 물질이다. 그래핀을 실질적으로 응용하기 위해서 품질이 우수한 그래핀을 대량으로 제조하고 물성을 제어할 수 있는 기술과 그래핀의 물성에 적합한 응용 소자를 개발하는 것이 그래핀 연구의 큰 주제이다.

[0004] 그래핀이 보여주는 높은 전자이동도, 열전도도, 강한 기계적 특성, 유연성, 신축성 등의 우수한 성질은 그 내부에 존재하는 전자들의 특이한 성질로 설명할 수 있다. 그래핀을 구성하고 있는 탄소의 최외각 전자 4개 중 3개는 sp² 혼성 오비탈(sp² hybrid orbitals)을 형성하여 강한 공유결합인 σ 결합을 이루며 남은 1개의 전자는 주변의 다른 탄소와 π 결합을 형성하면서 육각형의 벌집 모양 이차원구조체를 이룬다. 이러한 그래핀의 밴드구조는 일반적인 포물선 모양의 고체의 밴드구조와는 매우 다르다. 그래핀은 페르미 준위에 전자의 상태밀도가 존재하지 않기 때문에 흑연과 같은 금속이 아니고 또한 밴드갭이 존재하지 않는다는 측면에서는 절연체도 아니다. 약간의 전하를 첨가하면 쉽게 도체로 변하므로 그런 의미에서 반금속(semi-metal)이라는 이름이 주어졌다. 또한 일반 금속과는 달리 도핑을 어떻게 시키느냐에 따라 쉽게 전하운반자의 종류를 변화시킬 수 있는 양극성 특성을 띄는 것으로 알려져 있다.

[0005] 그래핀의 획득에는 다양한 방법이 제시되었는데, 대표적인 제조방법으로 기계적 박리 방법, 화학적 기상증착법(chemical vapor deposition, CVD), 화학적 박리 방법 등이 보고되었다.

[0006] 기계적 박리 방법은 일반 점착성 테이프를 이용해 흑연으로부터 그래핀 박편을 떼어내는 것으로, 획득된 그래핀 박편의 크기가 수십~수백 마이크로에 이를 정도로 크고, 그래핀 본연의 성질이 손상되지 않은 온전한 그래핀을 얻을 수 있는 장점이 있지만, 공정의 특성상 대량생산이 불가능하며, 흑연 덩어리에만 이용이 가능하다는 단점이 있다.

[0007] 또한, 화학적 기상 증착법은 지금까지 주로 사용되고 있는 도핑방법으로서, 기체상의 성분들이 화학적으로 반응하여 특정 금속이 증착된 기판 표면 위에 그래핀 박막을 형성시키는 방법으로서, 비교적 결함이 적은 그래핀을 얻을 수 있지만, 생산 비용이 높을 뿐 아니라, 특정 금속이 증착된 시편에서만 그래핀이 성장하며, 성장된 그래핀을 활용하기 위해서는 다시 원하는 기판으로 옮기는 전사공정이 추가적으로 필요한 단점이 있다.

[0008] 나아가, 화학적 박리 방법은 강한 산화제를 이용하여 흑연을 산화된 그래핀 옥사이드로 만든 후, 화학적 처리 또는 열처리를 통해 환원시켜 그래핀을 획득할 수 있다. 이러한 화학적 박리 방법으로는 그래핀을 대량 생산할 수 있으며, 그래핀을 얻는 과정 중 생성되는 그래핀 옥사이드의 다양한 관능기를 이용해 또 다른 종류의 관능기나, 금속 및 무기물 성분의 기능성 입자 등을 붙일 수 있어 그 활용이 보다 광범한 장점이 있으나, 하이드라진과 같은 유독한 화학약품을 사용하므로 친환경적으로 제조할 수 없는 단점이 있다.

[0009] 한편, 탄소 원자로만 구성된 그래핀은 결정구조 내부에 탄소 이외의 원소를 주입하는 도핑 공정을 적용하면, 기존의 그래핀에 전기전도도의 향상 혹은 반도체 특성 등이 부여될 수 있음이 보고되었으며, 특히, 유기 분자 및 알칼리 금속의 경우, 그래핀 표면에 흡착된 도핑 요소는 페르미 준위와의 상대적 위치에 따라, 전하가 이동하므로 유기분자, 알칼리 금속 또는 가스상의 도핑을 통해 다수 캐리어(majority carrier) 및 그 농도를 제어하고자 하는 노력이 진행되고 있다.

[0010] 이러한 그래핀의 특성을 이용하여 연료 전지나 2차 전지용 전극 촉매, 투명전극, 태양전지 전극소재 및 유기전자소자의 성능 향상 혹은 물성 변화에 큰 기대를 받게 되었으며, 이를 구현하고자 국내외적으로 연구개발이 많이 시도되고 있으나, 도핑된 그래핀 대부분은 현재까지 CVD 공법을 통하여 획득되기 때문에 실제로 산업 현장에 서 응용하려는 경우 생산성과 비용 면에서 많은 문제점이 있어 이에 대한 대책 마련이 시급하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 본 발명의 해결하고자 하는 과제는 마이크로웨이브를 이용한 도핑된 그래핀의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0012] 상기 과제를 해결하기 위하여,

[0013] 본 발명은 하기 단계를 포함하는 마이크로웨이브를 이용한 도핑된 그래핀의 제조방법을 제공한다:

[0014] (a) 그래파이트 분말과 산(acid) 용액을 혼합한 후, 산화제를 첨가하여 산화 반응시킨 후, 얻어진 그래파이트 옥사이드 고체물을 건조시켜 그래파이트 옥사이드 분말을 얻는 단계;

[0015] (b) 상기 단계 (a)에서 얻은 그래파이트 옥사이드를 도핑용 유기화합물 용액에 함침시킨 후, 건조시켜 유기화합물이 함침된 그래파이트 옥사이드를 얻는 단계; 및

[0016] (c) 상기 단계 (b)에서 얻은 유기화합물이 함침된 그래파이트를 비활성 기체 분위기하에서 마이크로웨이브를 이용하여 가열하여 박리 및 환원시켜 도핑된 그래핀을 얻는 단계.

발명의 효과

[0017] 본 발명에 의하면, 그래파이트와 도핑용 유기화합물을 마이크로웨이브 존재 하에 반응시켜 그래파이트를 인터칼레이션(intercalation) 시킴과 동시에 상기 도핑용 유기화합물이 다층 구조의 그래파이트 층과 층 사이에 삽입되어 그래파이트를 각각의 그래핀 층으로 박리시킴으로써 0.01 - 10 중량%의 이종원소가 도핑된 그래핀을 얻을 수 있다. 이는 종래 화학적 박리법의 그래핀에 비하여 하이드라진과 같은 유독한 화학약품 사용이 억제되어 훨씬 높은 순도를 가지는 그래핀을 친환경적으로 손쉽게 제조할 수 있고, 동시에 CVD 공법에 의한 그래핀 합성방법에 비하여 진공장비 등의 복잡한 고가 장비의 활용이 억제되기에 매우 저렴하고 간단한 공정으로 도핑된 그래핀을 제조할 수 있으므로 그래핀 반도체의 생산에 유용하게 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0018] 도 1은 본 발명의 일실시예에 따른 주사전자현미경 측정 결과를 나타내는 도면이다.

도 2는 본 발명의 일실시예에 따른 원자힘 현미경 측정 결과를 나타내는 도면이다.

도 3은 본 발명의 일실시예에 따른 XPS 스펙트럼 측정 결과를 나타내는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0019] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.
- [0020] 본 발명은 하기 단계를 포함하는 마이크로웨이브를 이용한 도핑된 그래핀의 제조방법을 제공한다:
- [0021] (a) 그래파이트 분말과 산(acid) 용액을 혼합한 후, 산화제를 첨가하여 산화 반응시킨 후, 얻어진 그래파이트 옥사이드 고체물을 건조시켜 그래파이트 옥사이드 분말을 얻는 단계;
- [0022] (b) 상기 단계 (a)에서 얻은 그래파이트 옥사이드를 도핑용 유기화합물 용액에 함침시킨 후, 건조시켜 유기화합물이 함침된 그래파이트 옥사이드를 얻는 단계; 및
- [0023] (c) 상기 단계 (b)에서 얻은 유기화합물이 함침된 그래파이트를 비활성 기체 분위기하에서 마이크로웨이브를 이용하여 가열하여 박리 및 환원시켜 도핑된 그래핀을 얻는 단계.
- [0024] 본 발명에 따른 제조방법에 있어서, 상기 단계 (a)는 그래파이트를 산(acid)과 혼합하여 그래파이트를 팽창시킨 후, 산화제에 의해 그래파이트 표면을 산화시키는 단계이다.
- [0025] 이때, 상기 단계 (a)의 그래파이트는 토상 흑연을 포함하는 천연 그래파이트 또는 HOPG(highly oriented pyrolytic graphite)를 포함하는 인조 그래파이트를 사용할 수 있고, 토상 흑연을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0026] 또한, 상기 단계 (a)의 산 용액은 질산(HNO_3), 브롬화수소(HBr), 브롬산(HBrO_3), 과브롬산(HBrO_4), 염산(HCl), 염소산(HClO_3), 과염소산(HClO_4), 하이드로늄(H_3O), 요오드화수소(HI), 요오드산(HIO_3), 과요오드산(HIO_4), 플루오르안티몬산(HSbF_6), 초강산($\text{FSO}_3\text{HSbF}_5$), 플루오로술포산(FSO_3H), 트리플루오로메탄술포산($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$) 및 황산(H_2SO_4)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 또는 이의 혼합물을 사용할 수 있다.
- [0027] 구체적으로 질산 및 황산을 1:3 - 5의 부피비로 혼합하여 사용할 수 있으나, 이에 한정하는 것은 아니다.
- [0028] 나아가, 상기 단계 (a)의 산화제는 염소산나트륨(NaClO_3), 염소산칼륨(KClO_3), 과산화수소(H_2O_2), 과망간산칼륨(KMnO_4) 및 중크롬산칼륨(K_2CrO_7), 질산칼륨(KNO_3), 산소(O_2), 오존(O_3), 플루오린(F_2), 염소(Cl_2), 브롬(Br_2), 요오드(I_2), 질산(HNO_3), 무수크롬산(CrO_3), 크롬산(CrO_4), 중크롬산(Cr_2O_7), 산화망간(MnO), 과산화망간(MnO_4), 일산화질소(NO), 이산화질소(NO_2), 아산화질소(N_2O), 사산화오스뮴(OsO_4), 설펍사이드(sulfoxides), 질산암모늄세륨(ammonium cerium nitrate) 및 과망간산염(permanganate salts)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 또는 이의 혼합물을 사용할 수 있고, 바람직하게는 염소산나트륨 또는 염소산칼륨을 사용할 수 있다.
- [0029] 또한, 상기 단계 (a)의 산화 반응은 12 - 120 시간 수행될 수 있고, 바람직하게는 48 - 60 시간 동안 수행될 수 있다.
- [0030] 상기 범위를 벗어나는 경우, 특히, 12시간 미만인 경우, 그래파이트의 산화 반응이 완료되지 않아 그래파이트 옥사이드의 수율이 저하되는 문제점이 있고, 120시간을 초과하는 경우, 더 이상의 반응이 진행되지 않는다.
- [0031] 나아가, 상기 단계 (a)의 건조 온도는 60 - 80 $^{\circ}\text{C}$ 이다.
- [0032] 상기 범위를 벗어나는 경우, 특히, 60 $^{\circ}\text{C}$ 미만으로 건조하는 경우, 그래파이트 옥사이드 분말을 완전히 건조시키기 어려우며, 오랜 시간이 걸리는 문제점이 있고, 80 $^{\circ}\text{C}$ 초과하여 건조하는 경우, 그래파이트 옥사이드 분말의 형태에 변형이 나타날 수 있어, 유기물 도핑시, 균일하게 도핑되지 않는 문제점이 있다.
- [0033] 한편, 본 발명에 따른 제조방법에 있어서, 상기 단계 (a)는 산화반응 종결 후, 그래파이트 옥사이드와 산용액

및 산화제를 원심분리기를 이용하여 분리하는 단계를 더 포함할 수 있다.

- [0034] 구체적으로, 그래파이트를 질산과 황산 혼합용액에 첨가하고, 교반시킨 후, 염소산칼륨(KClO_3)을 천천히 첨가하고, 상기 혼합물을 상온에서 48 - 60 시간 동안 교반한다. 다음으로, 상기 혼합물을 염화수소 및 증류수와 같은 순수로 여과 및 세정한 다음 건조하여 그래파이트 옥사이드를 얻을 수 있다.
- [0035] 이때, 산화도는 교반하는 시간을 통해 조절될 수 있다.
- [0036] 특히, 위의 시약의 첨가 순서 및 각 단계의 수행 순서가 중요한데, 그래파이트를 질산과 황산 혼합용액에 먼저 첨가하여 혼합한 후에 염소산 칼륨을 첨가하는 것이 중요하며, 또한 이 혼합물을 상온에서 48 - 60 시간 교반한 후에 염화수소 및 증류수로 여과하고 세정하는 것이 중요하다. 이러한 순서로 이루어지지 않는 경우에 제조된 그래파이트 옥사이드 분말의 균일도가 크게 저하되는 것을 확인하였다.
- [0037] 또한, 본 발명에 따른 제조방법에 있어서, 상기 단계 (b)는 도핑용 유기화합물 수용액에 상기 단계 (a)에서 얻은 그래파이트 옥사이드를 반응시켜 도핑용 유기화합물이 함침된 그래파이트 옥사이드를 얻는 단계이다.
- [0038] 이때, 사용가능한 유기화합물은 보론 원소를 제공하는 보론 화합물인 소듐 보레이트 펜타하이드레이트(sodium borate pentahydrate($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)), 보릭 एस드(boric acid(H_3BO_3)), 소듐 보레이트 데카하이드레이트(sodium borate decahydrate($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)), 보론 트리클로라이드 메틸 설파이드 착물(boron trichloride methyl sulfide complex), 질소 원소를 제공하는 질소 화합물인 포름아마이드(formamide), 암모늄 카보네이트(ammonium carbonate), 트리에틸렌아민(triethylamine), 우레아(urea), 구아니딘 하이드로클로라이드(guanidine hydrochloride(Gua-HCl)), 구아니딘 카보네이트(guanidine carbonate(Gua-Carbonate)) 및 멜라민(melamine)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 또는 이의 혼합물이다.
- [0039] 또한, 상기 단계 (b)의 건조 온도는 60 - 120 °C이다.
- [0040] 상기 범위를 벗어나는 경우, 특히, 60 °C 미만으로 건조하는 경우, 화합물의 건조가 충분히 일어나지 못하는 문제점이 있고, 120 °C 초과하여 건조하는 경우, 유기화합물의 열분해 거동을 가져올 수 있는 문제점이 있다.
- [0041] 구체적으로, 도핑용 유기화합물 수용액에 상기 단계 (a)에서 얻은 그래파이트 옥사이드를 첨가하여 반응시킨 후, 반응 종결 후, 60 - 80 °C의 오븐에서 건조시켜 도핑용 유기화합물이 함침된 그래파이트 옥사이드를 얻을 수 있다.
- [0042] 나아가, 본 발명에 따른 단계 (c)는 상기 단계 (b)에서 얻은 도핑용 유기화합물이 함침된 그래파이트 옥사이드를 마이크로웨이브를 조사하여 급격히 팽창시켜 박리화시키는 동시에 마이크로웨이브의 에너지로 환원 및 도핑 반응을 수행하여 도핑된 그래핀을 제조하는 단계이다.
- [0043] 이때, 마이크로웨이브의 파장은 30 - 30,000 MHz이고, 출력은 100 - 1,000 W이다.
- [0044] 상기 범위를 벗어나는 경우, 특히, 마이크로웨이브 파장이 100 MHz 미만인 경우, 국부적 가열하는 파워가 적어서 환원 및 박리가 부족하게 되는 문제점이 있고, 1,000 MHz 초과하는 경우, 순간적으로 가열됨에 따라 그래파이트 혼합물이 파괴되는 문제점이 있다.
- [0045] 또한, 상기 마이크로웨이브는 1 - 10분 동안 조사하는 것이 바람직하고, 3분 - 10분 동안 조사하는 것이 더욱 바람직하다.
- [0046] 상기 범위를 벗어나는 경우, 특히, 1분 미만으로 조사하는 경우, 완전한 환원과 박리가 부족하게 되는 문제점이

있고, 10분 초과하여 조사하는 경우, 그래파이트 혼합물이 파괴되는 문제점이 있다.

- [0047] 나아가, 본 발명의 비활성 기체는 메탄, 수소, 질소, 헬륨, 네온 및 아르곤으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 또는 이의 혼합기체이고, 바람직하게는 질소 또는 아르곤을 사용할 수 있다.
- [0048] 본 발명에 따른 제조방법에 있어서, 마이크로웨이브를 이용하여 가열 시, 산소 등의 공기 중에서 수행하는 경우, 도핑이 이루어지지 않을 뿐 아니라, 그래핀이 타버리는 문제점이 있다.
- [0049] 구체적으로, 상기 단계 (b)에서 얻은 도핑용 유기화합물이 함침된 그래파이트를 마이크로웨이브를 통과시키는 반응용기에 넣은 후, 비활성 기체로 퍼징하고, 밀봉한 후, 마이크로웨이브를 700 - 900 W의 출력으로 1 - 5분 동안 조사하여 도핑된 그래핀을 얻을 수 있다.
- [0050] 한편, 상기 도핑된 그래핀에 추가로 열처리함으로써, 환원 반응을 일으켜, 최종적으로 그래핀의 sp^2 벌집구조가 거의 회복된 도핑된 그래핀을 얻을 수 있다.
- [0051] 본 발명에 의하면, 그래파이트와 도핑용 유기화합물을 마이크로웨이브 존재 하에 반응시켜 그래파이트를 인터칼레이션(intercalation) 시킴과 동시에 상기 도핑용 유기화합물이 다층 구조의 그래파이트 층과 층 사이에 삽입되어 그래파이트를 각각의 그래핀 층으로 박리시킴으로써 0.01 - 10 중량%의 이종원소가 도핑된 그래핀을 얻을 수 있다. 이는 종래 화학적 박리법의 그래핀에 비하여 하이드라진과 같은 유독한 화학약품 사용이 억제되어 훨씬 높은 순도를 가지는 그래핀을 친환경적으로 손쉽게 제조할 수 있고, 동시에 CVD 공법에 의한 그래핀 합성방법에 비하여 진공장비 등의 복잡한 고가 장비의 활용이 억제되기에 매우 저렴하고 간단한 공정으로 도핑된 그래핀을 제조할 수 있으므로 그래핀 반도체의 생산에 유용하게 사용될 수 있다.
- [0052] 이하, 본 발명을 하기 실시예 및 실험예에 의해 상세히 설명한다.
- [0053] 하기 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명이 하기 실시예 및 실험예에 의해 한정되지 않는다.
- [0054] **<실시예 1> 마이크로웨이브를 이용한 질소가 도핑된 그래핀의 제조**
- [0055] **단계 (a): 그래파이트 옥사이드의 제조**
- [0056] 흑연 1 g을 분말로 제조한 후, 상온에서 98 % 황산 및 65 % 질산을 4:1 v/v로 혼합하여 제조된 50 ml 용액에 담지시킨 후, 24시간 동안 교반시킨 후, 상기 혼합물을 원심분리기를 이용하여 그래핀 옥사이드층과 산용액층으로 분리한 후, 증류수와 에탄올로 수차례 세척한 후, 얻어진 그래핀 옥사이드를 70 °C 조건의 진공오븐에서 충분히 건조시켜 그래파이트 옥사이드를 얻었다.
- [0057] **단계 (b): 암모늄카보네이트가 함침된 그래파이트 옥사이드의 제조**
- [0058] 상기 단계 (a)에서 얻은 그래파이트 옥사이드 분말 0.8 g을 암모늄카보네이트 포화 수용액 100 ml에 침지시킨 후, 침지된 그래파이트 옥사이드 2 g을 70 °C 조건의 진공오븐에서 충분히 건조시켜 암모늄카보네이트가 함침된 그래파이트 옥사이드를 얻었다.
- [0059] **단계 3: 마이크로웨이브를 이용한 질소가 도핑된 그래핀의 제조**
- [0060] 상기 단계 (b)에서 얻은 혼합된 암모늄카보네이트가 함침된 그래파이트 옥사이드 2 g을 마이크로웨이브를 잘 흡수하지 않고 통과시키는 쿼츠 용기에 보관한 후, 상기 용기 내부를 질소 기체로 치환시킨 후, 외부 기체의 유입

을 막기 위해 파라핀 밀봉 테이프로 용기의 입구 부분을 수차례 밀봉시켜 상기 밀봉된 쿼츠 용기 내 암모늄카보네이트가 함유된 그래파이트 옥사이드에 마이크로웨이브를 800 W의 출력으로 1 분 동안 조사하여 가열하여, 층상 구조의 그래파이트 옥사이드를 박리 및 환원시켜 질소가 도핑된 그래핀을 얻었다.

[0061] 결과

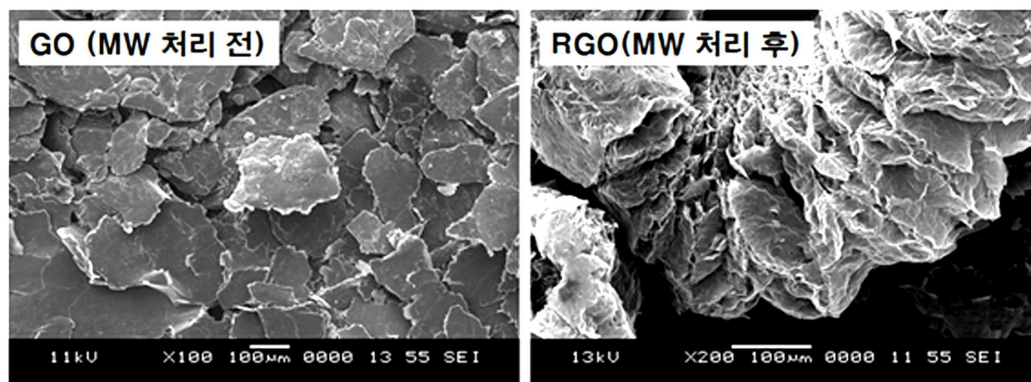
[0062] 상기 실시예 1에서 마이크로웨이브 조사로 인해 얻어진 그래핀을 주사전자현미경(SEM)으로 관찰한 결과, **도 1**에 나타난 바와 같이, 다층 구조를 가지는 그래파이트 옥사이드에서 마이크로웨이브 처리한 후 박리화된 구조를 확인하였고, 또한, 원자힘 현미경(AFM)을 이용하여 관찰하고, 이에 대응되는 토포그래픽 높이 프로파일을 이용하여 비교한 결과, **도 2**에 나타난 바와 같이, 높이가 1 nm 이하의 두께를 갖는 그래핀 구조의 존재를 확인하였고 이로부터 마이크로웨이브 처리로 그래핀을 제조할 수 있음을 확인하였다.

[0063] 나아가, 본 발명에 따른 실시예 1의 방법으로 제조된 그래핀의 XPS 스펙트럼을 측정한 결과, **도 3**에 나타난 바와 같이, 암모늄카보네이트 담지 및 마이크로웨이브 조사 반응 유무 비교에서 순수 그래핀에는 존재하지 않는 질소 원소 피크가 본 발명에 따른 그래핀에서 뚜렷이 확인되며, 이로부터 본 발명에 따른 방법으로 제조된 그래핀에 질소가 도핑되어 있음이 확인되었다.

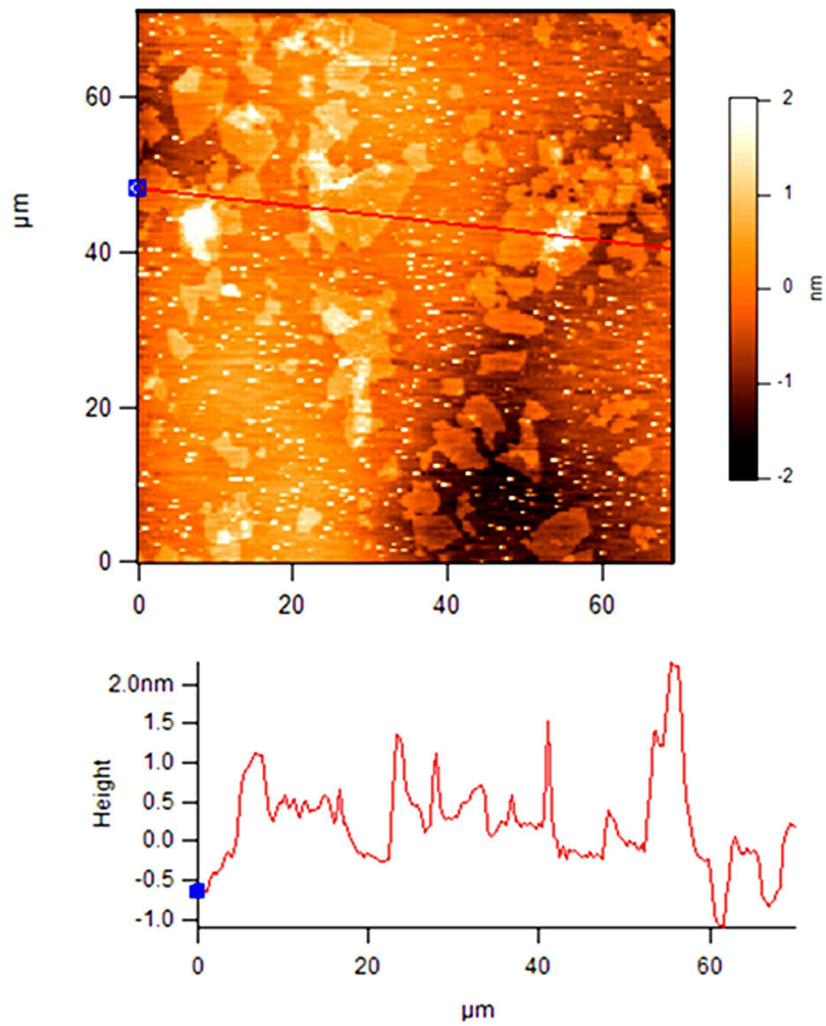
[0064] 본 발명에 의하면, 그래파이트와 도핑용 유기화합물을 마이크로웨이브 존재 하에 반응시켜 그래파이트를 인터칼레이션(intercalation) 시킴과 동시에 상기 도핑용 유기화합물이 다층 구조의 그래파이트 층과 층 사이에 삽입되어 그래파이트를 각각의 그래핀 층으로 박리시킴으로써 0.01 - 10 중량%의 이종원소가 도핑된 그래핀을 얻을 수 있다. 이는 종래 화학적 박리법의 그래핀에 비하여 하이드라진과 같은 유독한 화학약품 사용이 억제되어 훨씬 높은 순도를 가지는 그래핀을 친환경적으로 손쉽게 제조할 수 있고, 동시에 CVD 공법에 의한 그래핀 합성방법에 비하여 진공장비 등의 복잡한 고가 장비의 활용이 억제되기에 매우 저렴하고 간단한 공정으로 도핑된 그래핀을 제조할 수 있으므로 그래핀 반도체의 생산에 유용하게 사용될 수 있다.

도면

도면1



도면2



도면3

