



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0060934
(43) 공개일자 2020년06월02일

- | | |
|---|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 32/194 (2017.01) B01J 21/18 (2006.01)
B01J 23/50 (2006.01) B01J 35/00 (2006.01)
B01J 35/02 (2006.01) B22F 9/24 (2006.01)
C01B 32/186 (2017.01) G01N 33/543 (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
C01B 32/194 (2017.08)
B01J 21/18 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2018-0146131
(22) 출원일자 2018년11월23일
심사청구일자 2018년11월23일</p> | <p>(71) 출원인
순천대학교 산학협력단
전라남도 순천시 중앙로 255(매곡동)</p> <p>(72) 발명자
틸라왈라
전라남도 순천시 중앙로 255(석현동)
김재관
전라남도 순천시 연향1로 62 부영2차아파트 203동 1012호
이지면
전라남도 순천시 원가곡길 75 양우내안에 103동 1904호</p> <p>(74) 대리인
이동희</p> |
|---|--|

전체 청구항 수 : 총 18 항

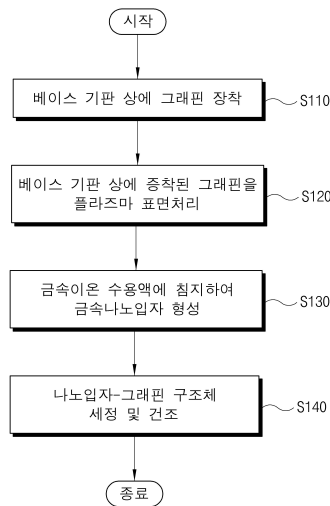
(54) 발명의 명칭 나노입자가 결합된 그래핀 하이브리드 구조체의 제조방법

(57) 요약

나노입자가 결합된 그래핀 하이브리드 구조체의 제조방법이 개시된다.

본 발명에 따른 나노입자가 결합된 그래핀 하이브리드 구조체의 제조방법은, 베이스 기판 상에 그래핀을 증착하는 제1단계와; 베이스 기판 상에 증착된 그래핀에 대하여 플라즈마를 이용한 표면처리를 하여 상기 그래핀의 표면을 개질하는 제2단계와; 상기 플라즈마 표면처리가 수행된 그래핀 증착 베이스 기판을 금속이온 수용액에 침지하여 금속이온 환원법을 이용하여 상기 그래핀 상에 금속나노입자를 형성하는 제3단계;를 구비한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

- B01J 23/50* (2013.01)
- B01J 35/004* (2013.01)
- B01J 35/023* (2013.01)
- B22F 9/24* (2013.01)
- C01B 32/186* (2017.08)
- G01N 33/54346* (2013.01)
- B22F 2301/255* (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	R0006236
부처명	산업통상자원부
연구관리전문기관	한국산업기술진흥원
연구사업명	경제협력권산업 육성 사업
연구과제명	스마트 기기 메모리 소자 부품용 80dB급 이상의 전자파 차폐율을 갖는 low-cost용 스프레이형 유기-금속 복합소재개발
기 여 율	1/1
주관기관	덕산하이메탈
연구기간	2017.04.01 ~ 2019.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

나노입자가 결합된 그래핀 하이브리드 구조체의 제조방법에 있어서,

베이스 기판 상에 그래핀을 증착하는 제1단계와;

베이스 기판 상에 증착된 그래핀에 대하여 플라즈마를 이용한 표면처리를 하여 상기 그래핀의 표면을 개질하는 제2단계와;

상기 플라즈마 표면처리가 수행된 그래핀 증착 베이스 기판을 금속이온 수용액에 침지하여 금속이온 환원법을 이용하여 상기 그래핀 상에 금속나노입자를 형성하는 제3단계;를 구비함을 특징으로 하는 나노입자가 결합된 그래핀 하이브리드 구조체의 제조방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 제2단계 또는 상기 제3단계에서, 분산안정제(stabilizing agents), 환원제(reducing agents), 계면활성제(Surfactants)를 포함하는 구조유도체(shape-directing agents)가 사용되지 않음을 특징으로 하는 나노입자가 결합된 그래핀 하이브리드 구조체의 제조방법.

청구항 3

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,

상기 베이스 기판은 구리 기판이고, 상기 제1단계에서 상기 그래핀은 단일층으로 형성됨을 특징으로 하는 나노입자가 결합된 그래핀 하이브리드 구조체의 제조방법.

청구항 4

청구항 3에 있어서,

상기 그래핀은 열화학기상증착(Thermal Chemical Vapor Deposition: T-CVD) 방법을 이용하여 증착됨을 특징으로 하는 나노입자가 결합된 그래핀 하이브리드 구조체의 제조방법.

청구항 5

청구항 4에 있어서,

상기 제1단계는,

열화학기상증착(Thermal Chemical Vapor Deposition: T-CVD) 챔버에 상기 베이스 기판을 장입하는 단계와;

상기 챔버의 내부온도가 600℃에 도달한 시점에서 순도 99.999%의 수소를 유입유량 60sccm이 유지되도록 하여 유입시키고, 상기 챔버의 압력을 0.3Torr로 유지한 상태에서 상기 챔버의 내부온도를 1000℃까지 승온시키고 20분간 유지시키는 단계와;

그래핀 증착을 위해서 메탄가스(CH₄)와 수소가스(H₂)의 비율을 2:1로 유지하고 상기 챔버의 압력을 0.45Torr로 하여 5분 동안 유지하는 단계와;

상기 챔버 내부의 가스 공급 및 가열을 멈추고 상기 챔버를 냉각시켜 상기 베이스 기판 상에 열화학기상 증착법을 이용한 그래핀 증착을 완료하는 단계;를 구비함을 특징으로 하는 나노입자가 결합된 그래핀 하이브리드 구조체의 제조방법.

청구항 6

청구항 5에 있어서,

상기 그래핀의 증착을 위한 상기 메탄가스(CH_4)와 상기 수소가스(H_2)의 유입유량은 50sccm : 25sccm 임을 특징으로 하는 나노입자가 결합된 그래핀 하이브리드 구조체의 제조방법.

청구항 7

청구항 4에 있어서,

상기 제2단계는 질소의 단일가스 또는 질소가 포함된 적어도 2가지 종류의 혼합가스를 이용한 플라즈마를 이용하여 상기 그래핀에 대한 표면처리가 수행됨을 특징으로 하는 나노입자가 결합된 그래핀 하이브리드 구조체의 제조방법.

청구항 8

청구항 7에 있어서,

상기 플라즈마를 이용한 표면처리는 대기압 플라즈마 발생 장치, 유도결합 플라즈마(ICP)장치, 반응성 이온 식각(RIE)장치, 화학적 이온 빔 식각(CAIBE)장치, 반응성 이온 빔 식각(RIBE)장치, 전자공명 플라즈마(ECR)장치 중에서 선택된 어느 하나의 장치를 이용하여 수행됨을 특징으로 하는 나노입자가 결합된 그래핀 하이브리드 구조체의 제조방법.

청구항 9

청구항 7에 있어서,

상기 제2단계에서 플라즈마 표면처리는 유도결합 플라즈마(ICP)를 장치를 이용하여 수행되고, 질소 100sccm을 챔버 내부에 주입하고 12W의 낮은 출력으로 플라즈마를 발생시켜 15분 이내로 수행됨을 특징으로 하는 나노입자가 결합된 그래핀 하이브리드 구조체의 제조방법.

청구항 10

청구항 7에 있어서,

상기 제1단계 이전에, 불산용액(HF)을 이용하여 상기 베이스 기판에 대한 산처리를 수행함에 의해 상기 베이스 기판 표면의 불순물 또는 자연산화막(native oxide)을 제거하는 단계를 더 구비함을 특징으로 하는 나노입자가 결합된 그래핀 하이브리드 구조체의 제조방법.

청구항 11

청구항 7에 있어서,

상기 제3단계에서 상기 금속이온 수용액은 5mM 농도의 98% 질산은 수용액을 특징으로 하는 나노입자가 결합된 그래핀 하이브리드 구조체의 제조방법.

청구항 12

청구항 11에 있어서,

상기 제3단계는 상온에서 5mM의 농도의 98% 질산은 용액에 상기 제2단계를 거친 상기 그래핀이 증착된 상기 베이스 기판을 1분 이내로 침지하여, 상기 그래핀 상에 은 나노입자를 성장시키는 단계임을 특징으로 하는 나노입자가 결합된 그래핀 하이브리드 구조체의 제조방법.

청구항 13

청구항 11에 있어서,

상기 제3단계 이후에, 상기 그래핀 상에 금속나노입자가 결합된 구조체를 세정 및 건조하는 단계를 더 구비함을 특징으로 하는 나노입자가 결합된 그래핀 하이브리드 구조체의 제조방법.

청구항 14

청구항 13에 있어서,

상기 은 나노입자는 100nm 이하의 사이즈를 가지는 것을 특징으로 하는 나노입자가 결합된 그래핀 하이브리드 구조체의 제조방법.

청구항 15

청구항 14에 있어서,

상기 나노입자가 결합된 그래핀 하이브리드 구조체는 바이오 센싱 또는 바이오 이미지 측정소자의 제조에 이용됨을 특징으로 하는 나노입자가 결합된 그래핀 하이브리드 구조체의 제조방법.

청구항 16

청구항 14에 있어서,

상기 나노입자가 결합된 그래핀 하이브리드 구조체는 광촉매, 투명전도성 박막 또는 포토닉스 제조에 적용됨을 특징으로 하는 나노입자가 결합된 그래핀 하이브리드 구조체의 제조방법.

청구항 17

청구항 14에 있어서,

상기 제3단계의 상기 금속 나노입자의 밀도는 상기 제2단계의 플라즈마 표면처리 시간이 증가함에 따라 증가됨을 특징으로 하는 나노입자가 결합된 그래핀 하이브리드 구조체의 제조방법.

청구항 18

청구항 14에 있어서,

상기 제2단계의 플라즈마를 위해 주입되는 가스의 유량, 플라즈마 표면처리의 시간 및 플라즈마의 출력을 포함하는 플라즈마 표면처리 조건의 조절을 통하여, 상기 제3단계의 상기 금속 나노입자의 형상 및 밀도를 제어함을 특징으로 하는 나노입자가 결합된 그래핀 하이브리드 구조체의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 나노입자가 결합된 그래핀 하이브리드 구조체의 제조방법에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 분산안정제(stabilizing agents), 환원제(reducing agents), 계면활성제(Surfactants) 등을 포함하는 구조유도체(shape-directing agents)를 사용함이 없이 친환경적으로 나노입자가 결합된 그래핀 하이브리드 구조체의 제조가 가능하고, 구조유도체 사용에 따른 나노입자-그래핀 계면에서의 고유의 특성 저하를 방지하고 그래핀 표면에 대한 플라즈마 표면처리를 처리를 통하여 은 나노입자의 모양 및 크기 밀도를 용이하게 제어할 수 있는 나노입자가 결합된 그래핀 하이브리드 구조체의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 그래핀은 탄소 원자들이 2차원의 벌집구조로 배열되어 있는 구조체로 독특한 구조적, 광학적, 전기전자 특성을 가지고 있다. 예를 들어, 그래핀은 매우 큰 비표면적, 높은 영률(Young's modulus, 1,100 GPa)의 우수한 기계적 물성, 높은 열 및 전기전도도, 높은 캐리어 이동도를 갖고 있으며 95% 이상의 높은 투명도를 가진다고 알려져 있다. 이러한 우수한 물성을 바탕으로 그래핀은 다양한 분야에서 최근 가장 많이 연구가 되고 있는 물질 중 하나라고 할 수 있다.

[0003] 이와 더불어 금속 기반의 나노입자는 특유의 다양한 전기, 자기, 촉매, 광학 특성으로 인해, 전자 소자, 정보저장 매체, 촉매, 광전자 소자, 센서, 이미징을 비롯한 의료분야에서 매우 활발히 연구되고 있다.

[0004] 현재의 나노재료 합성기술은 금속나노입자의 크기 및 모양을 나노 수준에서 다양하게 조절하여 연구할 수 있는 수준의 토대를 마련하였다. 그 중에서 은(Ag)은 금속 중에서 높은 전기 및 열전도성을 보유하고 있어 전도성 잉크소재로서 활발히 사용되어 왔다. 최근 들어 은 나노입자는 조절이 가능한 국소 표면 플라즈몬 공명이라는 독특한 광학적 특성을 지니고 있으며 이러한 금속 나노의 표면 플라즈몬 공명 기술은 기존의 라만분광(raman spectroscopy)분석 기술의 단점 중에 하나인 낮은 검출강도를 획기적으로 증가 시킬 수 있다. 또한, 화학 및 바이오 센싱 영역으로 그 응용 분야를 넓혀 가고 있는 중이다.

[0005] 여기서 국소 표면 플라즈몬 공명(localized surface plasmon resonance, LSPR)은 금속 내부의 자유전자들이 외부 전자기장에 반응하여 집단적으로 진동하는 현상을 말하는데, 이로 인해 귀금속 기반의 나노입자들은 특정한 파장의 빛을 강하게 흡수하거나 산란하는 특성을 보여준다. 금속 입자들이 흡수하는 빛의 파장은 입자의 크기 및 형상, 조성, 입자 간 거리, 구조, 그리고 외부 유전율에 의존하게 변하게 되는데, 은(Ag)의 경우 가시광선 영역에서 공명을 일으킬 수 있다고 알려져 있다.

[0006] 더욱이 최근에는 금속이나 금속산화물 등 다양한 나노입자가 그래핀과 결합된 형태인 나노입자-그래핀 하이브리드 구조체를 이용한 다양한 연구가 진행되고 있다. 이 때, 나노입자가 가지는 벌크 상태와는 다른 특유의 우수한 물성과 그래핀의 물성이 더해져 응용에 유리한 특성을 보일 수 있으며, 때로는 나노입자-그래핀 결합을 통한 다양한 상승효과를 얻을 수 있다.

[0007] 금속 나노입자-그래핀 하이브리드 구조체는 그래핀과 결합되어 있는 금속나노입자에 따라 다양한 분야에서 응용될 수 있다. 일례로 그래핀은 매우 큰 비표면적, 높은 전기전도도, 우수한 기계적 물성을 갖고 있으므로 우수한 전기화학 촉매 활성을 위한 금속 나노입자와의 복합화에 가장 적합한 지지체 중 하나라고 할 수 있다. 또한, 금속 나노입자와 그래핀의 복합화를 통해 금속 나노입자와 그래핀 각각의 페르미 준위(Fermi level)/일함수(work function)에 따라 그래핀에서 금속 나노입자로 또는 금속 나노입자에서 그래핀으로 계면 전하 이동(interfacial charge transfer)이 이뤄진다.

[0008] 따라서 결합되어 있는 그래핀과 금속 나노입자의 계면은 'hot spot'으로 작용하여 금속 입자-그래핀 하이브리드 구조체의 촉매 활성을 크게 상승시키게 된다. 이런 계면 전하 이동도를 높이기 위해서는 그래핀과 금속 나노입자가 강한 결합을 이루고 있어야 한다.

[0009] 종래의 금속나노입자-그래핀의 복합화 방법(결합방법)은 금속 나노입자를 먼저 합성한 다음 그래핀과의 복합화를 통해 금속 나노입자-그래핀 하이브리드 구조체를 얻는 방법이 주로 사용되어지고 있다.

[0010] 예를 들어, 금속 나노입자 표면의 계면활성제(Surfactants)를 포함하는 구조유도체(shape-directing agents)에 따라 특정 용매에 분산된 금속 나노입자 용액을 얻을 수 있고 그래핀 또한 적합한 용매에 분산할 수 있다. 이

두 용액을 섞으면 계면활성제 교환을 통해 금속 나노입자가 그래핀 표면에 결합하게 된다.

[0011] 하지만 이와 같은 종래의 방법으로 얻어진 금속 나노입자-그래핀 하이브리드 구조체는 금속 나노입자와 그래핀 사이의 결합이 상대적으로 약해 계면 전하 이동이 원활하지 못할 수 있다는 단점이 있으며, 계면 활성제 제거를 위한 산처리 과정에서 금속 나노입자의 물성 변화가 생길 수 있으며, 열처리 과정에서 금속 나노입자의 응집이 발생할 수 있는 등의 문제점이 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0012] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허공보 제10-1359771호(2014.01.29.)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0013] 따라서, 본 발명은 상기한 종래의 문제점을 극복할 수 있는 나노입자가 결합된 그래핀 하이브리드 구조체의 제조방법을 제공하는 데 그 목적이 있다.

[0014] 본 발명의 다른 목적은 종래의 분산안정제(stabilizing agents), 환원제(reducing agents), 계면활성제(Surfactants) 등을 포함하는 구조유도체(shape-directing agents)의 사용을 배제하여 친환경적이고, 계면활성제와 산처리등의 공정에 의한 은 나노입자-그래핀 계면에서의 고유의 특성 저하를 방지하고 플라즈마 표면처리를 통하여 금속 나노입자의 모양 및 크기 밀도를 용이하게 제어할 수 있는 나노입자가 결합된 그래핀 하이브리드 구조체의 제조방법을 제공하는 데 있다.

[0015] 본 발명의 목적은 상술한 것에 한정되지 않으며, 언급되지 아니한 다른 목적들은 아래의 기재로부터 통상의 기술자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0016] 상기한 기술적 과제들의 일부를 달성하기 위한 본 발명의 구체화에 따라, 본 발명에 따른 나노입자가 결합된 그래핀 하이브리드 구조체의 제조방법은, 베이스 기판 상에 그래핀을 증착하는 제1단계와; 베이스 기판 상에 증착된 그래핀에 대하여 플라즈마를 이용한 표면처리를 하여 상기 그래핀의 표면을 개질하는 제2단계와; 상기 플라즈마 표면처리가 수행된 그래핀 증착 베이스 기판을 금속이온 수용액에 침지하여 금속이온 환원법을 이용하여 상기 그래핀 상에 금속나노입자를 형성하는 제3단계를 구비한다.

[0017] 상기 제2단계 또는 상기 제3단계에서, 분산안정제(stabilizing agents), 환원제(reducing agents), 계면활성제(Surfactants)를 포함하는 구조유도체(shape-directing agents)를 사용함이 없이 나노입자가 결합된 그래핀 하이브리드 구조체를 제조할 수 있다.

[0018] 상기 베이스 기판은 구리 기판이고, 상기 제1단계에서 상기 그래핀은 단일층으로 형성될 수 있다.

[0019] 상기 그래핀은 열화학기상증착(Thermal Chemical Vapor Deposition: T-CVD) 방법을 이용하여 증착될 수 있다.

[0020] 상기 제1단계는, 열화학기상증착(Thermal Chemical Vapor Deposition: T-CVD) 챔버에 상기 베이스 기판을 장입하는 단계와; 상기 챔버의 내부온도가 600℃에 도달한 시점에서 순도 99.999%의 수소를 유입유량 60sccm 이 유지되도록 하여 유입시키고, 상기 챔버의 압력을 0.3Torr로 유지한 상태에서 상기 챔버의 내부온도를 1000℃까지 승온시키고 20분간 유지시키는 단계와; 그래핀 증착을 위해서 메탄가스(CH₄)와 수소가스(H₂)의 비율을 2:1로 유지하고 상기 챔버의 압력을 0.45Torr 로 하여 5분 동안 유지하는 단계와; 상기 챔버 내부의 가스 공급 및 가열을 멈추고 상기 챔버를 냉각시켜 상기 베이스 기판 상에 열화학기상 증착법을 이용한 그래핀 증착을 완료하는 단계를 구비할 수 있다.

[0021] 상기 그래핀의 증착을 위한 상기 메탄가스(CH₄)와 상기 수소가스(H₂)의 유입유량은 50sccm : 25sccm 일 수 있다.

[0022] 상기 제2단계는 질소의 단일가스 또는 질소가 포함된 적어도 2가지 종류의 혼합가스를 이용한 플라즈마를 이용

하여 상기 그래핀에 대한 표면처리가 수행될 수 있다.

- [0023] 상기 플라즈마를 이용한 표면처리는 대기압 플라즈마 발생 장치, 유도결합 플라즈마(ICP)장치, 반응성 이온 식각(RIE)장치, 화학적 이온 빔 식각(CAIBE)장치, 반응성 이온 빔 식각(RIBE)장치, 전자공명 플라즈마(ECR)장치 중에서 선택된 어느 하나의 장치를 이용하여 수행될 수 있다.
- [0024] 상기 제2단계에서 플라즈마 표면처리는 유도결합 플라즈마(ICP)를 장치를 이용하여 수행되고, 질소 100sccm을 챔버 내부에 주입하고 12W의 낮은 출력으로 플라즈마를 발생시켜 15분 이내로 수행될 수 있다.
- [0025] 상기 제1단계 이전에, 불산용액(HF)을 이용하여 상기 베이스 기판에 대한 산처리를 수행함에 의해 상기 베이스 기판 표면의 불순물 또는 자연산화막(native oxide)을 제거하는 단계를 더 구비할 수 있다.
- [0026] 상기 제3단계에서 상기 금속이온 수용액은 5mM 농도의 98% 질산은 수용액일 수 있다.
- [0027] 상기 제3단계는 상온에서 5mM의 농도의 98% 질산은 용액에 상기 제2단계를 거친 상기 그래핀이 증착된 상기 베이스 기판을 1분 이내로 침지하여, 상기 그래핀 상에 은 나노입자를 성장시키는 단계일 수 있다.
- [0028] 상기 제3단계 이후에, 상기 그래핀 상에 금속나노입자가 결합된 구조체를 세정 및 건조하는 단계를 더 구비할 수 있다.
- [0029] 상기 은 나노입자는 100nm 이하의 사이즈를 가질 수 있다.
- [0030] 상기 금속나노입자가 결합된 그래핀 하이브리드 구조체는 바이오 센싱 또는 바이오 이미지 측정소자의 제조에 이용될 수 있다.
- [0031] 상기 금속나노입자가 결합된 그래핀 하이브리드 구조체는 광촉매, 투명전도성 박막 또는 포토닉스 제조에 적용될 수 있다.
- [0032] 상기 제3단계의 상기 금속 나노입자의 밀도는 상기 제2단계의 플라즈마 표면처리 시간이 증가함에 따라 증가될 수 있다.
- [0033] 상기 제2단계의 플라즈마를 위해 주입되는 가스의 유량, 플라즈마 표면처리의 시간 및 플라즈마의 출력을 포함하는 플라즈마 표면처리 조건의 조절을 통하여, 상기 제3단계의 상기 금속 나노입자의 형상 및 밀도를 제어할 수 있다.

발명의 효과

- [0034] 본 발명에 따르면, 분산안정제(stabilizing agents), 환원제(reducing agents), 계면활성제(Surfactants)등을 포함하는 구조유도체(shape-directing agents)를 사용함이 없이 친환경적으로 금속나노입자가 결합된 그래핀 하이브리드 구조체의 제조가 가능하고, 그래핀 표면에 대한 플라즈마 표면처리를 통하여 은 나노입자의 모양 및 크기 밀도를 용이하게 제어할 수 있다.
- [0035] 또한, 금속나노 입자 성장시 금속이온 환원제 등의 사용을 배제함으로써 계면활성제와 산처리등의 공정에 의한 은 나노입자-그래핀 계면에서의 고유의 특성 저하를 방지하고 환경적으로 유해한 구조유도체(shape-directing agents) 사용을 줄임으로써 이러한 용액 사용 후 후처리에 따른 환경적 경제적 비용을 줄일 수 있게 된다.
- [0036] 또한, 본 발명에 따른 금속나노입자-그래핀 하이브리드 구조체는 종래의 경우보다 금속 나노입자와 그래핀 사이의 결합력이 높아 계면 전하 이동이 상대적으로 우수하여 전기화학 촉매 응용에서 유리할 수 있다.
- [0037] 또한, 플라즈몬(Plasmonics) 응용분야 및 분자 검출에 사용되는 센싱 분야 등에 활용가능 하며 표면증강라만산란(surface-enhanced Raman Scattering :SERS) 기반의 바이오 센싱 및 바이오 이미지 측정 및 광촉매 등에 적용할 수 있다는 장점이 있다.
- [0038] 본 발명의 효과는 상술한 것에 한정되지 않으며, 언급되지 아니한 다른 효과들은 아래의 기재로부터 통상의 기술자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

- [0039] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 나노입자가 결합된 그래핀 하이브리드 구조체의 제조방법을 나타낸 공정순서도이다.

도 2는 도 1에서 그래핀 증착을 위한 열화학기상증착 방법의 개략도를 나타낸 것이다.

도 3은 도 1에서 플라즈마 표면처리를 위한 유도결합 플라즈마(ICP) 장치의 개략도를 나타낸 것이다.

도 4는 구리 기판 상에 증착된 그래핀에 결합된 금속나노입자의 전자현미경(SEM)사진들을 나타낸 것이다.

도 5는 플라즈마 표면처리 시간에 따른 금속나노입자 생성 분포변화를 나타낸 전자현미경(SEM)사진들이다.

도 6은 각 조건 변화에 따라 달라지는 금속나노입자 생성변화를 나타낸 전자현미경(SEM)사진들이다.

도 7은 본 발명에 따른 금속 나노입자- 그래핀 하이브리드 구조체의 특성을 나타낸 그래프들이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0040] 이하, 첨부한 도면을 참고로 하여 본 발명의 실시예들에 대하여 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 상세히 설명한다. 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예들에 한정되지 않는다.
- [0041] 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 동일 또는 유사한 구성요소에 대해서는 동일한 참조 부호를 붙이도록 한다.
- [0042] 또한, 여러 실시예들에 있어서, 동일한 구성을 가지는 구성요소에 대해서는 동일한 부호를 사용하여 대표적인 실시예에서만 설명하고, 그 외의 다른 실시예에서는 대표적인 실시예와 다른 구성에 대해서만 설명하기로 한다.
- [0043] 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 "연결"되어 있다고 할 때, 이는 "직접적으로 연결"되어 있는 경우뿐만 아니라, 다른 부재를 사이에 두고 "간접적으로 연결"된 것도 포함한다. 또한, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함하는 것을 의미할 수 있다.
- [0044] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 나노입자가 결합된 그래핀 하이브리드 구조체의 제조방법을 나타낸 공정순서도이다.
- [0045] 도 1에 도시된 바와 같이, 본 발명의 일 실시예에 따른 나노입자가 결합된 그래핀 하이브리드 구조체는 베이스 기판 상에 그래핀을 증착하는 단계(S110)와, 베이스 기판 상에 증착된 그래핀에 대하여 플라즈마를 이용한 표면처리를 하여 상기 그래핀의 표면을 개질하는 단계(S120)와, 상기 그래핀 상에 금속나노입자를 형성하는 단계(S130)와, 나노입자가 결합된 그래핀 하이브리드 구조체를 세정 및 건조하는 단계(S140)를 거쳐 제조된다.
- [0046] 각 단계를 보다 자세히 설명하면 다음과 같다.
- [0047] 우선, 그래핀 증착 전에 상기 베이스 기판의 불순물 또는 자연산화막(native oxide)을 제거하기 위한 사전처리 단계가 추가될 수 있다. 사전처리 단계는 상기 베이스 기판으로 구리기판을 준비하고 구리기판의 불순물 또는 자연산화막(native oxide)을 제거하기 위해 불산용액(HF)을 이용하여 상기 베이스 기판에 대한 산처리를 수행하는 과정이다. 이에 따라 상기 베이스 기판 표면의 불순물 또는 자연산화막(native oxide)을 제거하게 된다.
- [0048] 다음으로, 베이스 기판 상에 그래핀을 증착하는 단계(S110)에서는, 상기 베이스 기판으로 구리기판을 준비하고, 도 2에 도시된 바와 같이, 상기 구리기판 상에 열화학기상증착(Thermal Chemical Vapor Deposition: T-CVD) 방법을 이용하여 그래핀을 증착하게 된다. 여기서 상기 그래핀은 단일층으로 형성될 수 있다. 이는 후술하는 금속 나노입자와의 결합력을 강화하기 위한 것이다.
- [0049] 그래핀 증착은 도 2에 도시된 그래핀 증착을 위한 열화학기상증착 방법의 개략도를 통해 자세히 설명된다.
- [0050] 도 2에 도시된 바와 같이, 상기 베이스 기판 상에 그래핀 증착을 위해 열화학기상증착(Thermal Chemical Vapor Deposition: T-CVD) 챔버에 상기 베이스 기판을 장입하게 된다. 이후 상기 챔버의 내부온도가 600℃에 도달한 시점에서 순도 99.999%의 수소를 유입유량 60scccm이 유지되도록 하여 유입시키고, 상기 챔버의 압력을 0.3Torr로 유지한 상태에서 상기 챔버의 내부온도를 1000℃까지 승온시키고 20분간 유지시키게 된다. 이후 그래핀 증착을 위해서 메탄가스(CH₄)와 수소가스(H₂)의 비율을 2:1로 유지하고 상기 챔버의 압력을 0.45Torr로 하여 5분 동안 유지하게 되면, 상기 베이스 기판 상에 그래핀이 증착되게 된다. 이후 상기 챔버 내부의 가스 공급 및 가열을 멈추고 상기 챔버를 냉각시키면, 그래핀 증착 과정이 완료되게 된다. 상기 그래핀 증착 과정은 하나의 예에 불과하며, 통상의 기술자에게 잘 알려진 다양한 방법으로 그래핀 증착이 가능하다.

- [0051] 다음으로, 플라즈마를 이용한 표면처리를 하여 상기 그래핀의 표면을 개질하는 단계(S120)에서는 질소의 단일가스 또는 질소가 포함된 적어도 2가지 종류의 혼합가스를 이용하여 플라즈마를 형성하고, 이러한 플라즈마를 이용하여 상기 그래핀에 대한 표면처리가 수행될 수 있다.
- [0052] 상기 플라즈마를 이용한 표면처리는 대기압 플라즈마 발생 장치, 유도결합 플라즈마(ICP)장치, 반응성 이온 식각(RIE)장치, 화학적 이온 빔 식각(CAIBE)장치, 반응성 이온 빔 식각(RIBE)장치, 전자공명 플라즈마(ECR)장치 중에서 선택된 어느 하나의 장치를 이용하여 수행될 수 있다. 도 3에는 플라즈마 표면처리를 위한 장치의 예로 유도결합 플라즈마(ICP)장치가 개략적으로 도시되어 있다.
- [0053] 상기 플라즈마 표면처리가 유도결합 플라즈마(ICP)를 장치를 이용하여 수행되고, 질소 단일가스를 이용하여 플라즈마가 형성되는 경우를 예를 들면, 상기 그래핀에 대한 플라즈마를 이용한 표면처리는, 질소 100sccm을 챔버 내부에 주입하고 12W의 낮은 출력으로 플라즈마를 발생시켜 15분 이내로 플라즈마 표면처리가 수행될 수 있다.
- [0054] 상술한 바와 같이 상기 베이스 기판 상에 증착된 그래핀에 대하여 플라즈마 표면처리를 수행하게 되면, 그래핀 표면 화학반응에 따라 그래핀 표면이 개질되며 그래핀 증착층은 질소 도핑에 밴드갭이 형성되고 이에 따라 n-type 도핑된 그래핀의 특성을 가지게 된다.
- [0055] 이때 플라즈마를 위해 주입되는 가스의 유량, 플라즈마 세기, 플라즈마의 출력 등 플라즈마 표면처리 조건을 조절하여 플라즈마 표면처리가 가능한데, 이러한 플라즈마 표면처리 조건에 따라 후술하는 공정에서 그래핀에 결합되는 금속 나노입자의 밀도와 형상이 달라지게 된다. 이에 따라 플라즈마 표면처리 조건을 조절하여 금속 나노입자의 밀도나 형상을 제어하는 것이 가능하게 된다. 예를 들어, 상기 플라즈마 표면처리 시간이 증가함에 따라 상기 금속 나노입자의 밀도가 증가됨을 실험을 통해 확인할 수 있었다.
- [0056] 그래핀 표면에 금속 나노입자를 직접 성장시켜 금속 나노입자-그래핀 하이브리드 구조체를 얻는 방법은 금속 나노입자와 그래핀 사이의 결합력이 높고 계면 전하 이동이 상대적으로 우수하여 전기화학 촉매 응용 등에 유리하기 때문에 많이 사용되고 있다. 그러나 종래의 경우에는, 그래핀이 분산된 용액 상에 금속 이온을 화학, 열, 전기화학적 방법 등으로 환원하여 그래핀의 표면에 금속 나노입자를 성장 시키는 방법이 이용되었고, 이 경우는 소수성인 그래핀 표면에 금속 나노입자 핵생성을 유도하는 방법은 매우 어려운 문제점이 있다.
- [0057] 이러한 문제점을 해결하기 위하여 종래에는 분산안정제(stabilizing agents), 환원제(reducing agents), 계면활성제(Surfactants)등의 구조유도체(shape-directing agents)를 사용하거나 산처리를 통하여 산소를 포함하는 작용기를 도입하여 그래핀 표면에 금속 나노입자의 핵생성 위치를 제공하는 등의 방법 등을 사용하여 왔다. 이 경우에도 구조유도체(shape-directing agents)를 사용한다는 측면에서 환경적 문제 및 계면 전하이동 감소 등의 문제점을 내포하고 있다.
- [0058] 본 발명에서는 이러한 문제점을 그래핀 상에 플라즈마 표면처리를 하는 방법을 통해 해결하고 있으며, 제조공정에서 분산안정제(stabilizing agents), 환원제(reducing agents), 계면활성제(Surfactants)를 포함하는 구조유도체(shape-directing agents)를 전혀 사용하지 않아 친환경적이고 우수한 그래핀-금속 나노입자 하이브리드 구조체의 제조가 가능하게 된다.
- [0059] 다음으로, 상기 그래핀 상에 금속나노입자를 형성하는 단계에서는, 상기 플라즈마 표면처리가 수행된 그래핀 증착 베이스 기판을 금속이온 수용액에 침지하여 금속이온 환원법을 이용하여 상기 그래핀 상에 금속나노입자를 형성하게 된다.
- [0060] 여기서 금속이온 수용액은 5mM 농도의 98% 질산은 수용액이 이용될 수 있다. 이에 따라, 금속나노입자 형성은, 상온에서 5mM의 농도의 98% 질산은 용액에, 상술한 그래핀에 대한 플라즈마 표면처리가 수행된 베이스 기판을 1분 이내로 침지하여, 상기 그래핀 상에 은 나노입자를 성장시켜, 상기 그래핀 상에 금속나노입자가 결합된 하이브리드 구조체를 제조하게 된다.
- [0061] 질산은 용액을 이용한 금속이온 환원법을 이용하여, 상기 구리기판 상에 증착된 그래핀 표면에 은 나노입자(금속 나노입자)를 성장시켜 결합시키는 결합 메커니즘은 다음과 같이 설명된다. 구리(Cu^{2+}/Cu)의 산화-환원 전위(redox potential)는 "0.34V"로 은(Ag^+/Ag)의 산화-환원 전위(redox potential)인 "0.8V" 보다 낮기 때문에, 은 이온은 구리 접촉시 은 입자 형태로 자발적으로 환원되고 구리는 산화되게 된다.
- [0062] 이때의 은 석출물의 형태 및 종류는 농도, 용액 종류, 온도 등에 따라 달라질 수 있다. 종래의 경우에는, 분산안정제(stabilizing agents), 환원제(reducing agents), 계면활성제(Surfactants)등을 포함하는 구조유도체

(shape-directing agents)의 사용을 통하여 제어하여 왔다.

- [0063] 금속이온 환원법은 금속 이온을 환원제를 이용하여 환원시키면 환원된 금속 원자들이 서로 모여 금속 나노 입자를 형성하는 현상을 이용하는 것으로 환원제 및 구조유도체(shape-directing agents)의 특성에 따라 크기, 모양, 결정구조 등이 제어되게 된다. 하지만 이러한 환원제의 사용은 금속입자 형성 후에 완벽한 제거가 어렵고 금속나노 입자표면에 기능기 또는 불순물로 작용하여 금속나노입자의 고유의 특성을 저해하는 요인으로 작용하게 되는 문제점이 있다. 더불어 이러한 분산안정제(stabilizing agents), 환원제(reducing agents), 계면활성제(Surfactants)등을 포함하는 구조유도체(shape-directing agents)의 사용은 공정 이후에 환경적인 문제를 초래하는 등의 문제점을 내포하고 있다.
- [0064] 하지만 본 발명에서는 일체의 구조유도체(shape-directing agents)를 사용하지 않고 플라즈마 표면처리에 따른 금속 이온 환원방법으로 상온에서 5mM의 농도의 질산은(98%) 용액에서 표면처리된 그래핀/구리 기판을 1 분 이내 침지하여 그래핀 표면 상에 은 나노 입자의 자발적인 석출을 유도하는 방식이 이용되고 있어, 상술한 문제점에 대한 해결이 가능한 장점이 있다.
- [0065] 이하의 설명은 플라즈마 표면처리와 이에 따른 금속 나노입자의 밀도나 형상 등의 상관관계 및 본 발명에 따라 제조된 금속나노입자가 결합된 그래핀 하이브리드 구조의 특성을 알아보기 위해 진행된 실험결과를 나타낸 것으로 이는 도 4 내지 도 7을 통해 설명된다.
- [0066] 도 4는 구리 기판 상에 증착된 그래핀에 결합된 금속나노입자의 전자현미경(SEM)사진들을 나타낸 것이다. 도 4의 (a)는 플라즈마 표면처리를 수행하지 않은 상태에서 그래핀 표면에 금속나노입자가 결합된 금속나노입자의 전자현미경(SEM)사진이고, 도 4의 (b)는 도 4의 (a)의 일부 확대도이고, 도 4의 (c)는 본 발명에 따라 질소 플라즈마 표면처리가 수행된 이후 금속이온 환원법을 이용하여 그래핀 표면에 결합된 은 나노입자의 전자현미경(SEM)사진이고, 도 4의 (d)는 도 4의 (c)의 일부 확대도이다.
- [0067] 도 4의 (a) 및 (b)에 도시된 바와 같이, 플라즈마 표면처리 없이 그래핀 표면에 은 나노입자가 결합되는 경우, 은 나노입자가 조대화한 수지상(dendrite) 구조를 가지고 있으며, 금속나노입자가 불규칙하게 형성되어 있음을 알 수 있다. 또한 대략적인 스케일은 마이크로미터 크기로 상대적으로 큰 사이즈를 가짐을 알 수 있으며, 100nm 미만의 은 나노 입자는 관찰되지 않음을 알 수 있다.
- [0068] 이는 그래핀의 결합 부위에 노출된 구리기판 표면 상에 은 이온이 무전해 증착되어 은의 핵생성이 일어나고, 또한 국소 부위에 은 이온의 과포화 상태로 인하여 수지상 구조가 형성된 것으로 판단된다.
- [0069] 반면에 도 4의 (c), (d)에 도시된 바와 같이, 본 발명에 따라 그래핀 표면에 금속나노입자가 결합되는 경우, 즉 질소 플라즈마 표면처리를 수행한 그래핀 표면에 결합된 은 나노입자는 높은 밀도로 균일함을 알 수 있다.
- [0070] 질소 플라즈마 처리한 그래핀 표면위의 은 나노입자의 생성은, 앞서 설명한 바와 같이 용액 상에서 비활성 표면을 가지며 소수성인 그래핀 표면에 금속 나노입자 핵생성을 유도하는 방법은 매우 어려운 것으로 알려져 있다. 더불어 은 입자의 경우 그래핀 표면 위에 흡착 에너지(adsorption energy)가 0.51kcal/mol 로 매우 낮기 때문에 일반적으로 핵생장이 일어나지 않는다.
- [0071] 하지만 본 발명의 경우와 같이, 질소 플라즈마로 표면 처리한 그래핀의 경우 C-N 결합구조가 그래핀 표면에 친수성 작용기로 작용하여 은 입자의 흡착을 용이하게 하여 결합력이 강화되고, 그래핀 표면에 균일한 은 나노 입자의 핵생성을 가능하게 한다.
- [0072] 이와 같이, 본 발명에 따라 질소 플라즈마 표면처리를 수행한 그래핀 표면에 결합된 은나노입자는 높은 밀도로 균일하며, 100nm 이하의 사이즈를 가지게 됨을 알 수 있다.
- [0073] 즉, 플라즈마 표면처리를 수행함에 의해 후속공정에서 결합되는 금속나노입자가 높은 밀도를 가지고 균일하며, 100nm 이하의 사이즈를 가지게 됨을 알 수 있다.
- [0074] 본 발명에서, 플라즈마를 위해 주입되는 가스의 유량, 플라즈마 세기, 플라즈마의 출력 등 플라즈마 표면처리 조건을 조절하여 플라즈마 표면처리가 가능한데, 이러한 플라즈마 표면처리 조건에 따라 후술하는 금속이온 환원법을 통해 그래핀에 결합되는 금속 나노입자의 밀도와 형상이 달라지게 됨을 설명한 바 있다. 이에 따라 플라즈마 표면처리 조건을 조절하여 금속 나노입자의 밀도나 형상을 제어하는 것이 가능하게 된다. 이는 도 5 및 도 6을 통해 설명한다.
- [0075] 도 5는 플라즈마 표면처리 시간에 따른 금속나노입자 생성 분포변화를 나타낸 전자현미경(SEM)사진들이다. 도 5

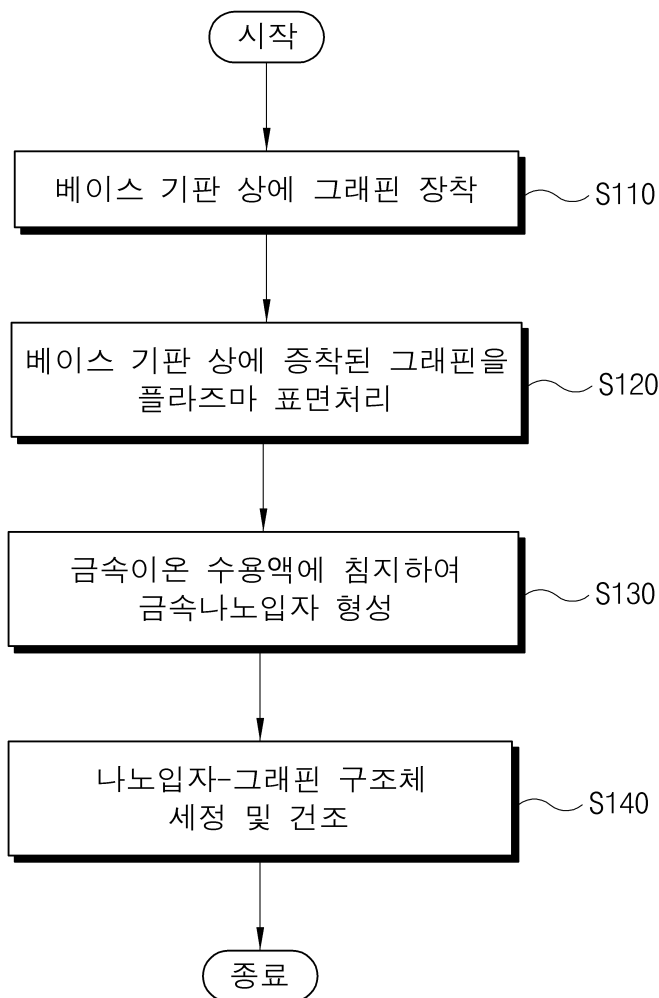
의 (a)는 플라즈마 표면처리 시간이 2분인 경우, 도 5의 (b)는 플라즈마 표면처리 시간이 5분인 경우, 도 5의 (c)는 플라즈마 표면처리 시간이 10분인 경우, 도 5의 (d)는 플라즈마 표면처리 시간이 15분인 경우의 은 나노입자의 크기 및 밀도 분포 변화를 나타낸 것이다.

- [0076] 도 5에 도시된 바와 같이, 구리기관 위의 그래핀 표면에 질소 플라즈마 처리 시간이 증가함에 따라 이후 질산은 용액을 이용한 금속이온환법에 의해 생성되는 은 나노입자의 밀도가 증가하는 것을 볼 수 있다. 또한 질소 플라즈마 처리 시간이 증가함에 따라 그래핀 표면 전 면적에 균일하게 은 나노입자가 생성됨을 알 수 있다.
- [0077] 하지만 이러한 조건을 벗어나는 경우에는 플라즈마 데미지(damage)에 의한 구리 기관 노출로 인한 수지상의 조대화된 은 나노입자가 형성되는 문제점이 발생되었다. 따라서, 본 발명의 바람직한 실시예는 질소 플라즈마 처리 조건은 12W의 낮은 출력 조건에서 15분 이내의 표면 처리가 바람직함을 알게 되었다.
- [0078] 앞서 설명된 바와 같이, 본 발명의 바람직한 실시예는 질소 플라즈마 처리를 12W의 낮은 출력 조건, 15분 이내, 상온에서의 질산은 용액으로부터 금속이온환원법에 의한 은 나노입자 석출시 질산은 용액의 물농도 5mM 및 1분 이내의 석출시간(침지시간)임을 알 수 있다. 이 경우 그래핀에 결합되는 은 나노입자는 도 5의 (d)에 도시된 바와 같이 높은 밀도를 가지고 균일하며, 100nm 이하의 사이즈를 가지게 된다.
- [0079] 이를 입증하기 위해 여러 가지 조건을 변화시키면서 금속나노입자의 생성변화를 살펴보았다. 이를 도 6에 나타내었다.
- [0080] 도 6은 각 조건 변화에 따라 달라지는 금속나노입자 생성변화를 나타낸 전자현미경(SEM)사진들이다. 도 6의 (a)는 질산은(98%) 용액의 물농도를 5mM에서 10mM로 증가시킨 경우, 도 6의 (b)는 금속이온 환원법 적용시 나노입자 석출시간 즉 질산은 용액에 구리기관을 침지하는 시간을 1분에서 5분으로 증가시킨 경우, 도 6의 (c)는 플라즈마 표면처리시 질소 플라즈마 출력을 12W에서 50W로 증가시킨 경우, 도 6의 (d)는 질소 플라즈마 표면처리 시간을 15분 이내에서 20분으로 증가시킨 경우에 생성된 은 나노입자의 전자현미경(SEM)사진들이다.
- [0081] 도 6에 도시된 바와 같이, 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 조건을 벗어나는 경우, 은 나노입자의 생성이 불균일하거나 판상 또는 수지상으로 은 나노입자가 생성됨을 알 수 있다. 이는 앞서 설명한 바와 같이, 나노입자의 성장 형태 및 종류, 밀도는 금속이온 수용액농도, 수용액의 종류, 온도, 플라즈마 표면처리 조건에 따라 달라질 수 있기 때문이다.
- [0082] 도 7은 본 발명에 따라 제조된 금속 나노입자- 그래핀 하이브리드 구조체의 특성을 나타낸 그래프들이다.
- [0083] 도 7의 (a)는 본 발명에 따라 제조된 은 나노입자-그래핀 하이브리드 구조체(Ag deposited on N-Gr/Cu)와, 구리기관위에 은 나노입자만을 생성한 구조체(Ag deposited on Cu)의 R6G(Rhodamine 6G)를 이용한 라만(Raman) 측정 세기 변화를 나타낸 그래프이고, 도 7의 (b)는 본 발명에 따라 제조된 은 나노입자-그래핀 하이브리드 구조체에서의 R6G의 물농도에 따른 라만(Raman) 측정 세기 변화를 나타낸 그래프이고, 도 7의 (c)는 본 발명에 따라 제조된 은 나노입자-그래핀 하이브리드 구조체에서의 Raman shift $611(\text{cm}^{-1})$ 에서의 R6G 물농도에 따른 라만(Raman) 측정세기 변화를 나타낸 그래프이다.
- [0084] 도 7의 (a)에 도시된 바와 같이, 본 발명에 따른 은 나노입자-그래핀 하이브리드 구조체의 표면증강라만산란(surface-enhanced Raman Scattering :SERS) 효과를 알아보기 위하여 일반적으로 많이 이용되는 R6G 10 μM 물농도 용액을 이용하여 본 발명에 따라 제조된 은 나노입자-그래핀 하이브리드 구조체(Ag deposited on N-Gr/Cu)와 일반적인 구리 기관위에 은 나노입자를 합성시킨 구조체(Ag deposited on Cu)의 라만(Raman) 측정 세기 변화를 나타낸 그래프를 살펴보면, R6G의 라만 강도는 본 발명에 따른 은나노입자-그래핀 하이브리드 구조체(Ag deposited on N-Gr/Cu)의 라만(Raman) 측정 강도가 일반적인 구리 기관위에 은 나노입자를 합성시킨 구조체(Ag deposited on Cu)에 비해 매우 높게 나타난 것을 알 수 있다.
- [0085] 또한 도 7의(b), (c)에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따라 제조된 은 나노입자-그래핀 하이브리드 구조체의 R6G의 물농도를 변화시켜 라만 측정 강도 변화를 알아본 결과에 따르면, 본 발명에 따라 제조된 은나노입자-그래핀 하이브리드 구조체의 R6G 라만 측정 검출한계는 대략 10nM 정도로 나타나며, R6G의 농도 변화에 선형적인 라만측정 강도 변화 결과가 도출됨을 알 수 있다.
- [0086] 상술한 바와 같이, 본 발명에 따르면, 분산안정제(stabilizing agents), 환원제(reducing agents), 계면활성제(Surfactants)등을 포함하는 구조유도체(shape-directing agents)를 사용함이 없이 친환경적으로 나노입자가 결합된 그래핀 하이브리드 구조체의 제조가 가능하고, 그래핀 표면에 대한 플라즈마 표면처리를 통하여 은 나노입자의 모양 및 크기 밀도를 용이하게 제어할 수 있다.

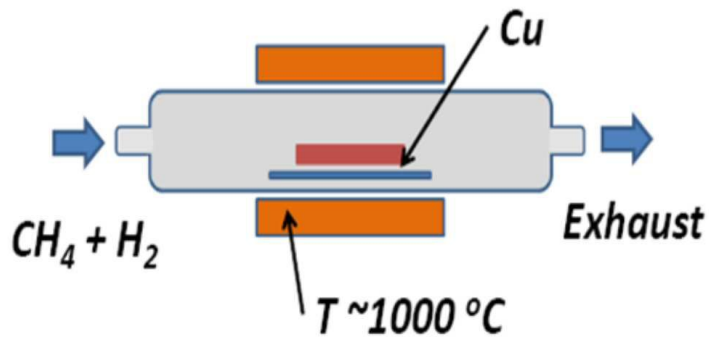
- [0087] 또한, 은나노 입자 성장시 금속 이온 환원제등의 사용을 배제함으로써 계면활성제와 산처리등의 공정에 의한 금속 나노입자-그래핀 계면에서의 고유의 특성 저하를 방지하고 환경적으로 유해한 구조유도체(shape-directing agents) 사용을 줄임으로써 이러한 용액 사용 후 후처리에 따른 환경적 경제적 비용을 줄일 수 있게 된다.
- [0088] 또한, 본 발명에 따른 금속나노입자-그래핀 하이브리드 구조체는 종래의 경우보다 금속 나노입자와 그래핀 사이의 결합력이 높아 계면 전하 이동이 상대적으로 우수하여 전기화학 촉매 응용에서 유리할 수 있다.
- [0089] 또한, 플라즈몬(Plasmonics) 응용분야 및 분자 검출에 사용되는 센싱 분야 등에 활용가능 하며 표면증강라만산란 (surface-enhanced Raman Scattering :SERS) 기반의 바이오 센싱 및 바이오 이미지 측정 및 광촉매 등에 적용할 수 있다는 장점이 있다.
- [0090] 지금까지, 본 발명을 본 발명의 원리를 예시하기 위한 바람직한 실시예와 관련하여 도시하고 설명하였으나, 본 발명은 그와 같이 도시되고 설명된 그대로의 구성 및 작용으로 한정되는 것이 아니다. 오히려 첨부된 청구범위의 사상 및 범위를 일탈함이 없이 본 발명에 대한 다수의 변경 및 수정이 가능함을 본 발명이 속하는 기술분야의 통상의 기술자들은 잘 이해할 수 있을 것이다.

도면

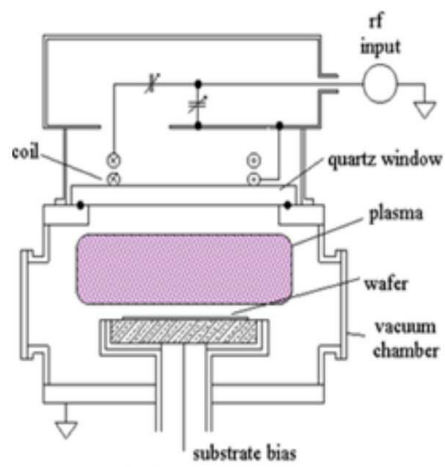
도면1



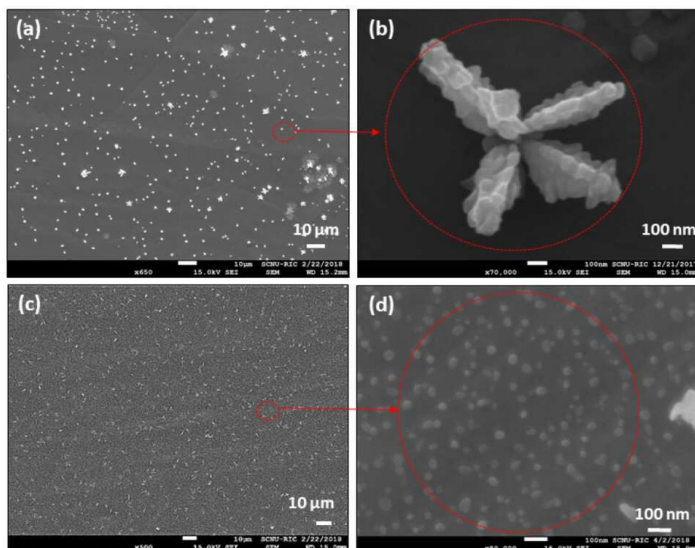
도면2



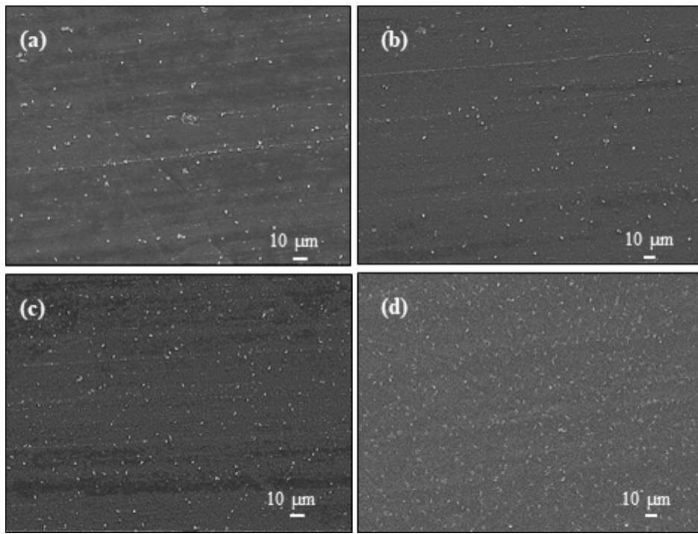
도면3



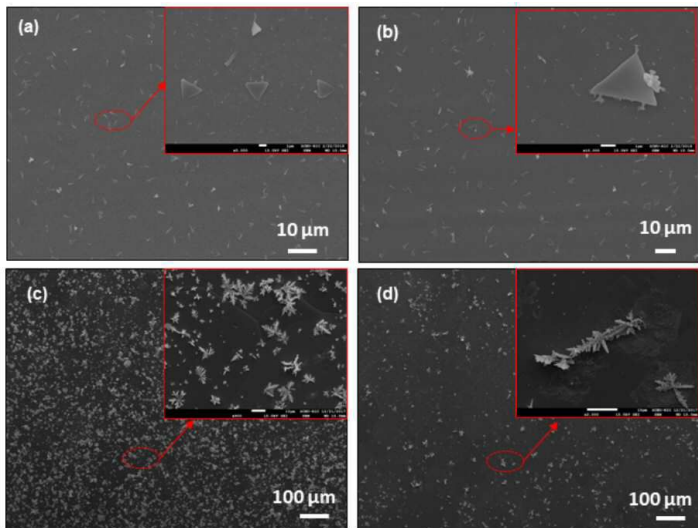
도면4



도면5



도면6



도면7

