



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0032796  
(43) 공개일자 2017년03월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C01B 31/04 (2006.01) B01J 23/44 (2006.01)  
B01J 23/46 (2006.01) B01J 23/70 (2006.01)  
B01J 23/75 (2006.01) H01L 29/78 (2006.01)

(71) 출원인  
재단법인 나노기반소프트일렉트로닉스연구원  
경상북도 포항시 남구 청암로 77(효자동, 포항공과대학교)

(52) CPC특허분류  
C01B 31/0446 (2013.01)  
B01J 23/44 (2013.01)

(72) 발명자  
조길원  
경상북도 포항시 남구 청암로 77 RIST3동 고분자연구소

(21) 출원번호 10-2015-0130656  
(22) 출원일자 2015년09월15일  
심사청구일자 2015년09월15일

이은호  
전라북도 군산시 하나운로 20 한올아파트 102동 905호  
이효찬  
서울특별시 도봉구 노해로70길 119, 1801동 304호

(74) 대리인  
특허법인 다해

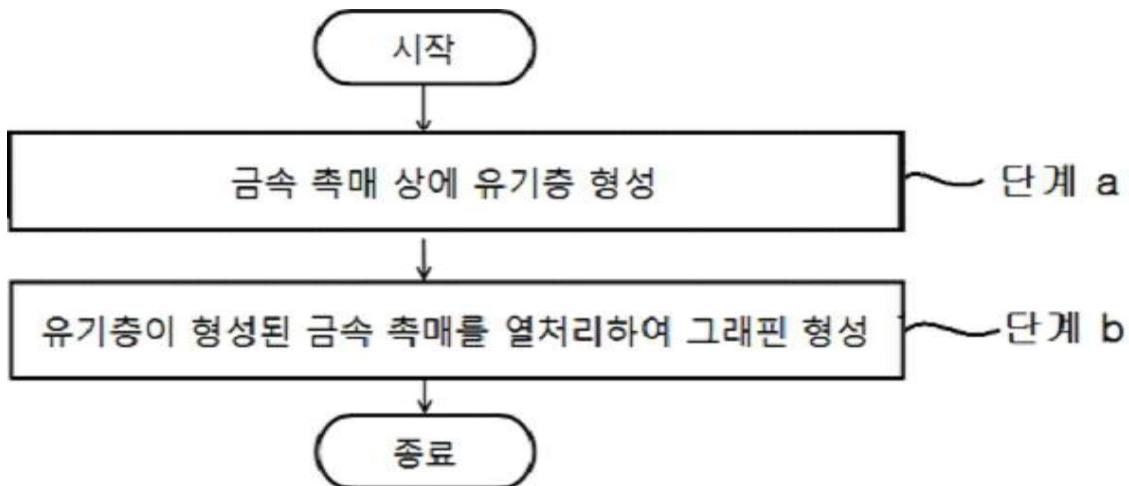
전체 청구항 수 : 총 18 항

(54) 발명의 명칭 방향족 유도체 화합물과 지방족 유도체 화합물을 이용한 그래핀의 제조방법 및 그를 포함하는 전자소자의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 (a) 금속 촉매 상에 유기층을 형성하는 단계; 및 (b) 유기층이 형성된 금속 촉매를 열처리하여 금속 촉매 상에 그래핀을 형성하는 단계;를 포함하고, 상기 유기층은 방향족 유도체 화합물 및 지방족 유도체 화합물을 포함하는 그래핀의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명의 그래핀의 제조방법은 방향족 유도체 화합물 및 지방족 유도체 화합물을 포함하는 유기층을 이용하여, 낮은 온도에서 그래핀 성장이 가능하며, 이로 인해 생산효율을 높이고, 생산비용을 절감시킬 수 있다. 또한, 그래핀의 결함을 현저히 감소시켜 전체 효과 이동도가 뛰어난 우수한 품질의 그래핀을 제조할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

*B01J 23/462* (2013.01)

*B01J 23/70* (2013.01)

*B01J 23/75* (2013.01)

*H01L 29/78* (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2011-0031628

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 글로벌프론티어사업

연구과제명 분자기반소프트나노소재 구조 및 계면제어기술

기여율 1/1

주관기관 재단법인나노기반소프트일렉트로닉스연구단

연구기간 2014.09.01 ~ 2020.08.31

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

- (a) 금속 촉매 상에 유기층을 형성하는 단계; 및
- (b) 상기 유기층이 형성된 금속 촉매를 열처리하여 상기 금속 촉매 상에 그래핀을 형성하는 단계;를 포함하고, 상기 유기층은 방향족 유도체 화합물 및 지방족 유도체 화합물을 포함하는 그래핀의 제조방법.

#### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 지방족 유도체 화합물이 치환 또는 비치환된 C4 내지 C200 지방족 화합물이고, 상기 치환에 해당하는 치환기는 인산기, 할로젠기, 설펜기, 아민기, 카르복시기, 수산기 및 실릴기 중에서 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 그래핀의 제조방법.

#### 청구항 3

제1항에 있어서,

상기 방향족 유도체 화합물이 치환 또는 비치환된 C6 내지 C200 방향족 화합물이고, 상기 치환에 해당하는 치환기는 C6 내지 C200 아릴기, 또는 C1 내지 C200 알킬기인 것을 특징으로 하는 그래핀의 제조방법.

#### 청구항 4

제2항에 있어서,

상기 지방족 유도체 화합물이 1-옥틸포스포닉산(1-octylphosphonic acid), 헥실포스포닉산(hexylphosphonic acid), 옥타데실포스포닉산(octadecylphosphonic acid), 헥사데실아민(hexadecylamine), 옥틸아민(octylamine), 헥실아민(hexylamine), 옥탄설펜산(octansulfonic acid), 헥산설펜산(hexanesulfonic acid), 1-부틸포스포닉산, 1-테트라부틸포스포닉산 및 트리에틸실릴아세틸렌 중에서 선택된 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 그래핀의 제조방법.

#### 청구항 5

제3항에 있어서,

상기 방향족 유도체 화합물이 1,2,3,4-테트라페닐나프탈렌(1,2,3,4-tetraphenyl-naphthalene), 안트라센(anthracene), 페난트렌(phenanthrene), 2,3-벤조안트라센(2,3-benzoanthracene), 크리센(chrysene), 피렌(pyrene), 벤조피렌(benzopyrene), 코로넨(coronene), 코라눌렌(corannulene), 나프타센(naphthacene), 나프탈렌 및 펜타센 중에서 선택된 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 그래핀의 제조방법.

#### 청구항 6

제1항에 있어서,

상기 지방족 유도체 화합물의 함량이 상기 유기층 전체 중량의 1 내지 30 wt%인 것을 특징으로 하는 그래핀의 제조방법.

#### 청구항 7

제1항에 있어서,

상기 지방족 유도체 화합물 및 상기 방향족 유도체 화합물이 30℃ 이하에서 고체인 것을 특징으로 하는 그래핀의 제조방법.

**청구항 8**

제1항에 있어서,

상기 유기층이 상기 금속 촉매 상에 상기 방향족 유도체 화합물 및 상기 지방족 유도체 화합물을 포함하는 용액을 코팅하여 형성되는 것을 특징으로 하는 그래핀의 제조방법.

**청구항 9**

제8항에 있어서,

상기 용액의 용매가 상기 방향족 유도체 화합물 및 상기 지방족 유도체 화합물을 동시에 용해시킬 수 있는 공용매(cosolvent)인 것을 특징으로 하는 그래핀의 제조방법.

**청구항 10**

제9항에 있어서,

상기 공용매가 클로로포름, 아세토니트릴, 사염화탄소, 메틸렌클로라이드, 테트라하이드로푸란, 디에톡시에탄올, 에틸아세테이트, 메틸에틸케톤, 벤젠, 톨루엔, 메탄올, 에탄올, 프로판올 및 디클로로메탄 중에서 선택된 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 그래핀의 제조방법.

**청구항 11**

제8항에 있어서,

상기 코팅이 스핀 코팅(spin coating), 잉크젯 프린팅(inkjet coating), 딥 코팅(dip coating), 드롭 캐스팅(drop casting) 및 바 코팅(bar coating) 중에서 선택된 1종 이상으로 수행되는 것을 특징으로 하는 그래핀의 제조방법.

**청구항 12**

제1항에 있어서,

상기 금속 촉매가 니켈, 철, 구리, 백금, 팔라듐, 루테튬 및 코발트 중에서 선택된 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 그래핀의 제조방법.

**청구항 13**

제1항에 있어서,

단계 (b)의 열처리가 300 내지 800℃에서 수행되는 것을 특징으로 하는 그래핀의 제조방법.

**청구항 14**

제13항에 있어서,

상기 열처리가  $1 \times 10^{-3}$  내지 1 Torr의 기압 조건에서 수행되는 것을 특징으로 하는 그래핀의 제조방법.

**청구항 15**

제13항에 있어서,

상기 열처리가 30분 내지 3시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 그래핀의 제조방법.

**청구항 16**

제1항의 제조방법을 포함하는 전자소자의 제조방법.

**청구항 17**

제16항에 있어서,

상기 전자소자가 전계효과 트랜지스터, 전극, 터치패널, 전기 발광 디스플레이, 백라이트, 전파 식별(RFID) 태

그, 태양전지모듈, 전자 종이, 평면 디스플레이용 TFT 및 TFT 어레이 중에서 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는 전자소자의 제조방법.

**청구항 18**

제17항에 있어서,

상기 전자소자가 전계효과 트랜지스터인 것을 특징으로 하는 전자소자의 제조방법.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 방향족 유도체 화합물과 지방족 유도체 화합물을 이용한 그래핀의 제조방법 및 그를 포함하는 전자소자의 제조방법에 관한 것으로, 방향족 유도체 화합물 및 지방족 유도체 화합물을 포함하는 유기층을 이용하여 낮은 온도에서 그래핀 성장이 가능하며, 이로 인해 생산효율을 높이고, 생산비용을 절감시킬 수 있는 방향족 유도체 화합물과 지방족 유도체 화합물을 이용한 그래핀의 제조방법 및 그를 포함하는 전자소자의 제조방법에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 흑연(graphite)은 대표적인 층상 구조를 갖는 물질로서, 탄소 원자가 6각형 모양으로 연결된 2차원 판상 구조의 그래핀(graphene)이 적층되어 있다. 그래핀은 탄소 원자 3개가  $SP^2$  혼성 오비탈 결합으로 결합되어 이루어진 단일 평판 시트로, 6각형 벌집모양의 결정격자가 연결되어 있는 형태이다.

[0003] 흑연에 있어서, 각 층을 이루는 그래핀 내의 탄소 원자 간 결합은 공유 결합으로 매우 강하지만, 그래핀과 그래핀 간의 결합은 반데르발스 결합으로서 상기한 공유 결합에 비하여 매우 약하다.

[0004] 그래핀은 흑연의 한 층, 즉 흑연의 (0001)면 단층을 말하는데, 흑연에 있어서 그래핀과 그래핀 간의 결합이 상기한 바와 같이 미약하므로 두께가 약 4Å으로 매우 얇은 이차원 구조를 가지는 그래핀이 존재할 수 있다.

[0005] 이러한 그래핀은 기존의 물질과 다른 매우 유용한 특성이 발견되었다. 가장 주목할 특징으로는 그래핀에서 전자가 이동할 경우 마치 전자의 질량이 제로인 것처럼 흐른다는 것이며, 이는 전자가 진공 중의 빛이 이동하는 속도, 즉 광속으로 흐른다는 것을 의미한다. 또한 이러한 그래핀은 전자와 정공에 대하여 비정상적인 반정수 양자 홀 효과(half-integer quantum hall effect)를 갖는 특징이 있다.

[0006] 탄소원자들이 벌집 구조를 이루고 있는 그래핀은 강도가 강철보다 200배 이상 강하고 전기전도성은 구리보다 100배 이상 우수하고, 열전도도는 다이아몬드의 2배 이상 좋아, 디스플레이나 에너지, 환경, 반도체 분야에서 활용할 '꿈의 신소재'로 각광을 받고 있다.

[0007] 무엇보다도 상기 그래핀과 비슷한 계열인 탄소나노튜브의 경우, 합성 후 정제를 거치는 경우 수율이 매우 낮기 때문에 값싼 재료를 이용하여 합성을 하더라도 최종 제품의 가격은 비싼 반면, 흑연은 매우 싸다는 장점이 있으며, 단일벽 탄소나노튜브의 경우 그 키랄성 및 직경에 따라 금속, 반도체 특성이 달라질 뿐만이 아니라, 동일한 반도체 특성을 가지더라도 밴드갭이 모두 다르다는 특징을 가지므로, 주어진 단일벽 탄소나노튜브로부터 특정 반도체 성질 또는 금속성 성질을 이용하기 위해서는 각 단일벽 탄소나노튜브를 모두 분리해야 될 필요가 있으며, 이는 매우 어렵다고 알려져 있다.

[0008] 반면, 그래핀의 경우, 주어진 두께의 그래핀의 결정 방향성에 따라서 전기적 특성이 변화하므로 사용자가 선택 방향으로의 전기적 특성을 발현시킬 수 있으므로 소자를 쉽게 디자인할 수 있다는 장점이 있다. 이러한 그래핀의 특징은 향후 탄소계 전기 소자 또는 탄소계 전자기 소자 등에 매우 효과적으로 이용될 수 있다.

[0009] 이와 같은 그래핀의 우수한 특성으로 인하여 차세대 실리콘 및 ITO(INDIUM TIN OXIDE) 투명 전극 등을 대체할 물질로 주목을 받고 있다.

[0010] 그래핀을 얻기 위한 방법으로는 기계적 박리법, 화학적 박리법, SiC 결정 열분해법, 박리-재삼입-팽창법, 화학 증기 증착법 및 에피택시 합성법 등이 있다.

[0011] 기계적 박리법은 스카치 테이프의 접착력을 이용한 것으로서, 흑연 시료에 셀로판 테이프를 붙인 다음 셀로판 테이프를 떼어내면 셀로판 테이프 표면에 흑연으로부터 떨어져 나온 그래핀이 붙어 있어 이를 수집하는 방식이

다. 그러나, 이러한 기계적 박리법의 경우, 떨어져 나온 그래핀은 그 모양이 종이가 찢어진 형상으로 일정하지 않고, 그 크기가 마이크로 미터 수준에 불과하여 대면적의 그래핀을 얻는 것이 불가능하고, 최종 수율이 극히 낮아서 많은 시료가 필요한 연구에 적합하지 못하다는 문제가 있다.

- [0012] 화학적 박리법은 흑연을 산화시키고 초음파 등을 통해 파쇄하여 수용액 상에 분산된 산화 그래핀을 만든 후 이드라진 등의 환원제를 이용하여 다시 그래핀으로 환원시키는 방법이다. 하지만, 산화된 그래핀이 완전히 환원되지 못하고 약 70% 정도만 환원되기 때문에, 그래핀에 많은 결함이 남게 되어 그래핀 고유의 우수한 물리적 및 전기적 특성이 떨어지는 문제가 있다.
- [0013] SiC 결정 열분해법은 SiC 단결정을 가열하게 되면, 표면의 SiC가 분해되어 Si는 제거되고 남아 있는 카본(C)에 의해 그래핀이 생성되는 원리를 이용한 방법이다. 그러나, 이와 같은 열분해 방법의 경우, 출발 물질로 사용하는 SiC 단결정이 매우 고가이며, 그래핀을 대면적으로 얻기가 매우 어렵다는 문제가 있다.
- [0014] 박리-재삽입-팽창법은 흑연에 발연 황산을 삽입시킨 후 매우 높은 온도의 로(furnace)에 넣으면, 황산이 팽창하면서 그 가스에 의해 흑연이 팽창되고 이를 TBA와 같은 계면활성제에 분산시켜 그래핀을 제조하는 방법이다. 이러한 박리-재삽입-팽창법도 실제 그래핀 수율이 매우 낮으며 사용된 계면활성제로 인해 층간 접촉 저항이 커서 만족할 만한 전기적 특성을 내지 못하고 있다.
- [0015] 에피텍시 합성법은 고온에서 결정에 흡착되어 있거나 포함되어 있던 탄소가 기판 표면의 결을 따라 그래핀으로 성장되는 원리를 이용한 방법이다. 이 방법으로 제조된 그래핀은 기계적 박리법과 화학 증기 증착법에 의하여 성장한 그래핀 보다 상대적으로 전기 특성이 좋지 못할 뿐 아니라 기판이 매우 비싸고 소자를 제작하기 매우 어렵다는 단점이 있다.
- [0016] 화학 증기 증착법은 고온에서 탄소와 카바이드 합금을 잘 형성하거나 탄소를 잘 흡착하는 전이 금속을 촉매층으로 이용하여 그래핀을 합성하는 방법이다. 이 방법은 공정이 까다롭고 중금속 촉매를 사용하고 있으며 대량 생산에는 많은 제한이 따르고 있다.
- [0017] 미국 공개특허 제2010-0047154호에는 그래핀 리본을 대량으로 제조하는 방법으로서, 흑연을 잘게 자른 후, 잘게 잘려진 흑연에 물을 침투시키고, 물이 침투된 흑연을 열려서 팽창시킨 후 그래핀을 제조하는 방법이 개시되어 있으나 제조시 초음파 처리 공정과 친수성 처리 공정이 필요하고, 그래핀 시트가 아니라, 리본 형태의 그래핀 조각을 얻을 수 있다는 한계가 있다.
- [0018] 또한, 공정비용을 절감하고 공정과정을 간소화하기 위하여 방향족 유도체 화합물을 포함하는 유기층을 촉매층 상에 형성하고 저온에서 열처리하여 그래핀을 제조하는 방법이 개발되었다. 그러나, 이와 같은 그래핀의 제조방법은 제조된 그래핀에 결함이 발생하여, 이를 전계효과 트랜지스터 등의 전자소자에 적용하는 경우 소자의 특성이 저하되는 문제점이 있었다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

- [0019] 본 발명의 목적은 상기 문제점을 해결하기 위한 것으로 방향족 유도체 화합물 및 지방족 유도체 화합물을 포함하는 유기층을 이용하여 낮은 온도에서 그래핀 성장이 가능하며, 이로 인해 생산효율을 높이고, 생산비용을 절감시킬 수 있으며, 결함이 현저히 감소한 그래핀의 제조방법을 제공하는 데 있다.
- [0020] 또한, 이와 같은 그래핀을 적용하여 소자특성이 매우 향상된 전계효과 트랜지스터 등의 전자소자를 제공하는 데 있다.

**과제의 해결 수단**

- [0021] 본 발명의 일 측면에 따르면,
- [0022] (a) 금속 촉매 상에 유기층을 형성하는 단계; 및 (b) 상기 유기층이 형성된 금속 촉매를 열처리하여 상기 금속 촉매 상에 그래핀을 형성하는 단계;를 포함하고, 상기 유기층은 방향족 유도체 화합물 및 지방족 유도체 화합물을 포함하는 그래핀의 제조방법이 제공된다.
- [0023] 상기 지방족 유도체 화합물이 치환 또는 비치환된 C4 내지 C20 지방족 화합물이고, 상기 치환에 해당하는 치환기는 인산기, 할로젠기, 설펜기, 아민기, 카르복시기, 수산기 및 실릴기 중에서 선택된 1종 이상일 수 있다.

- [0024] 상기 방향족 유도체 화합물이 치환 또는 비치환된 C6 내지 C20 방향족 화합물이고, 상기 치환에 해당하는 치환기는 C6 내지 C20 아틸기, 또는 C1 내지 C20 알킬기일 수 있다.
- [0025] 상기 지방족 유도체 화합물이 1-옥틸포스포닉산(1-octylphosphonic acid), 헥실포스포닉산(hexylphosphonic acid), 옥타데실포스포닉산(octadecylphosphonic acid), 헥사데실아민(hexadecylamine), 옥틸아민(octylamine), 헥실아민(hexylamine), 옥탄설폰산(octansulfonic acid), 헥산설폰산(hexanesulfonic acid), 1-부틸포스포닉산, 1-테트라부틸포스포닉산 및 트리에틸실릴아세틸렌 중에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [0026] 상기 방향족 유도체 화합물이 1,2,3,4-테트라페닐나프탈렌(1,2,3,4-tetraphenylanthracene), 안트라센(anthracene), 페난트렌(phenanthrene), 2,3-벤조안트라센(2,3-benzanthracene), 크리센(chrysene), 피렌(pyrene), 벤조피렌(benzopyrene), 코로넨(coronene), 코라눌렌(corannulene), 나프타센(naphthacene), 나프탈렌 및 펜타센 중에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [0027] 상기 지방족 유도체 화합물의 함량이 상기 유기층 전체 중량의 1 내지 30 wt%일 수 있다.
- [0028] 상기 지방족 유도체 화합물 및 상기 방향족 유도체 화합물이 30℃ 이하에서 고체일 수 있다.
- [0029] 상기 유기층이 상기 금속 촉매 상에 상기 방향족 유도체 화합물 및 상기 지방족 유도체 화합물을 포함하는 용액을 코팅하여 형성될 수 있다.
- [0030] 상기 용액의 용매가 상기 방향족 유도체 화합물 및 상기 지방족 유도체 화합물을 동시에 용해시킬 수 있는 공용매(cosolvent)일 수 있다.
- [0031] 상기 공용매가 클로로포름, 아세토니트릴, 사염화탄소, 메틸렌클로라이드, 테트라하이드로푸란, 디에톡시에탄올, 에틸아세테이트, 메틸에틸케톤, 벤젠, 톨루엔, 메탄올, 에탄올, 프로판올 및 디클로로메탄 중에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [0032] 상기 코팅이 스핀 코팅(spin coating), 잉크젯 프린팅(inkjet coating), 딥 코팅(dip coating), 드롭 캐스팅(drop casting) 및 바 코팅(bar coating) 중에서 선택된 1종 이상으로 수행될 수 있다.
- [0033] 상기 금속 촉매가 니켈, 철, 구리, 백금, 팔라듐, 루테튬 및 코발트 중에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [0034] 단계 (b)의 열처리가 300 내지 800℃에서 수행될 수 있다.
- [0035] 상기 열처리가  $1 \times 10^{-3}$  내지 1 Torr의 기압 조건에서 수행될 수 있다.
- [0036] 상기 열처리가 30분 내지 3시간 동안 수행될 수 있다.
- [0037] 본 발명의 다른 또 하나의 측면에 따르면,
- [0038] 상기 그래핀의 제조방법을 포함하는 전자소자의 제조방법이 제공된다.
- [0039] 상기 전자소자는 전계효과 트랜지스터, 전극, 터치패널, 전기 발광 디스플레이, 백라이트, 전파 식별(RFID) 태그, 태양전지모듈, 전자 종이, 평면 디스플레이용 TFT 및 TFT 어레이 중에서 선택된 어느 하나일 수 있다.
- [0040] 상기 전자소자는 전계효과 트랜지스터일 수 있다.

**발명의 효과**

- [0041] 본 발명의 그래핀의 제조방법은 방향족 유도에 화합물 및 지방족 유도체 화합물을 포함하는 유기층을 형성하여 낮은 온도에서 그래핀 성장이 가능하며, 이로 인해 생산효율을 높이고, 생산비용을 절감시킬 수 있는 효과가 있다.
- [0042] 또한, 그래핀의 결함을 현저히 감소시켜 전계 효과 이동도가 뛰어난 우수한 품질의 그래핀을 제조할 수 있는 효과가 있다.
- [0043] 또한, 전계효과 트랜지스터, 전극, 터치패널, 전기 발광 디스플레이, 백라이트, 전파 식별(RFID) 태그, 태양전지모듈, 전자 종이, 평면 디스플레이용 TFT 및 TFT 어레이 등 다양한 전자소자에 응용하여 소자 특성을 향상시킬 수 있는 효과가 있다.

**도면의 간단한 설명**

- [0044] 도 1은 본 발명의 그래핀 제조방법의 흐름도이다.
- 도 2는 고체 유기층을 이용하여 형성된 그래핀의 예들이다.
- 도 3은 본 발명의 제조방법으로 제조한 그래핀과 종래의 제조방법으로 제조한 그래핀의 라만 스펙트럼 측정 결과와 결합 빈도를 계산한 결과이다.
- 도 4는 실시예 5, 비교예 1 및 비교예 3에 따라 제조된 그래핀의 HRTEM 사진이다.
- 도 5는 실시예 5, 실시예 6, 비교예 1 및 비교예 2에 따라 제조된 그래핀의 p-GCMS 측정 결과이다.
- 도 6은 실시예 11 및 비교예 4에 따라 제조된 전계효과 트랜지스터의 캐리어 이동도를 측정된 결과이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0045] 이하, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예를 상세히 설명하도록 한다.
- [0046] 그러나, 이하의 설명은 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명을 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략한다.
- [0047] 본원에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 출원에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [0048] 상기 "치환된"이란 적어도 하나의 수소원자가 중수소, C1 내지 C30 알킬기, C3 내지 C30 시클로알킬기, C2 내지 C30 헤테로시클로알킬기, C1 내지 C30 할로젠화알킬기, C6 내지 C30 아릴기, C1 내지 C30 헤테로아릴기, C1 내지 C30 알콕시기, C2 내지 C30 알케닐기, C2 내지 C30 알킬닐기, C6 내지 C30 아릴옥시기, 실릴옥시기(-OSiH<sub>3</sub>), -OSiR<sub>1</sub>H<sub>2</sub>(R<sub>1</sub>은 C1 내지 C30 알킬기 또는 C6 내지 C30 아릴기), -OSiR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>H(R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 각각 독립적으로 C1 내지 C30 알킬기 또는 C6 내지 C30 아릴기), -OSiR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>R<sub>3</sub>, (R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, 및 R<sub>3</sub>는 각각 독립적으로 C1 내지 C30 알킬기 또는 C6 내지 C30 아릴기), C1 내지 C30 아실기, C2 내지 C30 아실옥시기, C2 내지 C30 헤테로아릴옥시기, C1 내지 C30 술폰닐기, C1 내지 C30 알킬티올기, C6 내지 C30 아릴티올기, C1 내지 C30 헤테로시클로티올기, C1 내지 C30 인산아마이드기, 실릴기(-SiH<sub>3</sub>, -SiR<sub>1</sub>H<sub>2</sub>, -SiR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>H, 및 -SiR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>R<sub>3</sub> 중 어느 하나, 여기서 R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, 및 R<sub>3</sub>는 각각 독립적으로 C1 내지 C30 알킬기 또는 C6 내지 C30 아릴기), 아민기(-NRR', 여기서 R 및 R'은 각각 독립적으로, 수소 원자, C1 내지 C30 알킬기, 및 C6 내지 C30 아릴기로 이루어진 군에서 선택되는 치환기임), 카르복실기, 할로젠기, 시아노기, 니트로기, 아조기, 및 하이드록시기로 이루어진 군에서 선택되는 치환기로 치환된 것을 의미한다.
- [0049] 또한, 상기 "치환 또는 비치환된 C1 내지 C200 알킬기" 또는 "치환 또는 비치환된 C6 내지 C200 아릴기" 등에서의 상기 알킬기 또는 아릴기의 탄소수 범위는 상기 치환기가 치환된 부분을 고려하지 않고 비치환된 것으로 보았을 때의 알킬 부분 또는 아릴 부분을 구성하는 전체 탄소수를 의미하는 것이다. 예컨대, 파라 위치에 부틸기가 치환된 페닐기는 탄소수 4의 부틸기로 치환된 탄소수 6의 아릴기에 해당하는 것을 의미한다.
- [0050] 본 명세서에서 "이들의 조합"이란 별도의 정의가 없는 한, 둘 이상의 치환기가 연결기로 결합되어 있거나, 둘 이상의 치환기가 축합하여 결합되어 있는 것을 의미한다.
- [0051] 본 명세서에서 "수소"란 별도의 정의가 없는 한, 일중수소, 이중수소, 또는 삼중수소를 의미한다.
- [0052] 본 명세서에서 "알킬(alkyl)기"란 별도의 정의가 없는 한, 지방족 탄화수소기를 의미한다.
- [0053] 알킬기는 어떠한 이중결합이나 삼중결합을 포함하고 있지 않은 "포화 알킬(saturated alkyl)기"일 수 있다.
- [0054] 알킬기는 적어도 하나의 이중결합 또는 삼중결합을 포함하고 있는 "불포화 알킬(unsaturated alkyl)기"일 수도 있다.
- [0055] "알케닐렌(alkenylene)기"는 적어도 두 개의 탄소원자가 적어도 하나의 탄소-탄소 이중 결합으로 이루어진 작용



기를 의미하며, "알키닐렌(alkynylene)기" 는 적어도 두 개의 탄소원자가 적어도 하나의 탄소-탄소 삼중 결합으로 이루어진 작용기를 의미한다. 포화이든 불포화이든 간에 알킬기는 분지형, 직쇄형 또는 환형일 수 있다.

- [0056] 알킬기는 C1 내지 C200 알킬기일 수 있다. 보다 구체적으로 알킬기는 C1 내지 C200 알킬기, C1 내지 C100 알킬기, C1 내지 C50 알킬기, C1 내지 C30 알킬기, C1 내지 C20 알킬기, C1 내지 C10 알킬기 또는 C1 내지 C6 알킬기일 수도 있다.
- [0057] 예를 들어, C1 내지 C4 알킬기는 알킬쇄에 1 내지 4 개의 탄소원자, 즉, 알킬쇄는 메틸, 에틸, 프로필, 이소-프로필, n-부틸, 이소-부틸, sec-부틸 및 t-부틸로 이루어진 군에서 선택됨을 나타낸다.
- [0058] 구체적인 예를 들어 상기 알킬기는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, 이소부틸기, t-부틸기, 펜틸기, 헥실기, 에테닐기, 프로페닐기, 부테닐기, 시클로프로필기, 시클로부틸기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기 등을 의미한다.
- [0059] "아민기"는 아미노기, 아릴아민기, 알킬아민기, 아릴알킬아민기, 또는 알킬아릴아민기를 포함하고, -NRR'로 표현될 수 있고, 여기에서 R 및 R'은 각각 독립적으로, 수소 원자, C1 내지 C30 알킬기, 및 C6 내지 C30 아릴기로 이루어진 군에서 선택되는 치환기이다.
- [0060] "시클로알킬(cycloalkyl)기"는 모노시클릭 또는 융합고리 폴리시클릭(즉, 탄소원자들의 인접한 쌍들을 나뉘 가지는 고리) 작용기를 포함한다.
- [0061] "헤테로시클로알킬(heterocycloalkyl)기"는 시클로알킬기 내에 N, O, S 및 P로 이루어진 군에서 선택되는 헤테로원자를 1 내지 4개 함유하고, 나머지는 탄소인 것을 의미한다. 상기 헤테로시클로알킬기가 융합된 고리(fused ring)인 경우, 융합된 고리 중 적어도 하나의 고리가 상기 헤테로 원자를 1 내지 4개 포함할 수 있다.
- [0062] "방향족(aromatic)기"는 고리 형태인 작용기의 모든 원소가 p-오비탈을 가지고 있으며, 이들 p-오비탈이 공액(conjugation)을 형성하고 있는 작용기를 의미한다. 구체적인 예로 아릴기와 헤테로아릴기가 있다.
- [0063] "아릴(aryl)기"는 모노시클릭 또는 융합 고리 폴리시클릭(즉, 탄소원자들의 인접한 쌍들을 나뉘 가지는 고리) 작용기를 포함한다.
- [0064] "헤테로아릴(heteroaryl)기"는 아릴기 내에 N, O, S 및 P로 이루어진 군에서 선택되는 헤테로원자를 1 내지 4개 함유하고, 나머지는 탄소인 것을 의미한다. 상기 헤테로아릴기가 융합된 고리(fused ring)인 경우, 융합된 고리 중 적어도 하나의 고리가 상기 헤테로 원자를 1 내지 4개 포함할 수 있다.
- [0065] 아릴기 및 헤테로아릴기에서 고리의 원자수는 탄소수 및 비탄소원자수의 합이다.
- [0066] "알킬아릴기" 또는 "아릴알킬기"와 같이 조합하여 사용할 때, 상기에 든 각각의 알킬 및 아릴의 용어는 상기 나타낸 의미와 내용을 가진다.
- [0067] "아릴알킬기"이란 용어는 벤질과 같은 아릴 치환된 알킬 라디칼을 의미하며 알킬기에 포함된다.
- [0068] "알킬아릴기"이란 용어는 알킬 치환된 아릴 라디칼을 의미하며 아릴기에 포함된다.
- [0070] 도 1은 본 발명의 그래핀 제조방법의 흐름도이다.
- [0071] 이하, 도 1을 참조하여 본 발명의 그래핀의 제조방법에 대하여 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명이 제한되지는 않으며 본 발명은 후술할 청구범위의 범주에 의해 정의될 뿐이다.
- [0072] 먼저, 금속 촉매 상에 유기층을 형성한다(단계 a).
- [0073] 상기 금속 촉매는 그래핀층을 성장시키는 역할을 수행하며, 니켈, 철, 구리, 백금, 팔라듐, 루테튬, 코발트 등을 적용할 수 있다. 이외에도 그래핀의 성장을 유도할 수 있는 금속은 모두 적용할 수 있다.
- [0074] 상기 금속 촉매는 스퍼터링, 열증착, 전자선 증착 등을 이용하여 형성될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0075] 상기 금속 촉매는 10 내지 1000nm 두께로 형성될 수 있고, 바람직하게는 100 내지 600nm, 더욱 바람직하게는 300 내지 500nm 두께로 형성될 수 있다

- [0076] 상기 유기층은 방향족 유도체 화합물 및 지방족 유도체 화합물을 포함한다.
- [0077] 상기 지방족 유도체 화합물은 치환 또는 비치환된 C4 내지 C200 지방족 화합물일 수 있고, 상기 치환에 해당하는 치환기는 인산기, 할로젠기, 설펜기, 아민기, 수산기, 실릴기 등이 가능하다.
- [0078] 상기 지방족 유도체 화합물의 탄소수 범위는 비치환된 경우, 바람직하게는 C100 내지 C200, 더욱 바람직하게는 C150 내지 C200일 수 있다.
- [0079] 치환된 경우에는, 상기 지방족 유도체 화합물의 탄소수 범위는 바람직하게는 C4 내지 C100, 더욱 바람직하게는 C4 내지 C50, 더욱 더 바람직하게는 C4 내지 C20일 수 있다.
- [0080] 상기 지방족 유도체 화합물은 고체상인 것이 저온 그래핀 성장에 유리하므로, 치환기를 갖는 것이 바람직할 수 있다.
- [0081] 상기 지방족 유도체 화합물은 바람직하게는 1-옥틸포스포닉산, 헥실포스포닉산, 옥타데실포스포닉산, 헥사데실아민, 옥틸아민, 헥실아민, 옥탄설펜산, 헥산설펜산, 1-부틸포스포닉산, 1-테트라부틸포스포닉산, 트리에틸실릴아세틸렌 등이 가능하고, 더욱 바람직하게는 1-옥틸포스포닉산일 수 있다.
- [0082] 상기 방향족 유도체 화합물은 치환 또는 비치환된 C6 내지 C200 방향족 화합물일 수 있고, 상기 치환에 해당하는 치환기는 C6 내지 C200 아릴기 또는 C1 내지 C200 알킬기일 수 있다.
- [0083] 상기 방향족 유도체 화합물의 탄소수 범위는 비치환된 경우, 바람직하게는 C100 내지 C200, 더욱 바람직하게는 C150 내지 C200일 수 있다.
- [0084] 치환된 경우에는, 상기 방향족 유도체 화합물의 탄소수 범위는 바람직하게는 C6 내지 C100, 더욱 바람직하게는 C6 내지 C50, 더욱 더 바람직하게는 C6 내지 C30일 수 있다.
- [0085] 상기 방향족 유도체 화합물의 치환기는 바람직하게는 C6 내지 C100 아릴기 또는 C1 내지 C100 알킬기, 더욱 바람직하게는 C6 내지 C50 아릴기 또는 C1 내지 C50 알킬기, 더욱 더 바람직하게는 C6 내지 C30 아릴기 또는 C1 내지 C30 알킬기 일 수 있다.
- [0086] 상기 방향족 유도체 화합물 또한 고체상인 것이 바람직하다.
- [0087] 상기 방향족 유도체 화합물은 1,2,3,4-테트라페닐나프탈렌(1,2,3,4-tetraphenyl-naphthalene), 안트라센, 페난트렌, 2,3-벤조안트라센, 크리센, 피렌, 벤조피렌, 코로넨, 코라놀렌, 나프타센, 나프탈렌, 펜타센 등이 가능하고, 바람직하게는 1,2,3,4-테트라페닐나프탈렌일 수 있다.
- [0088] 상기 지방족 유도체 화합물의 함량은 상기 유기층 전체 중량의 1 내지 30 wt%일 수 있고, 바람직하게는 1 내지 28 wt%, 더욱 바람직하게는 1 내지 25 wt%일 수 있다.
- [0089] 상기 지방족 유도체 화합물 및 방향족 유도체 화합물은 30℃ 이하 에서 고체인 것이 바람직하며, 저온 그래핀 성장에 유리할 수 있다.
- [0090] 상기 유기층은 상기 금속 촉매 상에 상기 방향족 유도체 화합물 및 상기 지방족 유도체 화합물을 포함하는 용액을 코팅하여 형성될 수 있다.
- [0091] 상기 용액의 용매는 상기 방향족 유도체 화합물 및 상기 지방족 유도체 화합물을 동시에 용해시킬 수 있는 공용매이며, 클로로포름, 아세토니트릴, 사염화탄소, 메틸렌클로라이드, 테트라하이드로푸란, 디에톡시에탄올, 에틸아세테이트, 메틸에틸케톤, 벤젠, 톨루엔, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 디클로로메탄 등이 가능하고, 바람직하게는 클로로포름일 수 있다.
- [0092] 상기 코팅은 스핀 코팅(spin coating), 잉크젯 프린팅(inkjet coating), 딥 코팅(dip coating), 드롭 캐스팅(drop casting), 바 코팅(bar coating) 등으로 수행될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0093] 마지막으로, 상기 유기층이 형성된 금속 촉매를 열처리하여 상기 금속 촉매 상에 그래핀을 형성한다(단계 b).
- [0094] 단계 b의 열처리는 300 내지 800℃에서 수행될 수 있으며, 바람직하게는 350내지 650℃, 더욱 바람직하게는 380 내지 620℃에서 수행될 수 있다.
- [0095] 또한, 상기 열처리는  $1 \times 10^{-3}$  내지 1 Torr의 기압 조건에서 수행될 수 있으며, 바람직하게는  $0.5 \times 10^{-1}$  내지 0.5 Torr, 더욱 바람직하게는  $0.8 \times 10^{-1}$  내지 0.3 Torr의 기압 조건에서 수행될 수 있다. 그러나 상기 열처리의 기압

조건에서 이 이에 한정되는 것은 아니다.

- [0096] 상기 열처리는 30분 내지 3시간 동안 수행될 수 있고, 바람직하게는 45분 내지 2시간 30분, 더욱 바람직하게는 1시간 내지 2시간 동안 수행될 수 있다. 그러나, 본 발명의 열처리 시간이 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 열처리 시간은 상기 열처리 온도 또는 열처리의 기압 조건에 따라 달라질 수 있다.
- [0097] 상술한 바와 같이, 상기 방향족 유도체 화합물 및 지방족 유도체 화합물을 포함하는 유기층을 금속 촉매 상에 형성하여 그래핀을 제조하면 결함(defect)이 거의 없는 우수한 품질의 그래핀을 제조할 수 있다.
- [0098] 경우에 따라, 단계 b 후에 상기 그래핀 상에 고분자 지지층을 형성할 수 있다(단계 c).
- [0099] 또한, 단계 b 후에 단계 c를 거치지 않고, 단계 b의 결과물에서 금속 촉매를 제거하여 그래핀을 수득할 수 있다(단계 d).
- [0100] 단계 c를 거쳐 고분자 지지층을 형성한 경우에는 단계 c의 결과물에서 금속 촉매를 제거하여 고분자 지지층이 형성된 그래핀을 수득할 수도 있다(단계 e).
- [0101] 상기 단계들에 따라 제조된 그래핀은 다양한 전자소자에 적용할 수 있으며, 목적하는 기체에 그래핀층을 전사시킴으로써 필요한 전자소자에 적용할 수 있다.
- [0102] 상세하게는, 상기 단계 a 내지 단계 e에 따라 금속 촉매/그래핀/고분자 지지층의 적층 구조체를 형성한 후, 상기 금속 촉매를 제거하여 그래핀/고분자 지지층만을 남길 수 있다.
- [0103] 이때, 상기 고분자 지지체는 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA)를 포함한 아크릴레이트 계열의 고분자 물질과 다양한 상용 고분자 물질과 실리콘 고분자 등을 적용할 수 있다. 상기 그래핀/고분자 지지층을 이용하여 그래핀을 목적하는 기체에 전사시킨 후에는 상기 고분자 지지층을 제거할 수 있으며, 여기서, 상기 고분자 지지층의 제거에 사용하는 용매는 클로로포름, 톨루엔, 아세톤 등의 유기 용매 또는 가능한 무기 용매를 사용할 수 있다.
- [0104] 상술한 바와 같이 목적하는 기체에 전사된 그래핀 시트는 연성(flexible) 전자 소자, 투명한 전자 소자 등에 적용할 수 있으며, 상세하게는 전계효과 트랜지스터, 터치패널, 전기 발광 디스플레이, 백라이트, 전파 식별(RFID) 태그, 태양전지모듈, 전자 종이, 평면 디스플레이용 TFT, TFT 어레이 등에 널리 응용될 수 있다.
- [0106] 도 2는 지방족 유도체 화합물 및 방향족 유도체 화합물을 포함하는 유기층을 금속 촉매 상에 형성하여 제조된 그래핀의 개략도이다.
- [0107] 이하, 도 2를 참조하여 그래핀의 제조시 결함이 생기는 이유에 대해 설명하도록 한다.
- [0108] 도 2의 (a) 및 (b)는 방향족 유도체 화합물만을 이용하여 제조된 그래핀이다. 방향족 유도체 화합물만 이용하여 그래핀을 제조하게 되는 경우, 방향족 유도체 화합물의 배열 방향이 일정하지 않아 결함이 생길 수 있다(도 2의 a). 또한 방향족 유도체 화합물 고유의 분자 구조에 의해서도 결함이 생길 수 있다(도 2의 b).
- [0109] 이에 반하여, 지방족 유도체 화합물을 방향족 유도체 화합물과 함께 이용하여 제조하는 경우(도 2의 c), 결함 위치에 작은 탄소 조각(fragment)이 위치하게 된다. 따라서, 지방족 유도체 화합물과 방향족 유도체 화합물을 함께 포함하는 유기층을 형성하여 그래핀을 제조하는 경우 결함이 거의 없는 우수한 품질의 단층 그래핀을 제조할 수 있다.
- [0111] [실시예]
- [0112] 이하, 본 발명의 바람직한 실시예를 들어 설명하도록 한다. 그러나 이는 예시를 위한 것으로서 이에 의하여 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.
- [0114] 실시예 1: 그래핀의 제조
- [0115] 1-옥틸포스포닉산(OPA) 2.04 mg 및 1,2,3,4-테트라페닐나프탈렌(TPN) 100 mg을 용매인 클로로포름 10 ml에 용해시켜 1-옥틸포스포닉산과 1,2,3,4-테트라페닐나프탈렌의 중량비가 2:98(OPA 2wt%)인 혼합용액을 제조하였다. 상기 혼합용액을 구리 기판 상에 2,000 rpm으로 스핀코팅 하여 유기층이 형성된 구리 기판을 제조하였다. 상기

유기층이 형성된 구리 기판을  $1.5 \times 10^{-1}$  Torr 조건인 석영관(quartz tube)에 넣었다. 상기 유기층이 형성된 구리 기판의 표면을 1시간 30분 동안 400℃로 열처리하여 그래핀을 제조하였다.

[0117] 실시예 2: 그래핀의 제조

[0118] 유기층이 형성된 구리 기판의 표면을 400℃에서 열처리하는 대신에 600℃에서 열처리한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 그래핀을 제조하였다.

[0120] 실시예 3: 그래핀의 제조

[0121] 1-옥틸포스포닉산과 1,2,3,4-테트라페닐나프탈렌의 중량비가 2:98(OPA 2wt%)인 혼합용액 대신에 1-옥틸포스포닉산과 1,2,3,4-테트라페닐나프탈렌의 중량비가 4.8:95.2(OPA 4.8wt%)인 혼합용액을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 그래핀을 제조하였다.

[0123] 실시예 4: 그래핀의 제조

[0124] 1-옥틸포스포닉산과 1,2,3,4-테트라페닐나프탈렌의 중량비가 2:98(OPA 2wt%)인 혼합용액 대신에 1-옥틸포스포닉산과 1,2,3,4-테트라페닐나프탈렌의 중량비가 4.8:95.2(OPA 4.8wt%)인 혼합용액을 사용하고, 유기층이 형성된 구리 기판의 표면을 400℃에서 열처리하는 대신에 600℃에서 열처리한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 그래핀을 제조하였다.

[0126] 실시예 5: 그래핀의 제조

[0127] 1-옥틸포스포닉산과 1,2,3,4-테트라페닐나프탈렌의 중량비가 2:98(OPA 2wt%)인 혼합용액 대신에 1-옥틸포스포닉산과 1,2,3,4-테트라페닐나프탈렌의 중량비가 9.1:90.9(OPA 9.1wt%)인 혼합용액을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 그래핀을 제조하였다.

[0129] 실시예 6: 그래핀의 제조

[0130] 1-옥틸포스포닉산과 1,2,3,4-테트라페닐나프탈렌의 중량비가 2:98(OPA 2wt%)인 혼합용액 대신에 1-옥틸포스포닉산과 1,2,3,4-테트라페닐나프탈렌의 중량비가 9.1:90.9(OPA 9.1wt%)인 혼합용액을 사용하고, 유기층이 형성된 구리 기판의 표면을 400℃에서 열처리하는 대신에 600℃에서 열처리한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 그래핀을 제조하였다.

[0132] 실시예 7: 그래핀의 제조

[0133] 1-옥틸포스포닉산과 1,2,3,4-테트라페닐나프탈렌의 중량비가 2:98(OPA 2wt%)인 혼합용액 대신에 1-옥틸포스포닉산과 1,2,3,4-테트라페닐나프탈렌의 중량비가 16.6:83.4(OPA 16.6wt%)인 혼합용액을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 그래핀을 제조하였다.

[0135] 실시예 8: 그래핀의 제조

[0136] 1-옥틸포스포닉산과 1,2,3,4-테트라페닐나프탈렌의 중량비가 2:98(OPA 2wt%)인 혼합용액 대신에 1-옥틸포스포닉산과 1,2,3,4-테트라페닐나프탈렌의 중량비가 16.6:83.4(OPA 16.6wt%)인 혼합용액을 사용하고, 유기층이 형성된 구리 기판의 표면을 400℃에서 열처리하는 대신에 600℃에서 열처리한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 그래핀을 제조하였다.

- [0138] 실시예 9: 그래핀의 제조
- [0139] 1-옥틸포스포닉산과 1,2,3,4-테트라페닐나프탈렌의 중량비가 2:98(OPA 2wt%)인 혼합용액 대신에 1-옥틸포스포닉산과 1,2,3,4-테트라페닐나프탈렌의 중량비가 23:77(OPA 23wt%)인 혼합용액을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 그래핀을 제조하였다.
- [0141] 실시예 10: 그래핀의 제조
- [0142] 1-옥틸포스포닉산과 1,2,3,4-테트라페닐나프탈렌의 중량비가 2:98(OPA 2wt%)인 혼합용액 대신에 1-옥틸포스포닉산과 1,2,3,4-테트라페닐나프탈렌의 중량비가 23:77(OPA 23wt%)인 혼합용액을 사용하고, 유기층이 형성된 구리 기관의 표면을 400℃에서 열처리하는 대신에 600℃에서 열처리한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 그래핀을 제조하였다.
- [0144] 비교예 1: 그래핀의 제조
- [0145] 혼합용액 대신에 1,2,3,4-테트라페닐나프탈렌 100 mg이 클로로포름 10 ml에 용해된 1,2,3,4-테트라페닐나프탈렌 용액을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 그래핀을 제조하였다.
- [0147] 비교예 2: 그래핀의 제조
- [0148] 혼합용액 대신에 1,2,3,4-테트라페닐나프탈렌 100 mg이 클로로포름 10 ml에 용해된 1,2,3,4-테트라페닐나프탈렌 용액을 사용하고, 유기층이 형성된 구리 기관의 표면을 400℃에서 열처리하는 대신에 600℃에서 열처리한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 그래핀을 제조하였다.
- [0150] 비교예 3: 그래핀의 제조
- [0151] 혼합용액 대신에 1-옥틸포스포닉산 100 mg이 클로로포름 10 ml에 용해된 1-옥틸포스포닉산 용액을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 그래핀을 제조하였다.
- [0153] 실시예 1 내지 10, 및 비교예 1 내지 3에 따라 제조된 그래핀의 제조조건을 하기 표 1에 정리하였다. 1-옥틸포스포닉산 또는 1,2,3,4-테트라페닐나프탈렌의 함량은 유기층(1-옥틸포스포닉산 및 1,2,3,4-테트라페닐나프탈렌) 전체 중량 기준으로, 혼합용액 중 함량과는 관련이 없다.

**표 1**

[0155]

구분	1-옥틸포스포닉산의 함량(wt%)	1,2,3,4-테트라페닐나프탈렌의 함량(wt%)	열처리 온도(℃)
실시예 1	2	98	400
실시예 2	2	98	600
실시예 3	4.8	95.2	400
실시예 4	4.8	95.2	600
실시예 5	9.1	90.9	400
실시예 6	9.1	90.9	600
실시예 7	16.6	83.4	400
실시예 8	16.6	83.4	600
실시예 9	23	77	400
실시예 10	23	77	600
비교예 1	0	100	400
비교예 2	0	100	600
비교예 3	100	0	400

[0157] 소자 실시예: 전계효과 트랜지스터의 제조

[0158] 실시예 5에 따라 제조된 그래핀 상에 고분자층을 지지층으로 코팅하고, 과황산암모늄(Ammonium Persulfate) 수용액에 띄워 구리를 녹여 고분자층/그래핀 적층체를 제조하였다. 다음으로, SiO<sub>2</sub>가 300nm 두께로 열적으로 성장되어 있는 고농도로 도핑된 Si 기판 상에 상기 고분자층/그래핀 적층체를 전사하고, 상기 고분자층은 250℃에서 열처리하여 제거하였다. 상기 그래핀/Si 기판 상에 Au 전극을 패터닝된 마스크를 통해 열적인 증착 방법으로 그래핀 상에 형성하여 전계효과 트랜지스터 소자를 제조하였다.

[0160] 소자 비교예: 전계효과 트랜지스터의 제조

[0161] 실시예 5에 따라 제조된 그래핀 대신에 비교예 1에 따라 제조된 그래핀을 사용한 것을 제외하고는 소자 실시예와 동일한 방법으로 전계효과 트랜지스터를 제조하였다.

[0163] [시험예]

[0165] 시험예 1: 지방족 유도체 화합물이 그래핀의 품질에 미치는 영향

[0166] 도 3은 본 발명의 제조방법으로 제조한 그래핀과 종래의 제조방법으로 제조한 그래핀의 라만 스펙트럼 측정 결과와 결함 빈도(defect density)를 계산한 결과이다. 도 3의 (a)는 비교예 2에 따라 제조된 그래핀의 라만 스펙트럼 측정 결과이고, 도 3의 (b)는 실시예 6에 따라 제조된 그래핀의 라만 스펙트럼 측정 결과이다. 도 3의 (c)는 실시예 1, 실시예 3, 실시예 5, 실시예 7, 실시예 9 및 비교예 1에 따라 제조된 그래핀을 라만 매핑(mapping)한 결과를 토대로, 사용한 혼합용액의 함량 별로 각각 400℃에서 열처리하여 제조된 그래핀의 강도(intensity)의 평균을 나타낸 것이다. 도 3의 (d)는 실시예 1, 실시예 3, 실시예 5, 실시예 7, 실시예 9 및 비교예 1에 따라 제조된 그래핀을 라만 매핑(mapping)한 결과를 토대로 결함 빈도를 계산한 것이다. 상기 결함 빈도는 하기 식 1에 따라 계산될 수 있다.

[0167] [식 1]

$$n_D(nm^{-2}) = (1.8 \pm 0.5) \times 10^{22} \cdot \lambda_L^{-4} \left\{ \frac{I(D)}{I(G)} \right\}$$

[0168]

[0169] n<sub>D</sub>는 결함 빈도이고, λ<sub>L</sub>은 라만 매핑에 사용된 레이저의 파장(488nm)이고, I(D)는 라만 매핑한 결과 D 피크의 강도이고, I(G)는 G 피크의 강도이다.

[0171] 도 3의 (a) 및 (b)를 참조하면, 비교예 1에 따라 제조된 그래핀은 400℃의 낮은 온도에서 합성되었음에도 G 피크(1580 cm<sup>-1</sup>)와 2D 피크(2700 cm<sup>-1</sup>)가 관찰되어 그래핀이 형성된 것을 알 수 있었다. 그러나, 그래핀의 결함과 직접적으로 관련 있는 D 피크(1350 cm<sup>-1</sup>) 및 D' 피크(1617 cm<sup>-1</sup>) 또한 관찰되었다. 이에 따른 I(D')/I(D)의 값은 4 이상으로, 비교예 1에 따라 제조된 그래핀은, 그래핀은 형성되나 공공형 결함(vacancy-type defect) 또한 생기는 것을 알 수 있었다. 이에 반하여, 실시예 6에 따라 제조된 그래핀은 G 피크와 2D 피크는 나타나나, D 피크가 나타나지 않아 결함이 거의 없는 우수한 품질의 그래핀인 것을 알 수 있었다.

[0172] 도 3의 (c)를 참조하면, 비교예 1 및 비교예 2에 따라 제조된 그래핀(0wt%)의 D 피크의 평균 강도는 가장 높게 나타났고, 실시예 1 및 실시예 2에 따라 제조된 그래핀(2.0wt%)에서 실시예 5 및 실시예 6에 따라 제조된 그래핀(9.1wt%)으로 갈수록 1-옥틸포스포닉산의 함량이 높아져, D 피크의 평균 강도가 낮아지는 것을 확인할 수 있었다. 그러나, 실시예 7 및 실시예 8에 따라 제조된 그래핀(16.6wt%) 또는 실시예 9 및 실시예 10에 따라 제조된 그래핀(23.0wt%)은 실시예 5 및 실시예 6에 따라 제조된 그래핀(9.1wt%)보다 1-옥틸포스포닉산의 함량은 높

지만 D 피크의 평균 강도가 강해져 결함이 많은 것을 알 수 있었다.

[0173] 따라서, 실시예 5 및 실시예 6에 따라 제조된 그래핀(9.1wt%)이 결함이 가장 적고 품질이 우수한 그래핀인 것을 알 수 있었다.

[0174] 도 3의 (d)를 참조하면, 400℃에서 1-옥틸포스포닉산의 함량이 0wt%에서 9.1wt%로 높아질수록, 결함 빈도가  $6.03 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ 에서  $9.52 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ 로 점차 감소하였다. 600℃에서도 마찬가지로 1-옥틸포스포닉산의 함량이 0wt%에서 9.1wt%로 높아질수록, 결함 빈도가  $2.54 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ 에서  $3.81 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ 로 점차 감소하였다.

[0175] 이는 도 3의 (c)의 결과와 일치하는 것으로, 1-옥틸포스포닉산의 함량이 9.1wt%일 때 결함이 가장 적고 그래핀의 품질이 우수한 것을 알 수 있었다.

[0177] 시험예 2: 그래핀의 TEM 사진

[0178] 도 4은 실시예 5, 비교예 1 및 비교예 3에 따라 제조된 그래핀의 HRTEM(high resolution transmission electron microscopy) 사진이다. 도 4의 (a)는 비교예 1에 따라 제조된 그래핀, 도 4의 (b)는 비교예 3에 따라 제조된 그래핀, 도 4의 (c)는 실시예 5에 따라 제조된 그래핀의 HRTEM 사진이다.

[0179] 도 4의 (a)를 참조하면, 비교예 1에 따라 제조된 그래핀은 탄소 원자들의 육각 구조와 고속 푸리에 변환(FFT, Fast Fourier Transformation) 패턴이 나타나므로 단층의 그래핀이 형성된 것을 알 수 있었다. 그러나, 공공형 결함(vacancy-type defect) 또한 여러 곳에서 관찰되었다.

[0180] 도 4의 (b)를 참조하면, 비교예 3에 따라 제조된 그래핀은 비정질(amorphous) 탄소 조각만이 관찰되었다. 따라서, 지방족 유도체 화합물인 1-옥틸포스포닉산만을 탄소 소스로 사용하여 단층의 그래핀을 형성할 수 없다고 판단된다.

[0181] 도 4의 (c)를 참조하면, 실시예 5에 따라 제조된 그래핀은 비교예 1에 따라 제조된 그래핀에 비해 공공형 결함이 거의 없는 것을 알 수 있었다.

[0182] 따라서, 방향족 유도체 화합물인 1,2,3,4-테트라페닐나프탈렌과 지방족 유도체 화합물인 1-옥틸포스포닉산을 함께 유기층으로 사용하는 것이 가장 바람직함을 알 수 있었다.

[0184] 시험예 3: 그래핀의 성장 온도가 그래핀의 품질에 미치는 영향

[0185] 도 5는 실시예 5, 실시예 6, 비교예 1 및 비교예 2에 따라 제조된 그래핀의 p-GCMS(pyrolysis gas chromatography mass spectroscopy) 측정 결과이다. Cn은 n개의 탄소 원자를 갖는 탄소 조각을 나타낸다.

[0186] 도 5의 (a)를 참조하면, 비교예 1에 따라 제조된 그래핀은 35 min에서 1,2,3,4-테트라페닐나프탈렌과 일치하는 하나의 뾰족한 피크가 나타났다. 다른 피크는 나타나지 않는 것으로 보아 1,2,3,4-테트라페닐나프탈렌은 열적으로 안정하고, 400℃의 구리 표면에서 그래핀 합성시 모노머처럼 행동하는 것을 알 수 있었다.

[0187] 이에 반하여 도 5의 (b)를 참조하면, 실시예 5에 따라 제조된 그래핀은 35 min에서의 피크 말고도 C4 내지 C8의 다른 피크가 나타났다. 이는 1-옥틸포스포닉산이 쉽게 깨질 수 있고, 400℃에서 그래핀을 성장시킬 때 작은 탄소 조각을 제공할 수 있는 것을 의미한다. 구리 표면에서 C8 이하의 작은 탄소 조각의 농도는 0.051%로 나타났다.

[0188] 도 5의 (C)를 참조하면, 비교예 2에 따라 제조된 그래핀은 400℃에서 성장시킨 그래핀(비교예 1)과 달리 벤젠과 같은 작은 탄소 조각이 나타나는 것을 알 수 있었다. 작은 탄소 조각의 농도는 0.0096%로 나타났다.

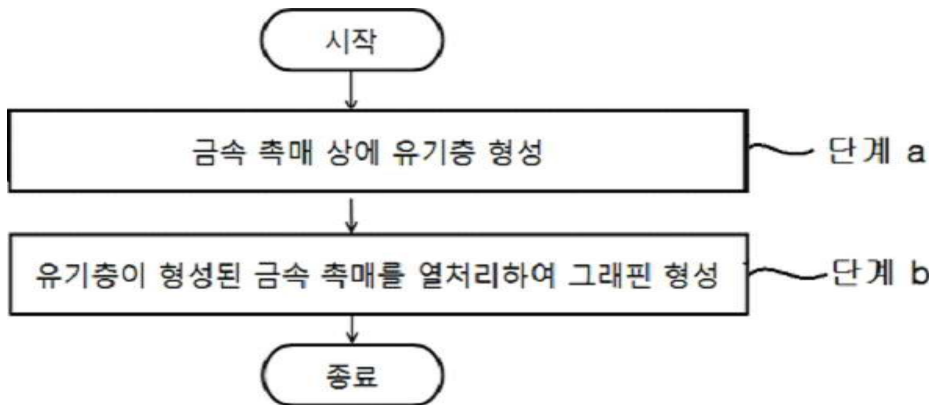
[0189] 도 5의 (d)를 참조하면, 실시예 6에 따라 제조된 그래핀은 작은 탄소 조각의 농도가 급격히 커져 0.582%로 400℃에서 성장시킨 그래핀(실시예 5)의 약 10배 이상으로 나타났다.

[0190] 따라서, 작은 탄소 조각의 농도가 600℃에서 매우 커져 결함을 급격히 감소시키므로, 600℃에서 열처리하는 것이 우수한 품질의 그래핀을 형성하는데 유리한 것을 알 수 있었다.

- [0192] 시험예 4: 전계효과 트랜지스터의 특성 확인
- [0193] 도 6는 소자 실시예 및 소자 비교예에 따라 제조된 전계효과 트랜지스터의 캐리어 이동도(carrier mobility)를 측정된 결과이다.
- [0194] 도 6를 참조하면, 그래핀의 이동도는 전계효과 트랜지스터의 게이트 전압( $V_G$ )에서의 저항(R)을 측정하여 얻어진 R-VG 곡선을 콘스탄트 모빌리티 모델(constant mobility model)에 적합(fitting)하여 추출하였다. 소자 비교예에 따라 제조된 전계효과 트랜지스터는 정공 이동도가  $200 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ , 전자 이동도가  $100 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 로 나타났다. 이에 비하여, 소자 실시예에 따라 제조된 전계효과 트랜지스터는 정공 이동도가  $1,000 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ , 전자 이동도가  $800 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 로 그래핀의 이동도가 약 5배 이상 증가하는 것을 알 수 있었다. 이는 종래에 보고된 약  $600^\circ\text{C}$  이하의 저온에서 고체 유기층을 이용하여 제조된 그래핀 중 가장 우수한 이동도인 것으로 판단된다.
- [0195] 따라서, 방향족 유도체 화합물과 지방족 유도체 화합물을 함께 고체 유기층으로 활용하는 것이 그래핀의 전기적 특성을 매우 향상시키는 것을 알 수 있었다.
- [0197] 본 발명의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

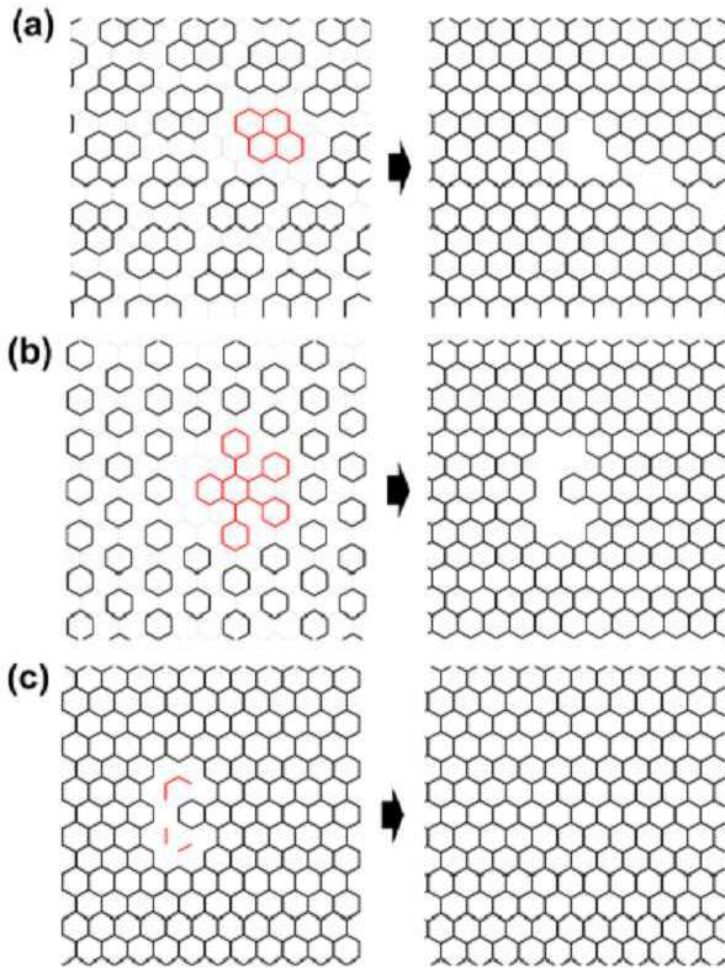
**도면**

**도면1**

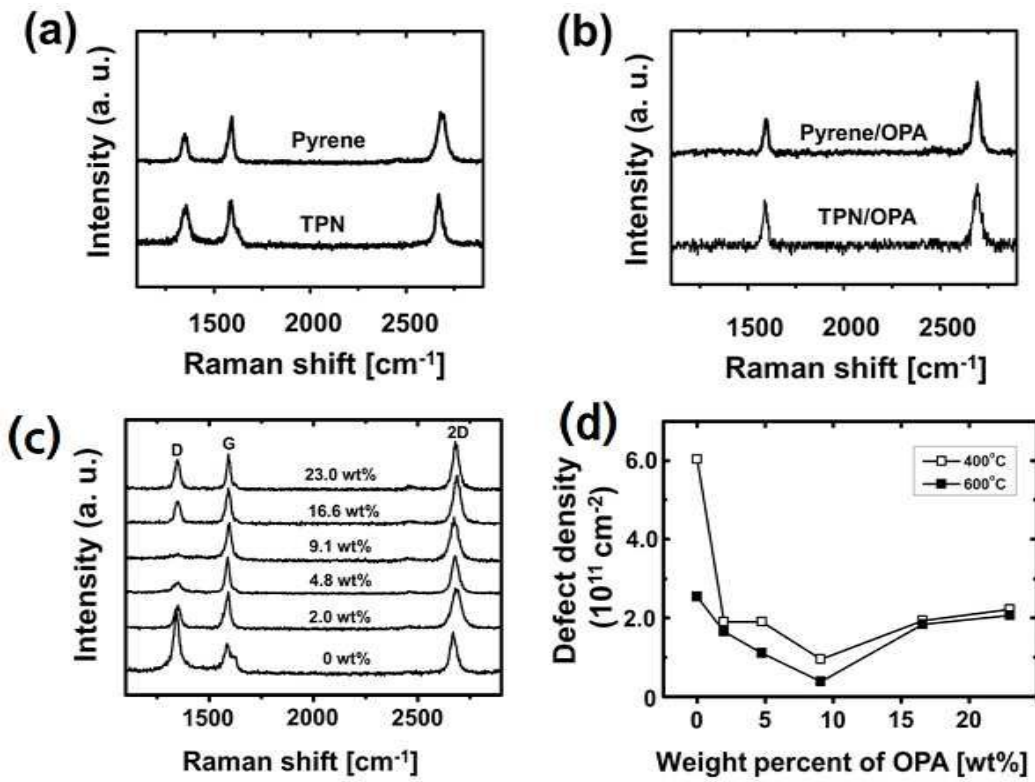




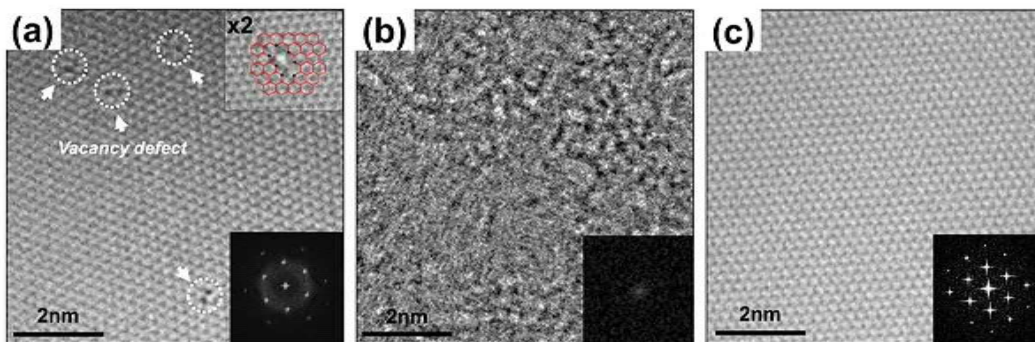
도면2



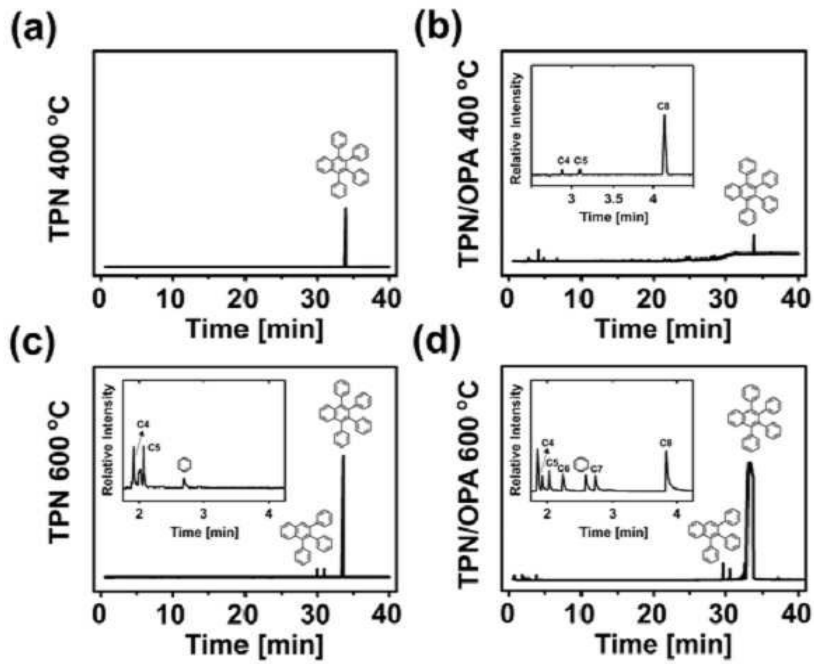
도면3



도면4



도면5



도면6

