



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년12월24일

(11) 등록번호 10-1580252

(24) 등록일자 2015년12월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C01B 31/04 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-0039789

(22) 출원일자 2014년04월03일

심사청구일자 2014년04월03일

(65) 공개번호 10-2015-0115176

(43) 공개일자 2015년10월14일

(56) 선행기술조사문헌

H.-B. Lee et al. Nano Lett. 2013, Vol. 13,  
pp. 457-463 (2013.01.14.)\*

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

한국기계연구원

대전광역시 유성구 가정북로 156 (장동)

(72) 발명자

이승모

대전광역시 유성구 노은서로100번길 5 (노은동)

도반람

대전광역시 유성구 가정북로 156 한국기계연구원  
기숙사

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인 플러스

전체 청구항 수 : 총 9 항

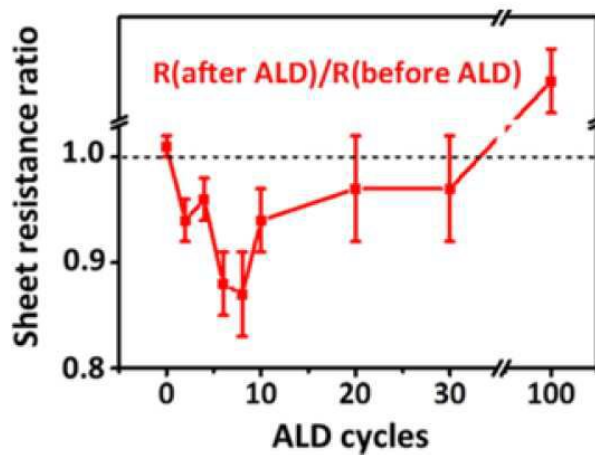
심사관 : 최문정

(54) 발명의 명칭 그래핀의 결함 치유 방법 및 결함이 치유된 그래핀

(57) 요약

본 발명은 그래핀의 구조적 결함을 치유하는 방법을 제공하며, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 구조적 결함 (structural defect)을 포함하는 결함 영역이 존재하는 그래핀(graphene)과 이종 원소를 함유하는 전구체 가스를 불연속적으로 반복 접촉시켜 상기 결함 영역에 이종 물질을 결함 형성하는 단계를 포함한다.

대표도 - 도6



(72) 발명자

**김상민**

대구광역시 수성구 효행로2길 88(만촌동) 342-22번지

**김광섭**

대전광역시 유성구 어은로 57 (어은동, 한빛아파트) 120-1201

**김재현**

대전광역시 유성구 어은로 57 (어은동, 한빛아파트) 127-208

**장봉균**

대전광역시 유성구 가정북로 156 (장동)

**김경식**

대전광역시 유성구 봉산로32번길 21 (봉산동)

**이학주**

대전광역시 서구 대덕대로 415 (만년동, 상아아파트) 102-807

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 SC0970  
 부처명 미래창조과학부  
 연구관리전문기관 산업기술연구회  
 연구사업명 주요사업-일반  
 연구과제명 나노소재 응용 고성능 유연소자 기술기반 구축사업 (1/5)  
 기여율 30/100  
 주관기관 한국기계연구원  
 연구기간 2013.01.01 ~ 2013.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 KM3220  
 부처명 지식경제부  
 연구관리전문기관 기타  
 연구사업명 자체연구  
 연구과제명 원자층 증착/제어 기술 및 in-situ 측정기술 개발 (2/3)  
 기여율 40/100  
 주관기관 한국기계연구원  
 연구기간 2013.01.01 ~ 2013.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 M04200  
 부처명 지식경제부  
 연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원  
 연구사업명 산업부-국가연구개발사업(III)  
 연구과제명 유연 나노박막용 대면적 전사 및 연속 생산시스템 기술 개발 (3/3)  
 기여율 30/100  
 주관기관 한국기계연구원  
 연구기간 2013.06.01 ~ 2014.05.31

**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

표면에 점 결함, 선 결함, 크랙, 접힘 및 주름에서 선택되는 어느 하나 이상의 구조적 결함을 포함하는 결함 영역이 존재하는 그래핀과 이종 원소를 함유하는 전구체 가스를 불연속적으로 반복 접촉시켜 상기 결함 영역에 이종 물질을 결합하는 단계를 포함하는 그래핀의 결함 치유 방법으로,

상기 그래핀과 상기 전구체 가스의 불연속적인 반복 접촉은 하기의 i) 내지 iv) 스텝을 일 사이클로 하여 반복 수행하는 그래핀의 결함 치유 방법.

i) 산소, 수소, 질소 및 황 중에서 선택되는 하나 이상의 이종원소를 함유하는 제1전구체 가스를 챔버에 도입한 후 1 내지 100초 동안 노출하는 단계,

ii) 불활성 가스 퍼징 단계,

iii) 제 2이종원소로 금속원소를 포함하는 제2전구체 가스를 챔버에 1초 내지 100초 동안 노출하는 단계 단계,

iv) 불활성 가스 퍼징 단계

**청구항 2**

삭제

**청구항 3**

삭제

**청구항 4**

삭제

**청구항 5**

삭제

**청구항 6**

삭제

**청구항 7**

제 1항에 있어서,

상기 그래핀과 상기 전구체 가스와의 접촉 전,

상기 그래핀을 열처리하여 상기 그래핀의 표면에 존재하는 유기물을 제거하는 단계를 더 포함하는 그래핀의 결함 치유 방법.

**청구항 8**

제 1항에 있어서,

상기 이종 물질은 금속 또는 금속화합물인 그래핀의 결함 치유 방법.

**청구항 9**

제 8항에 있어서,

상기 금속화합물은 금속산화물, 금속질화물 및 금속황화물에서 하나 또는 둘 이상 선택되는 그래핀의 결함 치유

방법.

**청구항 10**

제 8항에 있어서,  
 상기 금속화합물은 비화학양론 상태인 그래핀의 결함 치유 방법.

**청구항 11**

제 1항에 있어서,  
 상기 그래핀의 결함 영역은 상기 이종 물질에 의해 p형 또는 n형으로 도핑되는 그래핀의 결함 치유 방법.

**청구항 12**

제 1항에 있어서,  
 상기 반복 접촉은 100회 이하인 그래핀의 결함 치유 방법.

**청구항 13**

제 1항 또는 제 7항 내지 제 12항에서 선택되는 어느 한 항의 결함치유방법에 의해 수득되는 결함치유 그래핀.

**청구항 14**

삭제

**청구항 15**

삭제

**청구항 16**

삭제

**청구항 17**

삭제

**청구항 18**

제 13항의 결함 치유 그래핀을 포함하는 소자.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 그래핀의 결함 치유 방법 및 결함이 치유된 그래핀에 관한 것으로, 상세하게, 그래핀의 구조적 결함을 치유하는 방법 및 구조적 결함이 치유된 그래핀에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 그래핀은 2004년에 발견된 새로운 2차원 탄소물질로써, 육각형 벌집모양의 구조를 이루고 있는 단일 탄소원자층으로 이루어진 초박막 구조이다. 그래핀은 강도, 열전도율, 전자이동도 등 여러 가지 특징이 현존하는 물질 중 가장 뛰어난 소재로 디스플레이, 이차전지, 태양전지, 발광소자 및 센서 등 다양한 분야에 응용이 가능한 핵심 소재로 각광받고 있다.

[0003] 그래핀은 크게 기계적 박리법, 화학증착법, 에피택셜 합성법 또는 화학적 박리법을 이용하여 제조되는데, 이러한 그래핀의 제조와 이송시 그래핀에 점 결함(point defect), 전위(dislocation), 입계(grain boundary), 크랙(crack), 접힘(fold), 주름(wrinkles) 또는 잔여물(residue)과 같은 결함이 형성될 수 밖에 없으며, 이러한 결

함은 그래핀의 특성, 특히 전기적 특성을 열화시키는 것으로 알려져 있다.

[0004] 최근, 그래핀의 결함을 치유하기 위한 연구가 수행되고 있으나, 미국 공개특허 제2013-0071616호 또는 미국 공개특허 제2013-0071564호와 같이, 결함이 존재하는 부위를 다른 그래핀으로 덮거나 잔여물을 그래핀과 유사한 물질로 변경시키는 방법등이 제안되었을 뿐이며, 점 결함(point defect), 전위(dislocation), 입계(grain boundary), 크랙(crack), 접힘(fold), 주름(wrinkles)과 같은 그래핀 자체의 구조적 결함을 치유할 수 있는 방법에 대한 연구는 거의 전무한 실정이다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

[0005] (특허문헌 0001) 미국 공개특허 제2013-0071616호  
 (특허문헌 0002) 미국 공개특허 제2013-0071564호

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0006] 본 발명의 목적은 그래핀의 구조적 결함을 치유할 수 있는 방법을 제공하는 것이며, 결함의 치유가 장기간 동안 안정적으로 유지되는 그래핀의 결함 치유 방법을 제공하는 것이며, 그래핀의 전기적 특성을 향상시킬 수 있는 그래핀의 결함 치유 방법을 제공하는 것이며, 단시간에 대면적 처리 가능한 그래핀의 결함 치유 방법을 제공하는 것이다.

[0007] 본 발명의 다른 목적은 구조적 결함이 치유된 그래핀을 제공하는 것이며, 전기적 및 기계적 특성이 우수한 그래핀을 제공하는 것이며, 장기간 안정적으로 특성이 유지되는 그래핀을 제공하는 것이다.

**과제의 해결 수단**

[0008] 본 발명은 구조적 결함을 포함하는 그래핀의 결함 치유 방법을 제공한다.

[0009] 본 발명의 일 실시예에 따른 그래핀의 결함 치유 방법은 구조적 결함(structural defect)을 포함하는 결함 영역이 존재하는 그래핀(graphene)과 이종 원소를 함유하는 전구체 가스를 불연속적으로 반복 접촉시켜 상기 결함 영역에 이종 물질을 결함 형성하는 단계를 포함할 수 있다.

[0010] 본 발명의 일 실시예에 따른 그래핀의 결함 치유 방법에 있어, 상기 그래핀과 상기 전구체 가스와의 불연속적인 반복 접촉은 적어도 하기의 i) 내지 ii) 스텝을 일 사이클로 하여, 상기 사이클이 반복 수행되는 단계를 포함할 수 있다.

[0011] i) 전구체 가스와의 접촉,

[0012] ii) 불활성 가스에 의한 퍼징

[0013] 본 발명의 일 실시예에 따른 그래핀의 결함 치유 방법에 있어, 상기 전구체 가스의 이종 원소는 산소, 질소 및 황을 포함하는 비금속원소 및 금속 군에서 하나 또는 둘 이상 선택되는 원소를 포함할 수 있다.

[0014] 본 발명의 일 실시예에 따른 그래핀의 결함 치유 방법에 있어, 상기 그래핀과 상기 전구체 가스와의 불연속적인 반복 접촉은 적어도 하기의 i) 내지 iv) 스텝을 일 사이클로 하여, 상기 사이클이 반복 수행되는 단계를 포함할 수 있다.

[0015] i) 제1전구체 가스와의 접촉,

[0016] ii) 불활성 가스에 의한 퍼징,

[0017] iii) 제2전구체 가스와의 접촉,

[0018] iv) 불활성 가스에 의한 퍼징

- [0019] 본 발명의 일 실시예에 따른 그래핀의 결함 치유 방법에 있어, 상기 제1전구체 가스는 산소, 수소, 질소 및 황에서 하나 또는 둘 이상 선택되는 원소를 함유할 수 있으며, 제2전구체 가스는 금속원소를 함유할 수 있다.
- [0020] 본 발명의 일 실시예에 따른 그래핀의 결함 치유 방법에 있어, 구조적 결함은 점 결함(point defect), 선 결함(line defect), 크랙(crack), 접힘(fold) 및 주름(wrinkles)에서 하나 또는 둘 이상 선택되는 결함일 수 있다.
- [0021] 본 발명의 일 실시예에 따른 그래핀의 결함 치유 방법에 있어, 상기 그래핀과 상기 전구체 가스와의 접촉 전, 상기 그래핀을 열처리하여 상기 그래핀의 표면에 존재하는 유기물을 제거하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0022] 본 발명의 일 실시예에 따른 그래핀의 결함 치유 방법에 있어, 이종물질은 금속 또는 금속화합물을 포함할 수 있다.
- [0023] 본 발명의 일 실시예에 따른 그래핀의 결함 치유 방법에 있어, 금속화합물은 금속산화물, 금속질화물 및 금속황화물에서 하나 또는 둘 이상 선택된 물질일 수 있다.
- [0024] 본 발명의 일 실시예에 따른 그래핀의 결함 치유 방법에 있어, 금속화합물은 비화학양론 상태일 수 있다.
- [0025] 본 발명의 일 실시예에 따른 그래핀의 결함 치유 방법에 있어, 상기 그래핀의 결함 영역은 상기 이종 물질에 의해 p형 또는 n형으로 도핑될 수 있다.
- [0026] 본 발명의 일 실시예에 따른 그래핀의 결함 치유 방법에 있어, 상기 그래핀과 상기 전구체 가스와의 반복 접촉은 100회 이하일 수 있다.
- [0027] 본 발명은 상술한 그래핀의 결함 치유 방법에 의해 수득되는 결함 치유 그래핀을 포함한다.
- [0028] 본 발명은 그래핀의 구조적 결함이 치유된 그래핀인 결함 치유 그래핀을 제공한다.
- [0029] 본 발명의 일 실시예에 따른 결함 치유 그래핀은 그래핀 및 상기 그래핀의 구조적 결함(structural defect)을 포함하는 결함 영역에 선택적으로 결합된 이종 물질을 포함할 수 있다.
- [0030] 본 발명의 일 실시예에 따른 결함 치유 그래핀에 있어, 상기 이종 물질은 금속 또는 금속화합물일 수 있다.
- [0031] 본 발명의 일 실시예에 따른 결함 치유 그래핀에 있어, 상기 이종 물질은 상기 결함 영역에 상기 이종 물질을 이루는 이종 원소 별로, 2 내지 100층의 원자층이 적층 결합된 것일 수 있다.
- [0032] 본 발명의 일 실시예에 따른 결함 치유 그래핀에 있어, 금속은 전이후 금속, 금속 및 전이금속 군에서 하나 또는 둘 이상 선택되는 금속일 수 있다.
- [0033] 본 발명의 일 실시예에 따른 결함 치유 그래핀에 있어, 금속화합물은 금속산화물, 금속질화물 및 금속황화물 군에서 하나 또는 둘 이상 선택될 수 있다.
- [0034] 본 발명의 일 실시예에 따른 결함 치유 그래핀에 있어, 금속화합물의 금속은 전이후 금속, 금속 및 전이금속 군에서 하나 또는 둘 이상 선택되는 금속일 수 있다.
- [0035] 본 발명의 일 실시예에 따른 결함 치유 그래핀에 있어, 금속화합물은 비화학양론 상태일 수 있다.
- [0036] 본 발명의 일 실시예에 따른 결함 치유 그래핀에 있어, 상기 그래핀의 결함 영역은 상기 이종 물질에 의해 p형 또는 n형으로 도핑될 수 있다.
- [0037] 본 발명의 일 실시예에 따른 결함 치유 그래핀에 있어, 상기 이종 물질은 구조적 결함(structural defect)을 포함하는 결함 영역이 존재하는 그래핀(graphene)과 이종 원소를 함유하는 전구체 가스를 불연속적으로 반복 접촉시켜 형성된 것일 수 있다.
- [0038] 본 발명은 상술한 결함 치유 그래핀을 포함하는 소자를 포함한다.

**발명의 효과**

- [0039] 본 발명에 따른 그래핀 결함 치유 방법은 그래핀과 전구체 가스의 불연속적인 반복 접촉에 의해 결함 영역에 선택적으로 이종 물질을 결합시킴으로써, 점 결함, 입계(grain boundary), 전위(dislocation), 주름(wrinkles)과 같은 그래핀의 구조적 결함 자체를 치유할 수 있는 장점이 있다. 또한, 그래핀의 구조적 결함을 치유할 수 있음에 따라, 그래핀의 전기적, 기계적 성질과 같은 물리적 특성을 현저하게 향상시킬 수 있는 장점이 있다. 또한,

그래핀과 전구체 가스와의 불연속적인 반복 접촉이라는 매우 단순한 방법에 의해 구조적 결함을 치유할 수 있음에 따라, 대면적의 그래핀 또한 단시간 내에 처리 가능한 장점이 있다. 나아가, 그래핀과 전구체 가스와의 불연속적인 반복 접촉에 의해 결함영역에 선택적으로 이종 물질을 결합시킬 수 있음에 따라, 그래핀 자체의 특성은 훼손하지 않으면서도 결함영역만을 선택적으로 치유할 수 있으며, 결함 영역의 치유 정도를 정밀하게 조절할 수 있는 장점이 있다. 나아가, 그래핀과 전구체 가스와의 불연속적인 반복 접촉에 의해 그래핀의 구조적 결함과 화학적으로 결합된 이종 물질이 형성됨에 따라, 결함 치유로 향상된 그래핀의 물리적 특성이 장시간동안 안정적으로 유지될 수 있는 장점이 있다.

[0040]

본 발명에 따른 결함 치유 그래핀은 그래핀에 존재할 수 밖에 없는 고유 결함(inherent defects)인 점 결함(point defect), 입계(grain boundary), 전위(dislocation), 주름(wrinkles)과 같은 그래핀의 구조적 결함 자체가 치유되어, 현저하게 향상된 전기적 특성을 갖는 장점이 있다. 또한, 결함이 존재하는 결함 영역에서만 선택적으로 결함이 치유됨에 따라, 그래핀의 고유한 특성이 훼손되지 않는 장점이 있다. 또한, 이종 물질이 그래핀의 구조적 결함에 화학 결합된 상태임에 따라, 결함 치유로 향상된 그래핀의 물리적 특성이 장시간동안 안정적으로 유지될 수 있는 장점이 있다.

**도면의 간단한 설명**

[0041]

도 1은 실시예에서 제조된 결함 치유 그래핀의 AFM (Atomic force microscopy) 및 AFM 분석 결과에 기반한 모식 단면도이며,  
 도 2는 실시예에서 제조된 결함 치유 그래핀의 투과전자현미경 관찰 사진이며,  
 도 3은 실시예에서 제조된 결함 치유 그래핀의 원소 분석 결과를 도시한 도면이며,  
 도 4는 실시예에서 제조된 결함 치유 그래핀의 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy) 분석 결과를 도시한 도면이며,  
 도 5는 실시예에서 제조된 결함 치유 그래핀의 라만 분석 결과를 도시한 도면이며,  
 도 6은 실시예에서 제조된 결함 치유 그래핀의 면 저항을 측정 도시한 도면이며,  
 도 7은 실시예에서 제조된 결함 치유 그래핀의 수 접촉각을 측정 도시한 도면이며,  
 도 8은 실시예에서 제조된 결함 치유 그래핀의 횡력(lateral force) 측정 결과를 도시한 도면이며,  
 도 9는 그래핀에 잔류하는 유기물을 제거하지 않고 실시예와 동일하게 처리된 그래핀의 면 저항을 측정 도시한 도면이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0042]

이하 본 발명에 따른 그래핀 결함 치유 방법을 상세히 설명한다. 이때, 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가지며, 하기의 설명 및 첨부 도면에서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지 기능 및 구성에 대한 설명은 생략한다.

[0043]

본 발명은 구조적 결함을 포함하는 그래핀의 결함 치유 방법을 제공한다.

[0044]

본 발명의 일 실시예에 따른 그래핀의 결함 치유 방법은 구조적 결함(structural defect)을 포함하는 결함 영역이 존재하는 그래핀(graphene)과 이종 원소를 함유하는 전구체 가스를 불연속적으로 반복 접촉시켜 상기 결함 영역에 이종 물질을 결합 형성하는 단계를 포함할 수 있다.

[0045]

그래핀은 탄소 원자들이 각각 sp<sup>2</sup> 결합으로 연결되어 육각형 벌집 구조를 이루고 있음에 따라, 그래핀의 비 결함영역, 즉, 탄소 원자들로 온전한 육각형 벌집 구조를 갖는 영역은 전구체 가스와의 반응성이 극히 낮다. 이에 따라, 그래핀과 이종 원소를 함유하는 전구체 가스가 접촉하는 경우, 그래핀의 결함 영역이 선택적으로 전구체 가스와 반응 결합할 수 있다. 즉, 그래핀과 이종 원소를 함유하는 전구체 가스의 접촉 시, 그래핀의 결함 영역이 이종 물질의 핵생성 장소(nucleation site)가 될 수 있다.

[0046]

그래핀과 전구체 가스와의 불연속적인 반복 접촉은 이러한 결함 선택성을 향상시키며, 결함 영역에 형성되는 이

중 물질의 형성 정도를 정밀하게 제어할 수 있게 한다. 결함 영역에 형성되는 이중 물질의 형성 정도는 이중 물질과 결함 영역간의 결함에 의한 결함 치유 정도 및 결함 영역에서 핵생성 되는 이중 물질의 성장에 영향을 미치는데, 그래핀과 전구체 가스를 불연속적으로 반복 접촉시킴으로써, 그래핀의 구조적 결함은 치유되되, 이중 물질에 의해 그래핀의 물성 저하는 방지할 수 있도록, 이중 물질의 형성 정도가 정밀히 제어될 수 있다.

[0047] 상술한 바와 같이, 본 발명의 일 실시예에 따른 결함 치유 방법은 그래핀과 이중 물질의 원소 공급원(source)인 전구체 가스를 불연속적으로 반복 접촉시킴으로써, 그래핀의 결함 영역에 선택적으로 이중 물질을 결함 생성시켜, 그래핀의 고유한 결함인 구조적 결함을 치유할 수 있다. 이중 물질은 전구체 가스와 그래핀의 결함 영역간의 반응 결함에 의해 생성될 수 있는데, 이러한 결함은 화학적 결함일 수 있다. 상세하게, 전구체 가스와 결함 영역간의 반응 결함은 그래핀의 구조적 결함에 위치하는 탄소 원자 또는 이중 원자와 전구체 가스에 함유된 이중 원소간 화학적 결함일 수 있다. 화학적 결함은 이온 결함, 공유 결함 및/또는 반 데르 발스 결함을 포함할 수 있다. 이에 따라, 이중 물질은 그래핀의 결함 영역에 물리적인 부착이 아닌, 화학 결합된 상태일 수 있다.

[0048] 결함 치유 대상인 그래핀은 단일층 그래핀 또는 다층 그래핀일 수 있으며, 기계적 박리법, 화학증착법, 에피택셜 합성법 또는 화학적 박리법으로 제조된 그래핀을 포함할 수 있다. 또한, 결함 치유 대상인 그래핀은 그래핀을 지지하기 위한 지지체에 적층된 적층체 상태이거나, 그래핀이 구비되는 소자의 제조 단계 중에서 수득되는 상태일 수 있다. 즉, 본 발명에서 제공하는 그래핀의 결함 치유 방법은 그래핀 제조 후 후처리 단계로 제조와 독립적으로 수행되거나, 그래핀을 이용한 소자 제조시 제조 과정의 중간 단계로 수행될 수 있다.

[0049] 그래핀의 구조적 결함(structural defect)은 그래핀의 자체적 결함(inherent defect)일 수 있으며, 그래핀의 자체적 결함은 점 결함(point defect), 선 결함(line defect), 크랙(crack), 접힘(fold) 및/또는 주름(wrinkles)을 포함할 수 있다. 그래핀의 점 결함은 공공(vacancy) 결함, 탄소 격자틈 결함(self-interstitial defect), 이중 원소에 의한 격자틈 결함(interstitial defect) 및/또는 이중 원소에 의한 격자내 결함(substitutional defect)을 포함할 수 있고, 구조적으로 오각 링 구조 및/또는 7각 링 구조를 포함할 수 있다. 그래핀의 선 결함은 전위(dislocation), 입계(grain boundary) 및/또는 일 그래핀 상에 부분적으로 위치하는 다른 그래핀의 가장자리(graphene edge)를 포함할 수 있다. 상술한 바와 같이, 본 발명에 따른 일 실시예에서, 치유 대상인 결함은 그래핀의 자체적 결함에 따라, 그래핀 상 부분적으로 잔류하는 이중물질(고분자 포함)을 포함하지 않을 수 있다. 나아가, 후술하는 바와 같이, 그래핀의 구조적 결함을 효과적이며 선택적으로 치유하기 위해서는 그래핀 상 부분적으로 잔류하는 이중물질이 먼저 제거된 후 그래핀과 전구체 가스가 접촉되는 것이 좋다.

[0050] 그래핀과 접촉하는 전구체 가스는 그래핀의 결함 영역에 형성되는 이중 물질에 함유되는 이중 원소를 공급하는 물질 공급원(source)임과 동시에 그래핀을 n형 또는 p형으로 도핑시키는 도핑원소의 소스일 수 있다. 그래핀과 접촉하는 전구체 가스는 그래핀의 결함 영역, 구체적으로 그래핀의 구조적 결함과 화학적으로 반응 결합하며, 이러한 반응 결합에 의해 이중 물질을 형성할 수 있는 물질이면 사용 가능하다.

[0051] 상세하게, 전구체 가스의 이중 원소는 비금속 및 금속 군에서 하나 또는 둘 이상 선택되는 원소일 수 있다. 상세하게, 비금속원소는 산소, 질소 및 황에서 하나 또는 둘 이상 선택되는 원소일 수 있고, 금속원소는 전이후 금속, 금속 및 전이금속 군에서 하나 또는 둘 이상 선택되는 원소일 수 있다. 전이후 금속은 알루미늄, 갈륨, 인듐, 주석, 탈륨, 납 및 비스무트를 포함할 수 있고, 전이금속은 스칸듐, 이트륨, 란타넘, 티타늄, 지르코늄, 하프늄, 바나듐, 니오븀, 탄탈륨, 크롬, 몰리브덴, 텅스텐, 망간, 철, 루테튬, 코발트, 로듐, 이리듐, 니켈, 팔라듐, 백금, 구리, 은, 금, 아연 및 카드뮴을 포함할 수 있으며, 금속은 리튬, 나트륨, 칼륨, 루비듐, 세슘, 베릴륨, 마그네슘, 칼슘, 스트론튬 및 바륨을 포함할 수 있다.

[0052] 전구체 가스는 통상적인 기상화학반응법(CVD; Chemical Vapor Deposition)이나 원자층 증착법(ALD; Atomic Layer Deposition)에서 비금속원소 공급원(source)이나 금속원소 공급원(source)로 사용되는 전구체 물질을 포함한다.

[0053] 전구체 가스가 결함 영역에 형성되는 이중 물질에 함유되는 이중 원소로 비금속 원소를 함유하는 경우, 구체적인 전구체 가스의 일례로, H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>S 또는 S등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0054] 전구체 가스가 결함 영역에 형성되는 이중 물질에 함유되는 이중 원소로 금속 원소를 함유하는 경우, 전구체 가스는 유기금속화합물 또는 금속할로겐화물일 수 있다. 상술한 바와 같이, CVD 또는 ALD 공정에 물질 공급원으로 통상적으로 사용되는 유기금속화합물이나 금속할로겐화물이면 모두 사용 가능하며, 알루미늄을 일례로, 전구체



가스는  $AlCl_3$ ,  $AlBr_3$  또는  $AlMe_3$ (Me=methyl)을 들 수 있으나, 본 발명이 금속 원소의 공급원으로 사용되는 전구체 가스의 종류에 의해 한정될 수 없음을 물론이며, 사용 가능한 전구체 가스의 보다 상세한 물질은 Puurunen 등의 논문(JOURNAL OF APPLIED PHYSICS 97, 121301, 2005)등을 참고할 수 있다.

- [0055] 전구체 가스와의 불연속적인 반복 접촉에 의해 그래핀의 결합 영역상 형성되는 이중 물질은 금속 또는 금속화합물일 수 있으며, 금속화합물은 금속산화물, 금속질화물 및 금속황화물에서 하나 또는 둘 이상 선택된 물질일 수 있다.
- [0056] 그래핀과 전구체 가스와의 불연속적인 반복 접촉은 적어도 하기의 i) 내지 ii) 스텝을 일 사이클로 하여, 사이클이 반복 수행되는 단계를 포함할 수 있다.
- [0057] i) 전구체 가스와의 접촉,
- [0058] ii) 불활성 가스에 의한 퍼징
- [0059] i) 내지 ii) 스텝을 반복 수행하여 전구체 가스와 그래핀을 불연속적으로 반복 접촉시키는 경우, 그래핀 결합 영역의 선택적인 치유가 가능하며, 결합이 없는 그래핀 영역에는 영향을 미치지 않으며 결합 영역만을 치유할 수 있도록 전구체 가스와의 반응 정도가 정밀히 조절될 수 있다.
- [0060] 그래핀과 전구체 가스와의 접촉시(스텝 i) 셀프-리미팅 반응(self-limiting reaction)에 의해, 그래핀의 결합 영역 표면에 이중 원소를 함유하는 단일층이 형성될 수 있으며, 불활성 가스에 의한 퍼징시(스텝ii) 이 반응 전구체 가스(및 부산물)가 제거될 수 있다.
- [0061] 적어도 i) 내지 ii) 스텝을 반복 수행함으로써, 전구체 가스에 함유되는 이중 원소를 함유하는 이중 물질을 결합 영역에 형성시킬 수 있다. 금속과 같이 이중 물질이 단일한 원소로 이루어질 경우, 상기 ii) 스텝 후, i) 스텝에 의해 형성된 이중 원소를 함유하는 단일층의 표면을 활성화(activation)시키는 단계가 더 수행될 수 있음은 물론이다. 표면 활성화는 이중 원소를 함유하는 단일층이 i) 스텝의 전구체 가스와 반응하여 다시 이중 원소를 함유하는 일 층이 앞서 형성된 단일층 상에 결합 형성될 수 있도록 하는 단계로, 원자층 증착법(ALD; Atomic Layer Deposition)에서 통상적으로 사용하는 활성화 방법을 사용할 수 있다. 구체적이며 비 한정적인 일례로, 활성화는 열에 의한 활성화일 수 있다.
- [0062] 적어도 i) 내지 ii) 스텝을 포함하는 사이클은 100회 이하로, 구체적으로 2 내지 100회, 총계는 2 내지 30회 반복 수행될 수 있는데, 이를 통해 결합 영역을 넘어서 정상적인 그래핀 영역의 표면이 이중 물질에 의해 덮이는 것을 방지할 수 있다.
- [0063] i) 스텝시, 전구체 가스의 공급량, 전구체 가스와 그래핀의 접촉 시간, 퍼징 스텝(ii)시 퍼징 시간은 원자층 증착 방법에서 통상적으로 사용되는 조건이면 무방하다. 구체적이며 비 한정적인 일례로, i) 스텝시, 전구체 가스는 1 내지 1000 sccm의 제1전구체 가스가 1msec 내지 10 sec 동안 그래핀이 위치하는 챔버에 공급되고, 그래핀이 공급된 제1전구체 가스에 1sec 내지 100sec 동안 노출된 후, ii) 스텝이 수행될 수 있다. 퍼징 스텝인 ii) 스텝에서 사용되는 가스는 불활성 원소이면 무관하고 1 내지 1000 sccm의 불활성 가스가 1sec 내지 100sec 동안 챔버에 지속적으로 공급 및 배출되며 퍼징이 이루어질 수 있다. 또한, i) 스텝 또는 ii) 스텝시 챔버의 압력이 밀리 토르 오더(mtorr order)로 조절 및 유지될 수 있음은 물론이다.
- [0064] 총계는, 전구체 가스는 서로 상이한 2종 이상의 가스(제1전구체 가스 및 제2전구체 가스를 포함함)일 수 있으며, 결합 영역에 결합되는 이중 물질은 적어도 제1전구체 가스에 함유된 제1이중 원소와 제2전구체 가스에 함유된 제2이중 원소를 함유하는 이중 화합물일 수 있다. 이중 화합물은 금속화합물일 수 있으며, 금속화합물은 금속산화물, 금속질화물 및 금속황화물에서 하나 또는 둘 이상 선택되는 물질일 수 있다. 이중 물질이 이중 화합물, 총계는 금속 화합물일 경우, 그래핀의 구조적 결합을 보다 견고히 치유할 수 있고, 이중 물질에 의해 그래핀의 구조적 결합 영역을 안정적으로 덮을 수 있으며, 결합 치유 효과가 장시간 동안 극히 안정적으로 유지될 수 있다.
- [0065] 서로 상이한 2종 이상의 가스는 서로 교번되어 그래핀과 접촉하는 것이 좋은데, 본 발명의 일 실시예에 따라, i) 제1전구체 가스와의 접촉 스텝, ii) 불활성 가스에 의한 퍼징 스텝, iii) 제2전구체 가스와의 접촉 스텝 및 iv) 불활성 가스에 의한 퍼징 스텝을 포함하는 스텝을 일 사이클로 하여, 사이클을 반복 수행함으로써 전구체 가스(제1전구체 가스 및 제2전구체 가스를 포함함)와 그래핀을 접촉시킬 수 있다. 이러한 경우, 보다 효과적으로 결합 영역에 선택적으로 이중 물질이 형성될 수 있고, 구조적 결합을 안정적으로 치유할 수 있으며, 결합이 없는 그래핀 영역에는 영향을 미치지 않으며 구조적 결합만을 치유할 수 있도록 전구체 가스와의 반응 정도를

정밀히 조절할 수 있다.

- [0066] 제1전구체 가스는 이종 화합물에 함유되는 제1이종 원소를 공급하는 물질 공급원일 수 있으며, 이와 동시에 그래핀을 n형 또는 p형으로 도핑시키는 도핑원소의 소스일 수 있다.
- [0067] 제2전구체 가스는 이종 화합물에 함유되는 제2이종 원소를 공급하는 물질 공급원일 수 있으며, 이와 동시에 그래핀을 n형 또는 p형으로 도핑시키는 도핑원소의 소스일 수 있다.
- [0068] 본 발명의 일 실시예에 있어, 제1전구체 가스에 함유되는 제1이종 원소는 비금속원소일 수 있으며, 상세하게, 제1전구체 가스는 산소, 질소 및 황에서 하나 또는 둘 이상 선택되는 제1이종 원소를 함유할 수 있다. 구체적이며, 비 한정적인 제1전구체 가스의 일례로, H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>S 또는 S등을 들 수 있다. 총계는 제1전구체 가스는 산소를 제1이종 원소로 함유할 수 있다. 산소는 그래핀의 결합 영역에 존재하는 불포화 결합(Dangling bond)과 매우 안정적으로 결합할 수 있으며, 또한 그래핀의 접힘(fold) 및/또는 주름(wrinkles)과도 결합할 수 있어, 그래핀의 다양한 구조적 결합과 결합 가능한 장점이 있다. 또한, 제1전구체 가스가 제1이종 원소로 산소를 함유함으로써, 저온에서도 제2전구체 가스와의 반응성을 확보할 수 있으며, 결합 치유의 안정성을 향상시킬 수 있다.
- [0069] 산소를 함유하는 제1전구체 가스의 일례로, H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 또는 O<sub>3</sub>등을 들 수 있으며, 총계는 산소를 함유하는 제1전구체 가스는 수증기이다. 알려진 바와 같이, 그래핀의 표면은 소수성을 띤다. 이에 따라, 제1전구체 가스로 수증기를 사용함으로써 결합이 존재하지 않는 정상적인 영역과 제1전구체 가스와의 원치 않는 반응을 효과적으로 방지할 수 있으며, 제1전구체 가스가 결합 영역과 보다 선택적으로 반응할 수 있다. 또한, 수증기는 단일한 산소와 두 수소만으로 이루어져 있어, 결합 영역에서 구조적 결합의 밀도가 높은 경우에도 효과적으로 결합이 가능하다. 즉, 제1전구체 가스의 분자 크기가 큰 경우 이미 결합에 결합된 제1전구체 가스에 의해 그에 인접하여 위치하는 결합과 제1전구체 가스와의 결합에 제약이 따를 수 있다. 그러나, 수증기의 경우 결합과 결합한 상태가 히드록시기(-OH)임에 따라 전위와 같은 고밀도의 결합 또한 치유 가능하다. 나아가, 히드록시기의 높은 반응성에 의해, 다양한 제2전구체 가스와 저온에서 효과적으로 반응 가능하다.
- [0070] 제2전구체 가스는 제1전구체 가스에 함유된 원소와 반응하여 제1전구체 가스에 함유된 원소와 화합물을 형성할 수 있는 가스일 수 있으며, 이와 동시에 그래핀을 n형 또는 p형으로 도핑시키는 도핑원소의 소스일 수 있다. 상세하게, 제2전구체 가스는 구조적 결합에 화학 결합된 상태의 제1전구체 가스와 화학 결합하여 이종 화합물을 형성할 수 있는 가스일 수 있으며, 이와 동시에 이종 화합물 형성에 의해 그래핀을 n형 또는 p형으로 도핑시키는 도핑원소의 소스일 수 있다.
- [0071] 본 발명의 일 실시예에 있어, 제2전구체 가스는 제2이종원소로 금속원소를 포함할 수 있다. 금속원소는 전이후 금속, 금속 및 전이금속 군에서 하나 또는 둘 이상 선택되는 원소일 수 있다. 전이후 금속은 알루미늄, 갈륨, 인듐, 주석, 탈륨, 납 및 비스무트를 포함할 수 있고, 전이금속은 스칸듐, 이트륨, 란타넘, 티타늄, 지르코늄, 하프늄, 바나듐, 니오븀, 탄탈륨, 크롬, 몰리브덴, 텅스텐, 망간, 철, 루테튬, 코발트, 로듐, 이리듐, 니켈, 팔라듐, 백금, 구리, 은, 금, 아연 및 카드뮴을 포함할 수 있으며, 금속은 리튬, 나트륨, 칼륨, 루비듐, 세슘, 베릴륨, 마그네슘, 칼슘, 스트론튬 및 바륨을 포함할 수 있다.
- [0072] 제2전구체 가스는 유기금속화합물 또는 금속할로겐화물일 수 있으며, 상술한 바와 같이, CVD 또는 ALD 공정에 물질 공급원으로 통상적으로 사용되는 유기금속화합물이나 금속할로겐화물이면 모두 사용 가능하다. 알루미늄을 일례로, 전구체 가스는 AlCl<sub>3</sub>, AlBr<sub>3</sub> 또는 AlMe<sub>3</sub>(Me=methyl)을 들 수 있다.
- [0073] 스텝i) 내지 스텝iv)를 포함하는 사이클을 반복 수행함으로써, 산소, 질소 및 황에서 하나 또는 둘 이상 선택되는 비금속원소를 함유하는 제1전구체 가스와 금속원소를 함유하는 제2전구체 가스와의 순차적 반복 접촉에 의해, 그래핀의 결합 영역에는 금속산화물, 금속질화물 및 금속황화물에서 하나 또는 둘 이상 선택되는 금속화합물이 그래핀의 구조적 결합과 화학적으로 결합되어 형성될 수 있다.
- [0074] 그래핀의 구조적 결합을 치유함에 있어, 비금속원소를 함유하는 제1전구체 가스를 이용하여, 그래핀에 존재하는 구조적 결합에 선택적으로 비금속원소를 결합시킨 후, 제2전구체 가스, 총계는 금속원소를 함유하는 제2전구체 가스를 이용하여 결합 영역 상에 금속화합물을 형성함으로써, 결합에 의한 전기적, 물리적 특성 열화를 보다 효과적으로 치유할 수 있다.
- [0075] 그래핀의 결합 영역에 형성되는 금속 화합물은 총계는 금속산화물일 수 있는데, 결합 영역에 금속산화물이 결합 형성됨으로써, 결합이 치유된 그래핀의 물리적 특성이 장기간 동안 안정적으로 유지될 수 있다.

- [0076] 제1전구체 가스 및 제2전구체 가스와 그래핀의 교번 접촉시, 그래핀의 온도는 전구체 가스(제1전구체 가스 및 제2전구체 가스)와 그래핀의 반응이 원활히 발생하는 온도면 무방하고, 상온 내지 수백도의 온도까지도 가온할 수 있다. 구체적인 일례로, 전구체 가스와의 접촉시 그래핀은 70 내지 130℃에 이르는 극히 낮은 온도로 가온될 수 있는데, 이러한 낮은 가온 온도는 그래핀이 설사 유기 기반 소자나 유기물 기관 상에 구비된 상태에서도, 구조적 결함 치유시 그래핀 이외의 구성요소가 열에 의해 손상되는 것을 방지할 수 있으며, 생산성을 향상시킬 수 있고, 결함 치유에 소요되는 비용을 절감할 수 있다.
- [0077] 결함영역에 형성된 금속화합물은 비화학양론 상태일 수 있는데, 이러한 비화학양론 상태의 금속화합물은 특히 결함을 치유하는데 보다 효과적이다. 비화학양론 상태의 금속화합물은 본 발명의 일 실시예에 따라, i) 제1전구체 가스와의 접촉 스텝, ii) 불활성 가스에 의한 퍼징 스텝, iii) 제2전구체 가스와의 접촉 스텝 및 iv) 불활성 가스에 의한 퍼징 스텝을 포함하는 스텝을 일 사이클로 하여, 사이클의 반복 수행정도를 조절하여 형성될 수 있다.
- [0078] 상세하게, 사이클이 반복 수행됨에 따라 그래핀의 구조적 결함을 핵생성 장소로 생성된 금속화합물의 그래핀의 면방향 및 두께방향으로의 성장이 이루어지는데, 사이클의 반복 수행정도에 의해 금속화합물이 그래핀의 표면을 덮는 정도(coverage)를 조절할 수 있고, 결함 영역 상에 비화학양론(non-stoichiometry) 상태의 금속 화합물을 형성할 수 있다. 비화학양론 상태의 금속 화합물은 사이클의 반복 수행으로 적층되는 원소층(금속 화합물의 원소층)들이 모두 그래핀의 구조적 결함의 치유에 기여할 수 있어, 결함은 효과적으로 치유되되, 그래핀 자체의 물성을 훼손시키지 않을 수 있어 바람직하다. 비화학양론 상태의 금속 화합물을 형성하기 위해, 스텝 i) 내지 스텝 iv)를 포함하는 사이클은 100회 이하, 종계는 2 내지 30회로 반복 수행될 수 있으며, 보다 종계는 2 내지 10회, 보다 더욱 종계는 6 내지 8회 반복 수행될 수 있다.
- [0079] 비화학양론 상태의 금속화합물은  $M_xN_y$  ( $0 < x < N$ 의 원자가인 실수,  $0 < y < M$ 의 원자가인 실수이며, M은 제2전구체 가스에서 기인한 금속원소이며, N은 제1전구체 가스에서 기인한 비금속원소이다)의 화학식으로 표시될 수 있다. M이 알루미늄인 경우를 예로, 비화학양론 상태의 금속산화물은  $Al_xO_y$  ( $0 < x < 2$ ,  $0 < y < 3$ 인 실수)로 표시될 수 있다. 결함 영역에 비화학양론 상태의 금속화합물 형성하는 경우, 그래핀의 결함 영역을 n형 또는 p형 도핑할 수 있으며, 결함 치유 전 그래핀의 시트 저항(sheet resistance)을 기준으로, 시트 저항을 수십 % 까지 감소시킬 수 있고, 장기적인 안정성을 유지할 수 있다.
- [0080] 또한, 100회 이하, 종계는 2 내지 30회, 보다 종계는 2 내지 10회, 보다 더욱 종계는 6 내지 8회 반복 수행되는 사이클은 결함이 없는 정상적인 그래핀 영역까지 금속화합물이 형성되는 것을 방지할 수 있다. 정상적인 그래핀 영역까지 금속화합물이 형성되는 경우, 그래핀 자체의 물성이 훼손될 수 있다. 또한, 사이클의 반복 횟수가 너무 작은 경우 금속화합물에 의한 결함 치유 정도가 미미하거나, 장시간 동안 안정적으로 결함 치유 효과가 유지되지 않을 위험이 있다.
- [0081] i) 스텝시, 제1전구체 가스의 공급량, 제1전구체 가스와 그래핀의 접촉 시간, 퍼징 스텝(ii, iv)시 퍼징 시간 및 iii)스텝시, 제2전구체 가스의 공급량, 제2전구체 가스와 그래핀의 접촉 시간은 원자층 증착 방법에서 통상적으로 사용되는 조건이면 무방하다.
- [0082] 구체적이며 비한정적인 일례로, i) 스텝시, 제1전구체 가스는 1 내지 1000 sccm의 제1전구체 가스가 1msec 내지 10 sec 동안 그래핀이 위치하는 챔버에 공급되고, 그래핀이 공급된 제1전구체 가스에 1sec 내지 100sec 동안 노출된 후, ii) 스텝이 수행될 수 있다. iii) 스텝시, 제2전구체 가스는 1 내지 1000 sccm의 제2전구체 가스가 1msec 내지 50 sec 동안 그래핀이 위치하는 챔버에 공급되고, 그래핀이 공급된 제1전구체 가스에 1sec 내지 100sec 동안 노출된 후, iv) 스텝이 수행될 수 있다. 퍼징 스텝인 ii) 스텝 및 iv) 스텝에서 사용되는 가스는 불활성 원소이면 무관하고 1 내지 1000 sccm의 불활성 가스가 1sec 내지 100sec 동안 챔버에 지속적으로 공급 및 배출되며 퍼징이 이루어질 수 있다. 또한, i) 스텝 또는 iii) 스텝시 챔버의 압력이 밀리 토르 오더(mtorr order)로 조절 및 유지될 수 있음은 물론이다.
- [0083] 본 발명의 일 실시예에 따른 방법에 있어, 구조적 결함(structural defect)을 포함하는 결함 영역이 존재하는 그래핀(graphene)과 전구체 가스를 불연속적으로 반복 접촉시키는 단계의 구체적인 일례로, 원자층 증착 방법을 포함할 수 있다.
- [0084] 즉, 본 발명의 일 실시예에 따른 방법은 원자층 증착 방법을 이용하여 구조적 결함(structural defect)을 포함하는 결함 영역이 존재하는 그래핀(graphene)과 전구체 가스를 불연속적으로 반복 접촉시키는 단계를 포함할 수

있다.

- [0085] 서로 상이한 두 종류 이상의 전구체 가스를 이용하는 경우, 본 발명의 일 실시예에 따른 방법은 원자층 증착 방법을 이용하여 구조적 결함(structural defect)을 포함하는 결함 영역이 존재하는 그래핀(graphene)과 제1전구체 가스와 제2전구체 가스를 불연속적으로 교번 접촉시키는 단계를 포함할 수 있다.
- [0086] 물질적 관점에서 본 발명의 일 실시예에 따른 방법을 상술하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 방법은 구조적 결함(structural defect)을 포함하는 결함 영역이 존재하는 그래핀(graphene)과 전구체 가스를 접촉시켜 결함 영역에 선택적으로 금속 또는 금속화합물을 형성하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0087] 본 발명의 일 실시예에 따른 방법에 있어, 그래핀과 전구체 가스(제1전구체 가스 및 제2전구체 가스를 포함)와의 접촉 전, 그래핀을 열처리하여 그래핀의 표면에 존재하는 유기물을 제거하는 단계가 더 수행될 수 있다.
- [0088] 전구체 가스, 특히 비금속원소를 함유하는 전구체 가스는 그래핀의 표면에 존재하는 유기물과도 반응하여 결함하기 쉽다. 이에 따라, 그래핀의 표면에 유기물이 잔류할 경우, 그래핀의 구조적 결함이 치유되기 보다는 유기물 상 이중 물질이 형성될 가능성이 매우 높으며, 유기물에 의해 그래핀의 구조적 결함이 표면으로 노출되지 않을 위험이 있다. 이에 따라, 그래핀을 열처리함으로써 그래핀에 존재하는 잔류 유기물(잔류 고분자를 포함함)을 제거한 후, 전구체 가스와의 접촉, 종게는 제1전구체 가스와 제2전구체 가스와의 교번 접촉이 수행되는 것이 좋다.
- [0089] 유기물의 분해를 위한 열처리는 300 내지 600 °C에서 30분 내지 2시간 동안 수행될 수 있으며, 불활성 기체가 흐르는 분위기에서 열처리가 수행될 수 있다. 불활성 기체의 흐름은 특별히 한정되지 않으나, 300 내지 800 sccm의 유속을 가질 수 있다.
- [0090] 본 발명은 상술한 그래핀의 결함 치유 방법에 의해 수득되는 결함 치유 그래핀을 포함한다.
- [0091] 본 발명은 결함이 치유된 그래핀인 결함 치유 그래핀을 제공한다.
- [0092] 본 발명의 일 실시예에 따른 결함 치유 그래핀은 그래핀; 및 그래핀의 구조적 결함(structural defect)을 포함하는 결함 영역에 선택적으로 결합된 이중 물질을 포함할 수 있다.
- [0093] 그래핀의 구조적 결함은 점 결함, 선 결함, 크랙(crack), 접힘(fold), 주름(wrinkles) 또는 원치 않는 다른 그래핀 층의 부분적 적층을 들 수 있는데, 이중 물질은 각 구조적 결함이 위치하는 곳으로부터 생성 및 성장된 것일 수 있다. 즉, 구조적 결함이 면 결함인 경우 이중 물질은 그 점 결함을 덮는 판 형상일 수 있으며, 구조적 결함이 선 결함인 경우 이중 물질은 선 결함을 덮는 띠 형상일 수 있다. 상술한 바와 유사하게, 이중 물질은 그래핀의 구조적 결함에 대응하는 형상을 가지되, 그래핀의 구조적 결함을 덮는 형태일 수 있다.
- [0094] 결함 영역에 선택적으로 결합 형성된 이중 물질은 금속 또는 금속화합물일 수 있으며, 이중 물질이 그래핀의 구조적 결함과 화학 결합된 상태에 따라, 결함이 치유되며 그래핀의 결함 영역이 이중 물질에 의해 p형 또는 n형으로 도핑될 수 있다.
- [0095] 금속 또는 금속화합물의 금속은 전이후 금속, 금속 및 전이금속 군에서 하나 또는 둘 이상 선택되는 물질일 수 있다. 전이후 금속은 알루미늄, 갈륨, 인듐, 주석, 탈륨, 납 및 비스무트를 포함할 수 있고, 전이금속은 스칸듐, 이트륨, 란타넘, 티타늄, 지르코늄, 하프늄, 바나듐, 니오븀, 탄탈럼, 크롬, 몰리브덴, 텅스텐, 망간, 철, 루테튬, 코발트, 로듐, 이리듐, 니켈, 팔라듐, 백금, 구리, 은, 금, 아연 및 카드뮴을 포함할 수 있으며, 금속은 리튬, 나트륨, 칼륨, 루비듐, 세슘, 베릴륨, 마그네슘, 칼슘, 스트론튬 및 바륨을 포함할 수 있다.
- [0096] 금속화합물은 금속산화물, 금속질화물 및 금속황화물에서 하나 또는 둘 이상 선택된 물질일 수 있다. 이중 물질은 종게는 금속 화합물, 보다 종게는 금속 산화물일 수 있는데, 이를 통해, 그래핀의 구조적 결함을 보다 견고히 치유할 수 있고, 이중 물질에 의해 그래핀의 구조적 결함 영역을 안정적으로 덮을 수 있으며, 결함 치유 효과가 장시간 동안 극히 안정적으로 유지될 수 있다.
- [0097] 이중 물질은 결함 영역에 이중 물질을 이루는 이중 원소 별로, 2 내지 100층의 원자층이 적층 결합된 것일 수 있으며, 종게는 이중 물질을 이루는 이중 원소 별로 2 내지 30층, 보다 종게는 2 내지 10층, 보다 더욱 종게는 6 내지 8층의 원자층이 적층 결합된 것일 수 있다.
- [0098] 상세하게, 이중 물질이 금속과 같이 단일한 원소로 이루어진 경우, 이중 물질은 금속 원자층이 2 내지 100층이 쌓여 이루어진 것일 수 있다. 이중 물질이 금속화합물과 같이, 제1이중 원소 및 제2이중 원소를 포함하는 두 종 이상의 원소로 이루어진 경우, 제1이중 원소의 원자층과 제2이중 원소의 원자층이 서로 교번 적층되되, 제1이중

원소의 원자층과 제2이종 원소의 원자층 각각이 2 내지 100층으로 쌓여 이루어진 것일 수 있다. 이때, 기술적 의미를 보다 명확히 하기 위해, 원자층이라는 층의 표현을 사용한 것이며, 이러한 층이 구조적 결합 영역에 부분적으로 형성된 층으로 해석될 수 있으며, 그래핀의 노출 표면을 모두 덮은 층으로 한정 해석될 수 없음은 물론이다.

[0099] 결합 영역에 이종 물질을 이루는 이종 원소 별로, 2 내지 100층의 원자층, 총계는 2 내지 30층, 보다 총계는 2 내지 10층, 보다 더욱 총계는 6 내지 8층의 원자층이 적층 결합되는 경우, 이종 물질 자체에 의한 그래핀의 물리적 특성 저하는 방지하면서도, 그래핀의 구조적 결합을 효과적으로 치유할 수 있다.

[0100] 이종 물질이 금속화합물일 때, 이종 물질이 이종 원소 별로, 2 내지 100층의 원자층, 총계는 2 내지 30층, 보다 총계는 2 내지 10층, 보다 더욱 총계는 6 내지 8층의 원자층이 적층 결합되는 경우, 금속화합물은 비화학양론 상태일 수 있다. 비화학양론상태의 금속화합물은 그래핀의 결합 영역을 n형 또는 p형으로 크게 도핑 시킬 수 있으며, 결합 치유 전 그래핀의 시트 저항(sheet resistance)을 기준으로, 도핑의 장기적인 안정성을 유지할 수 있다.

[0101] 상세하게, 금속 화합물에 의한 도핑은 그래핀의 라만 스펙트럼을 기준으로 논할 수 있는데, 본 발명의 일 실시예에 있어, 결합 치유 전 그래핀의 라만 스펙트럼을 기준으로, G 밴드 및 2D 밴드의 단파장 이동(blue shift)이 이루어질 수 있다. G 밴드 및 2D 밴드의 이동은 그래핀의 도핑을 가늠할 수 있는 척도로, 결합 치유 전 그래핀을 기준으로 각각  $1598\text{cm}^{-1}$  및  $2698\text{cm}^{-1}$ 에 위치하는 피크이다. 결합 영역에 비화학양론 상태의 금속화합물을 형성시킴으로써, G 밴드 및 2D 밴드의 단파장 이동(blue shift) 또는 장파장 이동(red shift)을 보다 증가시킬 수 있으며, 시트저항이 단시간 내에 열화되는 일반적인 화학적 도핑과는 달리 장시간 동안의 도핑 안정성이 확보될 수 있다.

[0102] 제조 방법적으로, 결합 영역에 형성되는 이종 물질은 상술한 i) 내지 ii)스텝을 포함하는 일 사이클 또는 상술한 i) 내지 iv) 스텝을 포함하는 일 사이클이 반복 수행되어 형성된 것일 수 있는데, 이를 통해 그래핀의 구조적 결합을 핵생성 장소로 이종 물질이 생성되어 결합 영역에 선택적으로 이종 물질이 형성될 수 있으며, 구조적 결합과 화학적으로 결합된 상태의 이종 물질이 형성될 수 있다.

[0103] 본 발명은 상술한 결합 치유 그래핀을 포함하는 소자를 포함한다. 결합 치유 그래핀을 포함하는 소자는 그래핀을 그 구성요소로 함유하는 어떠한 소자이든 무방하다. 일례로, 그래핀 함유 소자는 그래핀이 전도성 물질로써 소자의 전극이나 배선으로 구비되는 소자, 그래핀이 반도체 물질로써 광활성 영역이나 채널 영역에 구비되는 소자, 또는 그래핀이 검출대상 물질과 반응하는 센싱 물질로써 구비되는 전기적 광학적 검출 소자를 포함할 수 있다. 구체적으로 그래핀 함유 소자는 광 소자, 전기 소자, 태양전지 또는 검출 소자를 포함할 수 있으며, 광 소자는 발광 소자를 포함할 수 있고, 전기 소자는 트랜지스터를 포함할 수 있으며, 검출 소자는 바이오 센서 또는 가스 검출 센서를 포함할 수 있다.

[0104] 이하, 화학적 합성 방법을 이용하여 그래핀을 제조하고, 제조된 그래핀을 실리카 기판으로 전사한 후 원자층 증착 방법을 이용하여 그래핀의 결합을 치유한 실시예를 제공하나, 본 발명이 후술하는 실시예에 의해 한정되어 해석될 수 없음은 물론이다.

[0105] (제조예)

[0106] 화학적 합성에 의한 그래핀의 제조

[0107]  $25\ \mu\text{m}$  두께의 구리 포일(Alfa-Aecer; 99.8 %, No. 13382)을 2 인치 직경의 퀴즈 튜브에 장입한 후, 튜브 내 압력을 600mTorr으로 조절하였으며, 그 후 50 sccm의 아르곤 및 20 sccm의 수소 가스의 혼합 가스를 흘리며  $1000\ ^\circ\text{C}$ 로 가열하였다.  $1000\ ^\circ\text{C}$ 로 가열된 튜브에 30 sccm의 메탄( $\text{CH}_4$ )과 20sccm의 수소의 혼합 가스를 20분 동안 주입한 후 튜브를 냉각하여 그래핀을 수득하였다.

[0108] 구리 포일상 그래핀을  $2\text{x}2\text{cm}$ 로 절단한 후, 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA; Microchem, Inc. 950 A4) 용액을 그래핀 상에 스핀 코팅(2500 rpm, 30초)하고  $80\ ^\circ\text{C}$ 에서 2분 동안 건조하여 PMMA 희생층을 제조하였다.

[0109] 구리 포일의 양 면에 형성된 그래핀 중, PMMA 희생층이 형성되지 않은 일 면의 그래핀은 산소 플라즈마를 이용하여 제거하였으며, 일 면의 그래핀이 제거된 구리 포일-그래핀-PMMA 희생층의 적층체를 0.1M 몰농도의 암모늄 퍼설페이트 용액( $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ )에 8시간 동안 띄워(floating) 구리 포일을 제거하였다.

[0110] 구리 포일이 제거된 그래핀-PMMA 희생층을 탈이온수로 세척한 후, 산소 플라즈마로 표면 처리된  $300\text{nm}$  두께의

SiO<sub>2</sub>가 형성된 Si 기판에, SiO<sub>2</sub> 표면과 그래핀이 서로 접하도록 적층하였다. 이후, 공기중 2시간 동안 건조한 후 110℃로 1시간 동안 가온하여 그래핀을 기판에 결합시켰으며, 이후, 60℃의 아세톤에 담겨 PMMA 회생층을 제거하였다. 이후, 그래핀에 잔류하는 폴리머(PMMA) 잔류물을 제거하기 위해, 기판에 전사된 그래핀을 500 sccm 아르곤 분위기에서 350℃로 1시간동안 열처리 하였다.

- [0111] (실시예)
- [0112] 제조예에서 제조된 그래핀(폴리머 잔류물이 제거된 그래핀-기판 적층체)을 원자층 증착 챔버(S200, Savannah)에 장입하고, 100℃의 온도 및 20 sccm의 질소가스가 흐르는 분위기에서 30분 동안 방치하였다. 이후, TMA(trimethylaluminum, Al(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Aldrich, 99.99%) 및 H<sub>2</sub>O를 전구체 가스로 하여, 원자층 증착을 수행하여 결합 치유 그래핀을 제조하였다.
- [0113] 상세하게, 원자층 증착은 H<sub>2</sub>O(gas) 펄스-제1퍼징-TMA 펄스-제2퍼징을 일 사이클로 하여, 1회 내지 100회의 사이클을 반복 수행하였다. 상세한 사이클 조건은 다음과 같다. H<sub>2</sub>O 펄스는 20 sccm의 H<sub>2</sub>O(g)를 0.1초 동안 공급한 후 20초 동안 그래핀에 노출되도록 하였으며, 20 sccm의 질소를 20 초동안 공급하여 제1퍼징을 수행하였다. TMA 펄스는 20 sccm의 TMA(g)를 0.015초 동안 공급한 후 20초 동안 그래핀에 노출되도록 하였으며, 20 sccm의 질소를 30 초동안 공급하여 제2퍼징을 수행하였다.
- [0114] 실시예에서 제조된 결합 치유 그래핀의 전기적 특성은 4침법 시스템(four-point probe system, CM-100, AiT)을 이용한 면 저항을 측정하여 수행되었으며, 원자층 증착 전 후로 동일 그래핀에 대해 면 저항을 측정하였다.
- [0115] 실시예에서 제조된 결합 치유 그래핀의 수 접촉각은 접촉각 측정 장치(DSA 100, Kruss<sup>®</sup>)를 이용하여 측정하였으며, 3 μl의 물방울을 결합 치유 그래핀의 적어도 6개 이상의 영역에 떨어뜨려 측정하였다.
- [0116] 실시예에서 제조된 결합 치유 그래핀의 XPS(X-ray Photoelectron spectroscopy) 분석은 Al K α X-선을 이용((Multilab 2000, Thermo)하여 수행되었으며, 스팟 사이즈는 0.5 μm<sup>2</sup>이었다.
- [0117] 실시예에서 제조된 결합 치유 그래핀의 라만 분석은 라만 분석 장치(inVia Raman microscope, Renishaw)를 이용하여 수행되었으며, 514nm 레이저를 이용하되, 레이저에 의한 가열을 피하기 위해 레이저 파워 밀도는 100 μW/μm<sup>2</sup>이하로 유지되었다.
- [0118] 실시예에서 제조된 결합 치유 그래핀의 AFM(Atomic force microscopy) 분석은 접촉 모드나 비접촉 모드로 수행되었으며, AFM 팁에는 5nN의 힘이 인가되었다. 스캔 속도는 0.5Hz였으며, 스캔 영역은 5x5 μm였고, 분해능은 256x256 픽셀이었다.
- [0119] 도 1은 원자층 증착 전 후의 그래핀 표면을 관찰한 AFM(Atomic force microscopy) 이미지와 AFM 이미지에서 푸른색 점선으로 표시된 부분에 해당하는 높이 프로파일(height profile) 및 AFM 분석 결과에 기반한 모식 단면도이다. 상세하게, 도 1(a) 및 도 1(d)는 원자층 증착 전의 그래핀(이하, bare 그래핀으로 지칭) 표면을 관찰한 결과 및 해당 모식도이며, 도 1(b) 및 도 1(e)는 실시예에서 원자층 증착에서 사이클을 10회 반복 수행하여 얻어진 그래핀 표면을 관찰한 결과 및 해당 모식도이며, 1(c) 및 도 1(f)는 실시예에서 원자층 증착에서 사이클을 100회 반복 수행하여 얻어진 그래핀 표면을 관찰한 결과 및 해당 모식도이다.
- [0120] 도 1에서 알 수 있듯이, bare 그래핀에 약 2nm의 높이를 갖는 많은 수의 주름(wrinkle)이 존재함을 알 수 있으며, 10회의 사이클 수행시 1차원 선 결합을 포함하는 결합 영역에 선택적으로 이중 화합물이 핵생성됨을 알 수 있다. 도 1에서, 아일랜드(island) 형태의 이중 화합물들은 그래핀에 존재하는 0차원 결합인 점 결합을 핵 생성 장소(nucleation site)로 하여 형성된 것으로 해석될 수 있다. 1차원 결합과 0차원 결합 모두 거의 같은 속도로 이중 화합물이 핵생성 및 성장함을 확인 할 수 있으며, 결합의 종류 및 크기에 무관하게 이중 화합물이 결합 영역에 선택적으로 형성됨을 확인할 수 있다. 사이클이 100회 반복 수행된 샘플의 경우, 이중 화합물이 핀홀을 갖는 불연속적 막 형태로 그래핀의 거의 전 표면을 덮는 것을 알 수 있다.
- [0121] 도 2는 실시예에서 사이클이 4회 반복 수행된 샘플의 HR-TEM 이미지(도 3(a))이며, 도 2(b)는 도 2(a)에서 노란색으로 도시된 선 윗 부분의 전자회절패턴이며, 도 2(c)는 도 2(a)에서 노란색으로 도시된 선 아랫 부분의 전자회절패턴이며, 도 2(d)는 도 2(a)의 전 영역의 전자회절패턴이다.
- [0122] 도 2(b) ~ 도 2(d)를 통해, 도 2(a)의 그래핀 영역이 총 3개의 그래인(grain)으로 이루어져 있음을 알 수 있으며, 단일한 하부 그래핀층 상에 2개의 상부 그래핀층이 위치함을 알 수 있다. 도 2(a)에 도시된 노란 색 선은

전자회절패턴 분석 결과를 바탕으로 분석된 상부 두 그래핀 층간의 입계(grain boundary)를 도시한 것이다. 도 2(a) 내지 도 2(d)를 통해 그래핀의 입계가 존재하는 영역에 선택적으로 이중 화합물이 형성된 것을 알 수 있다.

[0123] 도 3(a)는 실시예에서 사이클이 4회 반복 수행된 샘플의 투과전자현미경 암시야상(dark field image)이며, 도 3(b)는 도 3(a)에 도시된 영역의 TEM-EDX를 이용한 원소분석 결과를 맵핑한 것으로, Al 원소의 맵핑 결과를 도시한 것이다. 도 3에서 알 수 있듯이 Al이 그래핀 표면 전체에서 전반적으로 검출되지 않고, 결합이 위치하는 특정 영역에서만 검출되는 것을 확인할 수 있다.

[0124] 도 4는 사이클이 0회, 2회, 4회, 6회, 8회, 10회 또는 100회 반복 수행된 샘플의 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy) 분석 결과를 도시한 도면으로, 도 4(a)는 Al 2p 피크를, 도 4(b)는 Cls 피크를 도시한 도면이다. 도면에서 0c, 2c, 4c, 6c, 8c, 10c 및 100c는 사이클이 0회, 2회, 4회, 6회, 8회, 10회 및 100회 반복 수행된 샘플의 결과임을 의미한다. 도 4에서 알 수 있듯이 단 2회의 사이클 반복 수행으로도 Al이 검출됨을 확인할 수 있다. 284.6 eV에 위치하는 C 1s 피크는 그래핀 내 탄소의 SP<sup>2</sup>결합에 의한 것이며, 사이클 반복 수행 횟수에 거의 무관하게 동일한 위치에서 피크가 검출되는 것을 확인할 수 있다. Al의 경우, 메탈 알루미늄의 Al 2p 피크의 위치는 74 eV이고, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 Al 2p 피크의 위치는 76 eV이다. 도 4(a)에서 알 수 있듯이, Al 2p의 피크가 금속 알루미늄 상태(74eV)와 화학양론비의 알루미늄 산화물 상태(76 eV)사이에 위치하는 것을 알 수 있으며, 사이클 반복 수행 횟수가 증가할수록 알루미늄 산화물 상태 쪽으로 이동하는 것을 확인할 수 있다. Al의 낮은 결합 에너지는 산소 부족 상태에서 기인된 전형적인 결과이며, 이를 통해 비화학양론 상태인 Al<sub>x</sub>O<sub>y</sub>가 형성된 것을 알 수 있다.

[0125] 도 5는 실시예에서 제조된 샘플의 라만 분석 결과를 도시한 도면으로, 도 5(a)는 사이클 반복 수행 횟수에 따른 라만 스펙트럼을 도시한 도면이다. 도 5(a)에서 0c, 2c, 4c, 6c, 8c, 10c, 20c 및 100c는 실시예에서 사이클이 0회, 2회, 4회, 6회, 8회, 10회, 20회 또는 100회 반복 수행된 샘플의 결과임을 의미한다. 도 5(b)는 도 5(a)의 라만 스펙트럼상 G밴드의 위치를 x축으로, 2D 밴드의 위치를 y축으로 하여 G밴드와 2D 밴드간의 상관 관계를 도시한 도면이다. bare 그래핀의 경우, 원자층 증착 전 열처리를 통해 수분과 잔류 불순물(유기물)을 제거했음에 따라, 그래핀 고유의 라만 스펙트럼을 가짐을 알 수 있다. 원자층 증착이 수행되며 비화학양론비의 Al<sub>x</sub>O<sub>y</sub>가 결합 영역에 형성됨에 따라, G 밴드 및 2D 밴드의 단파장 이동(blue shift)을 확인할 수 있다. 2D 밴드의 이동은 주로 전하 이동(charge transfer)에 의한 것으로 단파장 이동은 정공 도핑, 장파장 이동(red shift)은 전자 도핑에 의한 것으로 알려져 있다. 도 5를 통해, 단지 사이클을 두 번 반복 수행한 경우에도, 그래핀의 p형 도핑이 발생하는 것을 알 수 있으며, 8회의 반복 수행시 G 밴드가 1603cm<sup>-1</sup>까지, 2D 밴드가 2707cm<sup>-1</sup>까지 단파장 이동을 확인할 수 있다.

[0126] 도 6은 실시예에서 제조된 결합 치유 그래핀의 면 저항을 측정 도시한 도면으로, 사이클의 반복 수행 횟수 별 그래핀의 면 저항을 도시한 도면이다. 도 6에서 x축은 실시예에서 수행된 사이클의 반복 횟수이며, y축은 x축에 해당하는 횟수로 사이클이 반복 수행되어 원자층 증착이 수행된 그래핀의 면 저항을 원자층 증착이 이루어지기 전 그래핀(bare 그래핀)의 면 저항으로 나눈 비이다.

[0127] 도 6에서 알 수 있듯이, 단 2회의 사이클 반복 수행에도 그래핀의 면 저항이 감소하는 것을 알 수 있으며, bare 그래핀이 열처리에 의해 유기 잔류물이 제거된 것임에 따라, 그래핀의 면 저항 감소는 그래핀의 구조적 결합의 치유에 의한 것임을 알 수 있다. 2회 내지 30회로 사이클 반복 수행된 샘플의 경우 모두 bare 그래핀보다 낮은 면 저항을 가짐을 알 수 있으며, 나아가 6회 및 8회의 사이클 반복 수행시 15%에 이르는 현저한 면 저항의 감소가 발생함을 알 수 있다. 100회의 사이클 반복 수행시, 알루미늄산화물이 그래핀의 표면 대부분을 덮어 절연층으로 작용함에 따라 면 저항이 오히려 증가함을 알 수 있다. 이때, 도 6의 면 저항 비(결합 치유 그래핀의 면저항/bare 그래핀의 면저항)는 동일 그래핀에 대해 원자층 증착 전/후의 면저항 비임에 따라, 그래핀의 면저항 측정 자체에 의한 손상으로 실제 그래핀의 면 저항보다도 더 높은 면저항이 측정될 수 있다. 이를 감안하는 경우, 실시예를 통해 결합을 치유한 그래핀의 면 저항은 측정 값보다도 더 낮은 값을 가질 것으로 예측할 수 있다.

[0128] 도 7은 실시예에서 제조된 결합 치유 그래핀의 수 접촉각을 측정 도시한 도면으로, 사이클의 반복 수행 횟수 별 그래핀의 수 접촉각을 도시한 도면이다. 도 7에서 알 수 있듯이 bare 그래핀(도 7의 A)의 경우 84.7°에 이르는 수 접촉각을 가져 발수 특성을 나타냄을 알 수 있다. 반면, 100회의 반복 수행이 이루어진 샘플(도 7의 D)의 경우 알루미늄 산화물의 통상적인 수 접촉각인 19° 정도의 접촉각을 가져, 도 6의 결과와 부합하게 그래핀의 표면 거의 대부분이 알루미늄 산화물로 덮인 것을 알 수 있다. 반면, 결합 영역에 선택적으로 비화학양론비를 갖는

알루미늄 산화물이 결합 형성되는 경우, 즉, 사이클이 2 내지 30회 반복 수행되는 경우, bare 그래핀 보다도 수 접촉각이 증가함을 확인할 수 있다. 면저항의 큰 감소가 발생하는, 사이클이 2 내지 10회의 반복 수행된 샘플의 경우 수 접촉각의 증가 정도 또한 커짐을 알 수 있으며, 15%에 이르는 현저한 면저항의 감소가 발생하는, 사이클이 6 내지 8회의 반복 수행된 샘플의 경우 수 접촉각의 증가가 10°에 이르는 것을 알 수 있다.

[0129] 도 8은 실시예에서 10회 반복 사이클이 수행된 샘플의 횡력(lateral force) 측정 결과를 도시한 도면으로, 접촉 모드의 AFM을 이용한 결과이다. 도 8(a)는 10회 반복 사이클이 수행된 샘플의 AFM 이미지이며, 도 8(b)는 도 8(a)에 도시된 영역의 횡력 이미지이며, 도 8(c)는 도 8(b)의 실 세로선으로 표시된 영역의 전압 프로파일을 도시한 도면이다. 도 8에서 알 수 있듯이, 비화학양론 상태의 Al<sub>x</sub>O<sub>y</sub>가 결합 형성된 결합 영역은 그래핀 자체의 표면보다 더 큰 마찰력을 가짐을 알 수 있으며, 이를 통해 비화학양론 상태의 Al<sub>x</sub>O<sub>y</sub>와 그래핀이 매우 공고하게 결합되어 있는 것을 확인할 수 있다.

[0130] 결합 치유 직후 면 저항을 측정하고, 상온 상압에서 한 달동안 방치한 후 면 저항을 재 측정하여, 결합 치유된 그래핀의 안정성을 시험하였다. 2회 내지 30회로 사이클이 반복 수행된 샘플의 경우, 면저항의 변화가 10%((한 달후 면저항-결합 치유 직후 면저항)/결합 치유 직후 면저항 \* 100) 이내임을 확인하였으며, 특히 2 내지 10회로 사이클이 반복 수행된 샘플의 경우 면저항의 변화가 5% 이내로 거의 변화가 없음을 확인하였다. 나아가, 2 내지 10회로 사이클이 반복 수행된 샘플의 경우 10개월이 흐른 시점에서도 면저항의 변화가 거의 발생하지 않음을 확인하였다.

[0131] 도 9는 실시예와 동일하게 실시하되, 아르곤 분위기에서 350°C로 1시간동안 열처리하지 않은 그래핀을 그 대상으로 사이클을 반복 수행한 경우, 사이클 반복 수행 횟수에 따른 그래핀의 면 저항 비를 측정 도시한 도면이다. 도 9에서 알 수 있듯이, 그래핀 표면에 유기물이 잔류하는 경우 유기물에 히드록시기가 결합하며 유기물 상 원치 않는 알루미늄 산화물층이 형성됨을 알 수 있다. 이에 의해, 그래핀의 표면에 비전도성의 알루미늄 산화물이 불필요하게 형성됨에 따라 그래핀의 면저항이 오히려 증가함을 알 수 있다. 이를 통해, 그래핀 자체의 구조적 결합을 치유하기 위해, 그래핀에 존재하는 유기 잔류물질들을 먼저 제거한 후, 그래핀의 결합 영역에 이중 물질을 선택적으로 결합 형성시키는 것이 바람직함을 알 수 있다.

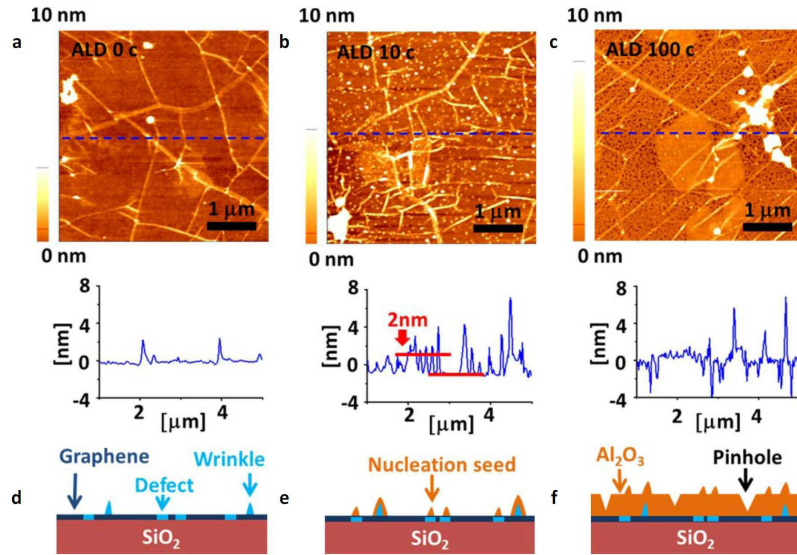
[0132] 이상과 같이 본 발명에서는 특정된 사항들과 한정된 실시예 및 도면에 의해 설명되었으나 이는 본 발명의 보다 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것일 뿐, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다.

[0133] 따라서, 본 발명의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

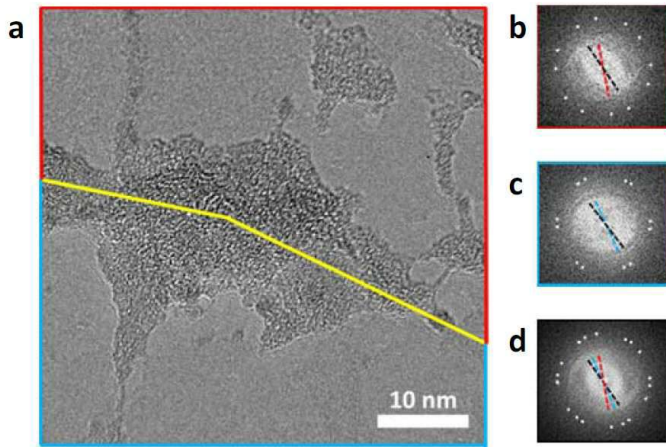


도면

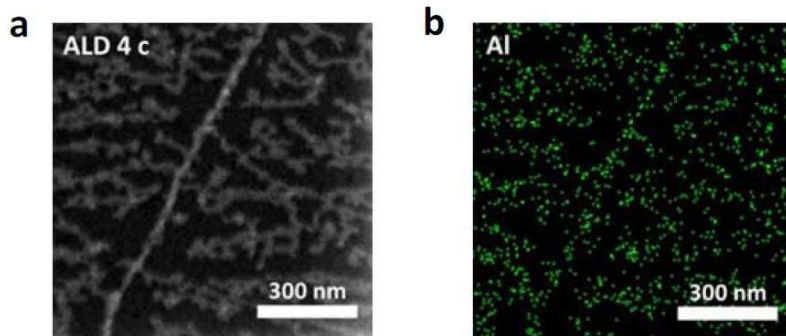
도면1



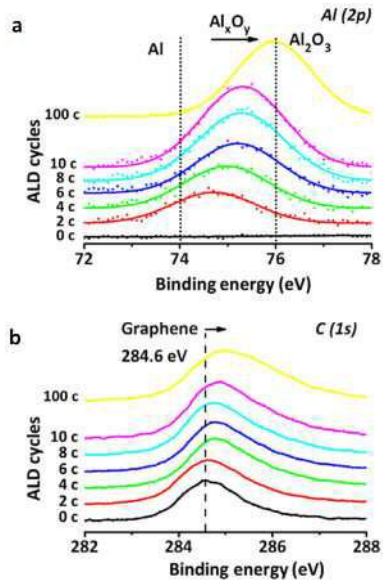
도면2



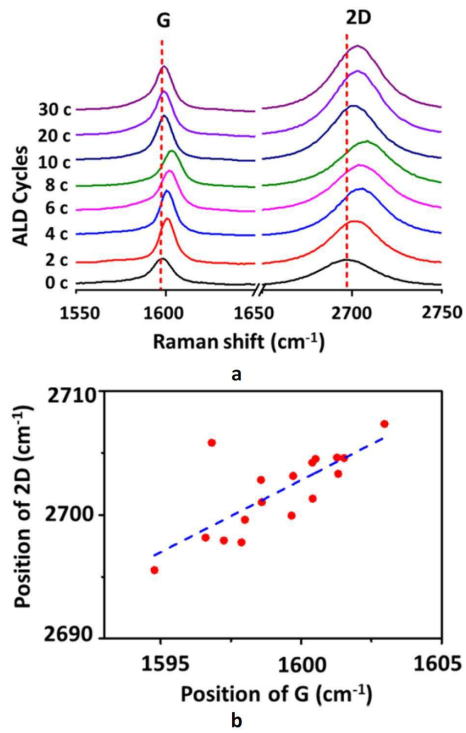
도면3



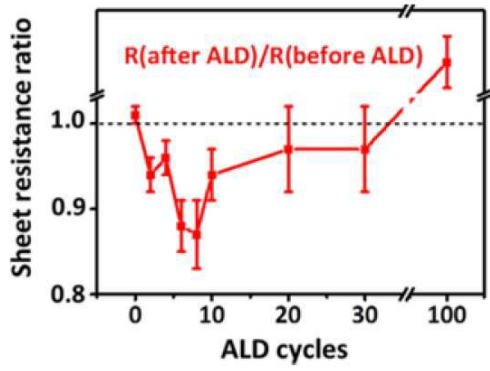
도면4



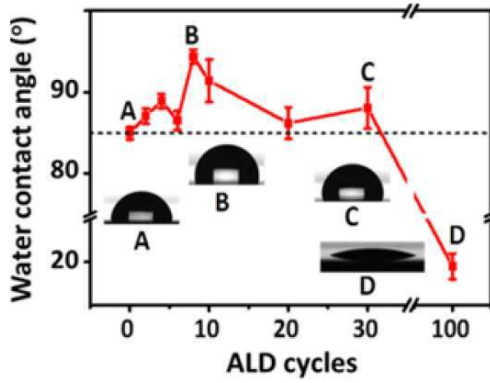
도면5



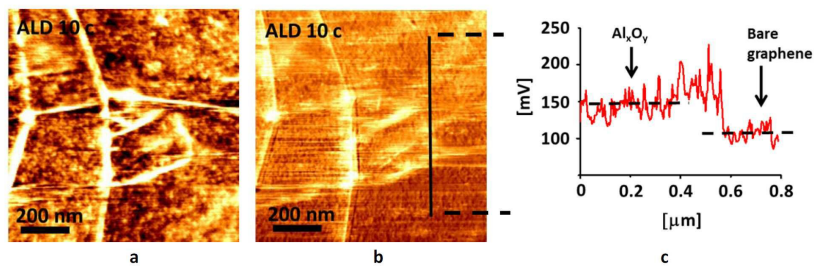
도면6



도면7



도면8



도면9

