



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

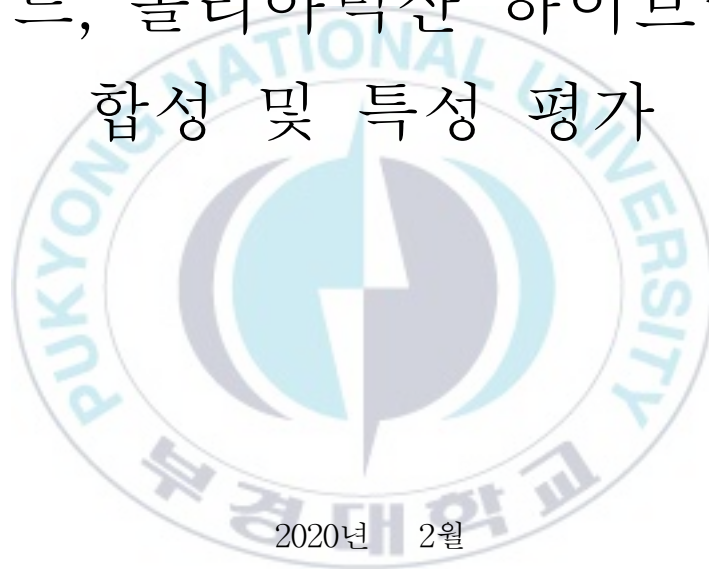
저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공 학 석 사 학 위 논 문

그래핀 표면 기능화와 이를 이용한
폴리이미드, 폴리아믹산 하이브리드 물질
합성 및 특성 평가



2020년 2월

부경대학교 대학원

융합디스플레이공학과

박 한 은

공학석사학위논문

그래핀 표면 기능화와 이를 이용한
폴리이미드, 폴리아믹산 하이브리드 물질
합성 및 특성 평가

지도교수 임 권 택

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함.

2020년 2월

부경대학교 대학원

융합디스플레이공학과

박 한 은

박한은의 공학석사 학위논문을 인준함.

2020년 2월



위원장 이학박사 김 종 태 (인)

위원 이학박사 정 연 태 (인)

위원 이학박사 임 권 택 (인)

목 차

목차	i
표 목차	ii
그림 목차	iii
ABSTRACT.....	iv
제 I 장 서 론.....	1
제 II 장 이 론.....	3
1. 그래핀(Graphene).....	3
1.1. 그래핀(Graphene).....	3
1.2. 그래핀의 전자구조.....	4
1.3. 그래핀의 특성.....	5
1.4. 그래핀의 합성.....	7
2. 폴리이미드(Poly Imide).....	9
2.1. 폴리이미드(Poly Imide).....	9
2.2. 투명 폴리이미드(Colorless Poly Imide - CPI).....	10
2.3. PI의 CTC를 감소시키는 분자구조.....	11
2.4. CPI를 만들 수 있는 모노머.....	13
2.5. CPI복합체 필름 제조 방법.....	15
제 III 장 실 험.....	16
1. 시약.....	16
2. Graphene의 Surface Modificaion.....	16
2.1. Graphene Oxide(GO) 합성.....	16
2.2. Amine group Surface Modification of GO.....	18
2.3. Imide group Surface Modification of GO.....	18
3. PI 필름의 제조.....	20
3.1. PI의 합성.....	20
3.2. 이미드화(Imidization).....	21

3.3. Modified Graphene - PI 복합 필름의 제작.....	23
4. 측정방법 및 측정기구.....	24
제 IV 장 결과 및 고찰.....	25
1. Modified Graphene의 특성분석.....	25
1.1. Graphene Oxide(GO).....	25
1.2. Amine Group Modified Graphene.....	27
1.3. Imide Group Modified Graphene.....	28
2. 투명 폴리이미드(Colorless Polyimide).....	31
3. Surface Modified Graphene/PI Hybrid film.....	32
제 V 장 결 론.....	39
제 VI 장 참고 문헌.....	40

표 목 차

[표 1] Physical properties of graphene.....	6
--	---

그림 목 차

[그림 1] (a) 그래핀의 분자구조, (b) 그래핀의 밴드 구조.....	4
[그림 2] 화학적 산화 환원 반응을 통한 그래핀의 제조 과정.....	8
[그림 3] 전자전이 복합화(CTC) 이론의 분자 모델.....	12
[그림 4] CTC를 감소시킬 수 있는 구조.....	12
[그림 5] CPI가 가능한 무수물 구조.....	13
[그림 6] CPI가 가능한 디아민 구조.....	14
[그림 7] GO의 합성 반응모식도.....	17
[그림 8] Imide Surface Modification of Graphene 반응모식도.....	19
[그림 9] CPI 합성 반응모식도.....	22
[그림 10] 복합 필름의 제작 과정.....	23

[그림 11] UV-Vis spectrometer of GO.....	25
[그림 12] FT-IR peak of GO.....	26
[그림 13] FT-IR peak of GO, G-NH ₂	27
[그림 14] FT-IR peak of G-I	28
[그림 15] GO와 G-I의 TGA 측정 결과	29
[그림 16] GO의 TEM 이미지(왼쪽), G-I의 TEM 이미지(오른쪽).....	30
[그림 17] FT-IR peak of PAA, PI.....	32
[그림 18] PI, 0.1wt%, 0.3wt%, 0.5wt%, 0.7wt%, 1.0wt% hybrid 필름 투과율 측정.....	33
[그림 19] Hybrid 필름의 육안 관측 사진 a) PI film, b) 0.1wt% G-I + PI film, c) 0.3wt% G-I + PI film, d) 0.5wt% G-I + PI film, e) 0.7wt% G-I + PI film, f) 1.0wt% G-I + PI film.....	34
[그림 20] Hybrid 필름의 TGA 측정 결과.....	35
[그림 21] Hybrid 필름의 Graphene flake 주변 SPM 확대 이미지(격자 size 400nm) a) 0.1wt% G-I + PI film, b) 0.3wt% G-I + PI film, c) 0.5wt% G-I + PI film, d) 0.7wt% G-I + PI film, e) 1.0wt% G-I + PI film.....	36
[그림 22] Hybrid 필름의 표면 FE-SEM 이미지(격자 size 200um) a) PI film, b) 0.1wt% G-I + PI film, c) 0.3wt% G-I + PI film, d) 0.5wt% G-I + PI film, e) 0.7wt% G-I + PI film, f) 1.0wt% G-I + PI film.....	37
[그림 23] Hybrid 필름의 Graphene flake 주변 FE-SEM 확대 이미지(격자 size 5um) a) 0.1wt% G-I + PI film, b) 0.3wt% G-I + PI film, c) 0.5wt% G-I + PI film, d) 0.7wt% G-I + PI film, e) 1.0wt% G-I + PI film.....	38

Synthesis and Characterization of Polyimide, Polyamic Acid Hybrid materials using Surface Functionalized Graphene

Han Eun Park

Department of Display Science and Engineering,
The Graduate School, Pukyong National University

Abstract

In this study, Forming of organic - inorganic hybrid material experiment was carried out. First, surface functionalized graphene was synthesized through the graphene oxide surface reduction. Imide moieties were attached to amine - surface functionalized graphene using a step-by-step condensation and thermal imidization method. Second, transparent Polyimide (PI), Polyamic Acid (PAA) was prepared by a step growth polymerization of diamine monomer and dianhydride monomer. Finally, each obtained material was mixed together by using organic solvent. The solution was then spin-coated on a cleaned glass substrate and totally organic - inorganic hybrid material layer was successfully casted.

제 I 장 서 론

그래핀은 sp^2 혼성화된 탄소원자의 2차원 벌집구조 평면집단으로 넓은 표면적, 높은 전하 이동성, 높은 Young's modulus, 열전도율, 광투과율, 높은 전기 전도성과 같은 많은 특성을 가지고 있어 투명 전도성 전극, 바이오 센서 및 전기 화학 센서, 슈퍼 커패시터, 리튬 이온 배터리, 연료 전지 및 광전지와 같은 다양한 분야에 활용도가 있다. 또한 최근 그래핀의 높은 광투과율 때문에 디스플레이 산업에서 그래핀을 활용한 연구가 활발히 진행 중이다. 그래핀을 제작하는 방법 중 흑연의 산화 환원과정을 통한 exfoliated graphene oxide는 표면에 많은 functional group을 가지고 있어 다양한 surface modification이 가능하다.

폴리이미드 (PI)는 열 산화 안정성, 교유한 전기적 특성, 높은 방사선 및 용매 저항성, 높은 기계적 강도 등 우수한 특성을 기반으로 항공 우주분야, 자동차산업, flexible 회로기판, LCD의 액정 배향막, 코팅 및 접착제 등의 전자, 전기재료로 널리 사용된다. 그러나 방향족 폴리이미드는 특유의 진한 노란색으로 디스플레이 분야에서는 제한적인 사용을 보인다. 이러한 PI가 색을 띄게 되는 이유는 전자 전이 복합화 (Charge Transfer Complex, CTC)이론으로 설명되어진다. 따라서 분자내의 CTC를 감소시키기 위하여 주사슬 내에 trifluoromethyl ($-CF_3$), sulfone ($-SO_2$), ether ($-O-$)와 같은 전기음성도가 비교적 강한 원소들의 도입으로 π 전자의 이동에 제한을 주어 공명효과를 낮추는 방법이 있으며, 모노머 분자 내에 벤젠이 아닌 올레핀계 환형 (cycloolefin) 구조를 도입하여 분자 내에 존재하는 π 전자의 밀

도를 감소시켜 마찬가지로 공명효과를 낮추어 CTC를 감소시킬 수 있다.

본 연구에서 PI합성에 사용한 모노머는 trifluoromethyl ($-CF_3$)기를 도입한 dianhydride 모노머와, sulfone ($-SO_2$)기를 도입한 diamine 모노머이다. 따라서 기존의 PI보다 광학적 투명성이 우수하지만, 열 안정성적인 측면에서는 떨어진다.

본 연구에서는 Surface Modification된 그래핀과 CPI를 이용하여 Hybrid film을 제작하고 그 특성을 평가하였다. GO의 surface modification은 성공적으로 수행되었고, CTC를 감소시키는 모노머가 사용된 PI 또한 성공적으로 합성되었다. GO의 surface modification으로 열 안정성을 상당히 증대시킬 수 있었고, PAA고분자 용액에 G-I를 고르게 분산시켜 스핀코팅 후 열적 이미드화를 한 필름에서 광 투과도의 큰 손실 없이 필름의 열 안정성이 상당히 향상되었다.

제 II 장 이 론

1. 그래핀(Graphene)

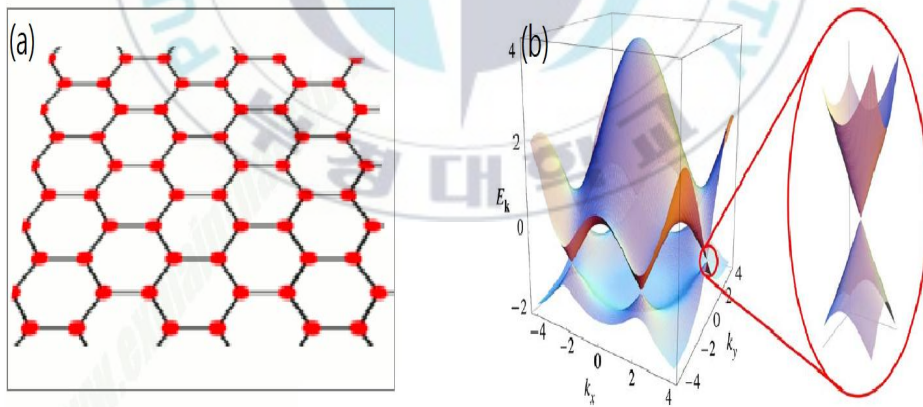
1.1. 그래핀(Graphene)

20세기 최초의 플라스틱 소재의 발견 이후 가장 혁신적인 꿈의 소재라고 불리는 것이 바로 그래핀(Graphene)이다. 이론적인 탄소구조로만 존재하던 그래핀은 2004년 Novoselov, Geim 연구 그룹에 의해서 최초의 실제적인 존재가 확인되었다. 그 이후 2005년 영국의 맨체스터 대학 연구팀과 미국의 컬럼비아 대학의 김필립 (Phillip Kim) 교수 연구팀이 그래핀 평면 내에 존재하는 전자들의 특이한 거동을 보이고 있음을 반정수 양자 홀 효과 (Half-Integer Quantum Hall Effect)를 관측함으로써 실험적으로 증명하였다. 이것이 기점이 되어 현재 전 세계적으로 상용화를 이루기 위해서 활발한 연구가 진행되고 있다.

sp^2 혼성화된 탄소원자의 2차원 벌집구조 평면집단인 그래핀은 이론적인 넓은 표면적 ($2630\text{m}^2\text{g}^{-1}$), 높은 전하 이동성 ($200,000\text{cm}^2\text{v}^{-1}\text{s}^{-1}$) [1,2], 높은 Young's modulus ($\sim 1.0\text{TPa}$) [3], 열전도율 ($\sim 5000\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) [4], 광 투과율 ($\sim 97.7\%$) [5], 높은 전기 전도성 [6]과 같은 많은 특별한 특성을 나타낸다. 이러한 특성으로 인해 그래핀은 투명 전도성 전극 [7,8], 바이오 센서 및 전기 화학 센서 [9,10], 슈퍼 커패시터, 리튬 이온 배터리, 연료 전지 및 광전지와 같은 에너지 저장 시스템과 같은 분야에 잠재적인 활용도가 있다 [11-18]. 무엇보다도 그래핀의 높은 광 투과율 때문에 디스플레이 산업에서 응용 연구가 활발히 진행 중이다.

1.2. 그래핀의 전자구조

그래핀을 구성하고 있는 탄소원자의 최외각 전자는 4개이다. 그 중 3개는 sp^2 혼성 오비탈 (sp^2 hybrid orbital)을 형성하여 강한 σ 공유결합을 이룬다. 나머지 1개의 전자는 주변 탄소의 남은 1개의 전자와 π 결합을 형성하여 그림1의 (a)와 같이 벌집 모양 (honeycomb)의 규칙적인 격자구조를 탄소원자가 가진다. 일반적인 물질이 가전자 대역 (valence band)과 전도 대역 (conduction band)를 가지며 그 차이인 밴드 갭 (band gap)을 가지는 반면에, 그래핀은 이와는 상이한 밴드구조를 가진다. (b). 또한 이러한 구조로 인한 밴드 갭이 없어 표면에 전도성을 보인다.



[그림 1] (a) 그래핀의 분자구조, (b) 그래핀의 밴드 구조 [19].

1.3. 그래핀의 특성

그래핀의 화학적 성질은 그래핀 표면에 다양한 원자나 분자를 modification하여 전자 수용체 (electron accepting group), 전자 공여체 (electron donating group)의 기능을 추가하여 그래핀 자체의 전기 전도성을 조절할 수 있다. 또한 이런 화학반응을 통한 표면 modification은 그래핀 표면의 전자구조를 조절할 수 있고, 국소적인 부분만 반응시켜 채널을 만들어 TFT(Thin Film Transistor)와 같은 전자회로를 만들 수 있다. 따라서 flexible하고 transparent한 전자소자와 차세대 재료 분야에서 주목을 받고 있다 [20].

그래핀의 열적 성질은 그래핀은 완벽한 열 전도체이다. 그래핀은 다른 탄소 구조인 탄소나노튜브, 흑연, 다이아몬드보다 훨씬 더 우수한 열전도 특성 ($>5000 \text{ W/m/K}$)을 가지고 있다 [21]. 반면에 그래핀의 3D 적층된 흑연의 경우 수직 방향의 열전도도가 5배 낮아지는 단점이 있다. (1000 W/m/K)

아래 표1에 일반적인 그래핀의 특성을 나타내었다.

Properties	Parameters
basic chemistry ^a	C: (1s) ² (2s) ² (2p) ²
lattice structure	honeycomb lattice
lattice constant	a=1.42 Å
interplanar spacing	3.37 Å
mobility	
exfoliated	1.0 -1.5 ×10 ⁴ cm ² /V.sec
suspended	10 ⁶ cm ² /V.sec
quantum Hall effects	
graphene ^b	$\sigma_{xy} = \pm 4(N + \frac{1}{2})e^2/h$
bilayer ^c	$\sigma_{xy} = \pm 4Ne^2/h$
thermal conductivity	4.84 ± 0.44 × 10 ³ W/m.K
The fastest graphene TR	F _T =100GHz, GL=240-nm
tensile modulus ^d	1 TPa
Young's modulus	0.5 TPa
spring constant(k)	1 ~ 5 N/m
specific surface area	2630 m ² /g
optical transmittance	97.74 % (E _γ ≤ 1.2eV)
2D Dirac eq. ^e	$i\hbar v_F \vec{\sigma} \cdot \nabla \psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r})$
Fermi velocity	$v_F \simeq 1.1 \times 10^6$ m/sec

^asp² hybridization

^bN=0,1,2,...

^cN= 1,2,3,...

^d1Pa = 1N/m², 1psi = 6.89 × 10³ N/m²

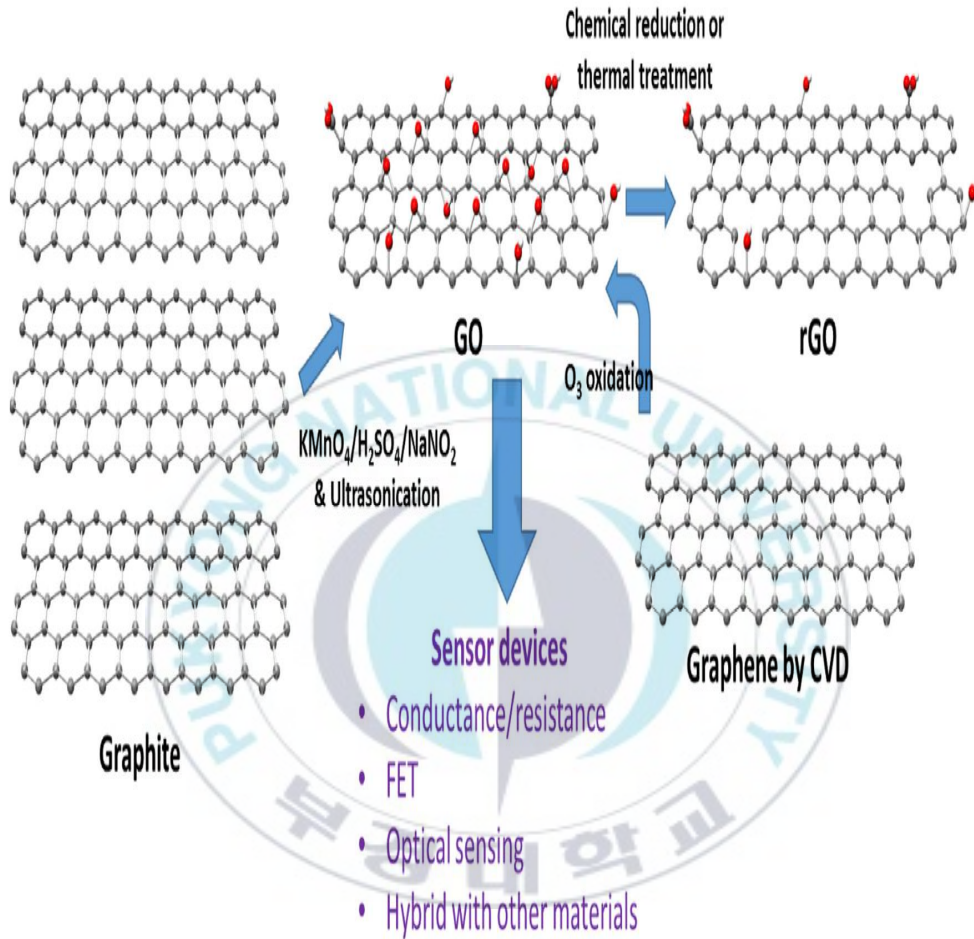
^eclose to K point

[X 1] Physical properties of graphene.

1.4. 그래핀의 합성

그래핀을 만드는 방법은 크게 세가지의 방법이 있다. 첫째, Chemical Vapor Deposition (CVD) 증착 방법 [22]과 둘째, 흑연을 스킨에 붙였다 떼다 반복하여 단일 층을 얻는 물리적 방식 [23]과 셋째, 화학적 산화 환원 (redox) 반응을 통한 화학적 방식이 있다 [24,25]. CVD 증착 방법으로 만들어진 그래핀의 가장 큰 장점은 다른 방법으로 만들어진 그래핀에 비하여 순도가 높고 그래핀의 크기를 제어할 수 있다는 것이다. 하지만 CVD 증착 설비의 비싼 가격과 증착 과정의 위험성, 한 번에 제조할 수 있는 양이 매우 적다는 단점을 가지고 있다. 이와 다르게 흑연을 산 촉매로 산화처리 하여 만든 Graphene Oxide (GO)를 다시 환원제를 사용하여 환원시켜 그래핀을 제조하는 반응은 (redox reaction) 제조과정이 유리기구들 안에서 이루어지므로 비교적 안전하다는 장점을 가지고 있다 [24,25]. 하지만 그래핀의 제조시간이 오래 걸리고, 제조과정상의 강산의 사용 등 안전상의 문제가 여전히 존재한다. 산화 환원 반응을 통하여 만들어진 그래핀의 특성은 CVD 증착 방법으로 만들어진 것보다 다소 떨어지지만, 많은 양의 그래핀을 한 번에 제조할 수 있어서 높은 생산성을 가지고 있다. 또한 그래핀의 표면에 다양한 작용기가 존재하여 그래핀 표면 기능화에 이용할 수 있다는 장점이 있다.

화학적 산화 환원 (redox) 반응을 통한 그래핀 제조 과정을 그림2에 나타내었다.



[그림 2] 화학적 산화 환원 반응을 통한 그래핀의 제조 과정.

2. 폴리이미드 (Poly Imide)

2.1. 폴리이미드 (Poly Imide)

Marston Bogert가 1908 년에 방향족 처음 폴리이미드를 생산하였다 [26]. 1955년에 고분자량 방향족 폴리이미드는 pyromellitic dianhydride와 diamine의 2단계 polycondensation에 의해 합성되었다 [27]. 그 이후로, 이러한 부류의 중합체에 대한 열 산화 안정성, 고유한 전기적 특성, 높은 방사선 및 용매 저항성 및 높은 기계적 강도로 인해 관심이 꾸준히 성장중이다. 그러나, 이들 중합체는 흔히 일반적인 용매에 대한 낮은 용해성을 보이며 높은 연화 온도를 가지기 때문에, 가공성이 어려우며 제조 가격이 비싸서 상업적 이용이 제한된다. 폴리이미드의 제조에 사용되는 가장 일반적인 합성법은 가용성 폴리 아믹산을 전구체로 사용하는 방법이 있다. 즉, 필름을 캐스팅하고 열적으로 탈수반응을 통하여 최종적으로 이미드 결합을 만든다. 그럼에도 불구하고, 이 공정에는 비효율적인 고리화와 같은 문제, 반응 최종물질에서 수분 제거의 어려움과 미세공극의 형성방지가 힘들다는 단점이 있다.

방향족 폴리이미드는 현재 항공 우주분야, 자동차산업, flexible 회로기판, LCD의 액정 배향막, 코팅 및 접착제등의 전자, 전기재료로 널리 사용된다 [28-34]. 이러한 산업전반에 활용할 수 있는 많은 장점들에도 불구하고, 폴리이미드 특유의 진한 노란색으로 인하여 투명소자의 연구가 활발한 디스플레이 분야에는 제한적인 사용을 보인다.

flexible 디스플레이용 전자재료는 디스플레이 특성상 장시간의 사용이 필요하기 때문에 고온, 고압, 그리고 습도가 높은 환경에 노출되더라도 초기

의 물성의 감소가 크지 않아야한다. 또한 산소, 수분 등의 환경에 노출되어 화로의 파손 및 오작동의 원인이 되어 결국 전자기기의 수명을 단축시키게 된다. 이러한 환경들을 극복하기 위해 연구자들은 전자 부품에 사용하는 재료들의 몇 가지 시준을 정하고 있지만, 모두 만족하기에는 현실적인 어려움이 따른다. 현재까지 전자부품 재료로 사용 가능한 고분자 물질의 목표치는 다음과 같다.

- i) Glass Transition Temperature (T_g): 250 °C 이상.
- ii) Coefficient of Thermal Expansion (CTE): 20ppm/°C 이하.
- iii) Gas (Oxygen) Permeability (O_2TR): $10^{-3}cc/m^2 \cdot day$ 이하.
- iv) Yellowness Index : 5 이하.
- v) Flexibility

현재까지 위의 5가지 목표를 동시에 만족하는 고분자 물질은 개발되지 않았다. 하지만 무색투명 폴리이미드 (CPI)에서 5가지 목표를 달성할 수 있는 가능성이 보인다.

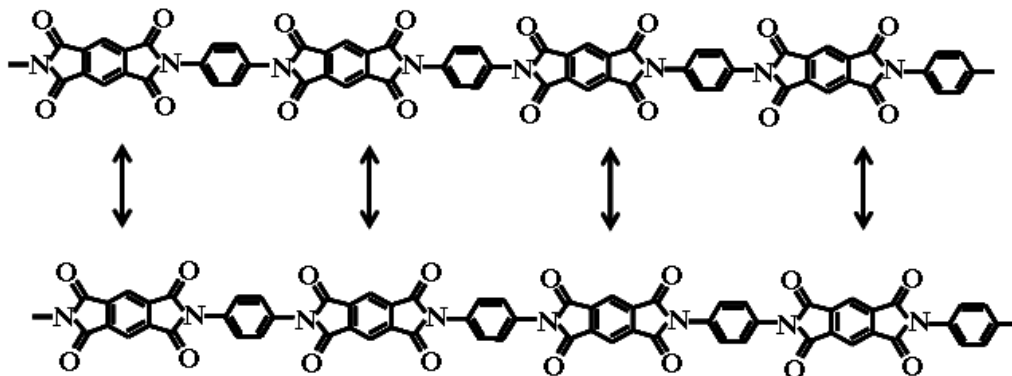
2.2. 투명 폴리이미드 (Colorless Poly Imide - CPI)

앞서 기술한 것처럼 일반적인 방향족 PI는 뛰어난 물성을 가지고 있지만 특유의 진한 노란색을 띠기 때문에 무색투명한 광학적 특성이 필요한 디스플레이 분야에 적용시키는데 많은 어려움이 따른다. 이러한 PI가 색을 띠게 되는 이유는 전하 전이 복합화 (Charge Transfer Complex, CTC)이론으로 설명되어진다. CTC는 이미드 주사슬 내에 존재하는 benzene의 π 전자들이 분자내 결합 (intermolecular bonding)에 의해 발생된다. 즉, 이미드 분자구조에 σ 전자, π 전자, 비공유전자쌍의 존재로 전자의 excitation이 가능하게 된다. MO이론에 따르면, 분자내의 공명구조의 수가 증가하면 π 전자의 전이가 쉬워져 에너지 준위는 낮아지게 되고 그에 따라 낮은 에너

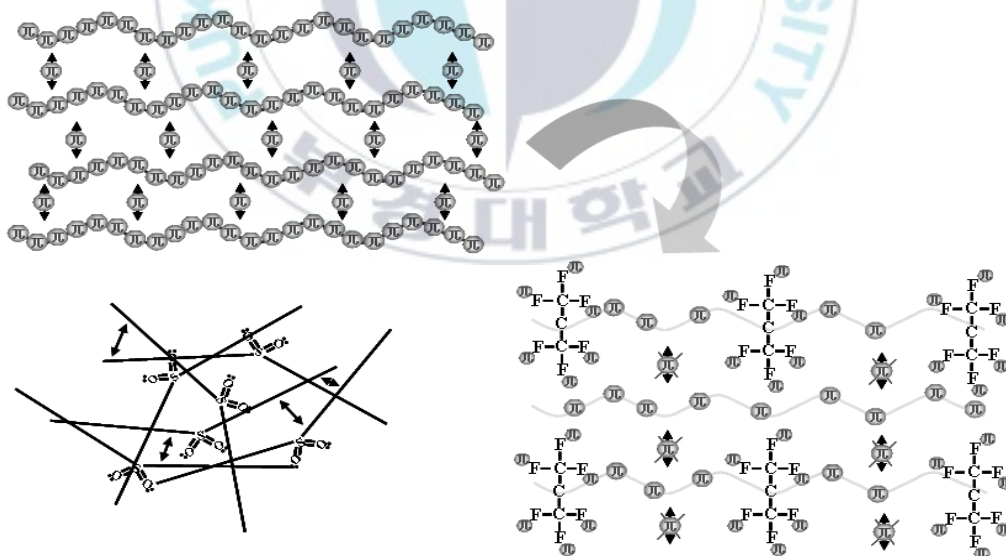
지의 고 파장 대역 (가시광선영역)의 빛을 흡수하여 전자의 여기가 가능하게 된다 [35-38]. 일반적인 PI분자내의 CTC가 크기 때문에 이러한 공명구조의 수가 증가하게 되고 가시광영역의 빛을 흡수하여 특유의 진한 노란빛을 띄게 된다.

2.3. PI의 CTC를 감소시키는 분자구조

PI의 CTC를 낮추기 위해서는 PI 모노머에 특수한 functional group등을 도입하여야한다. 대표적으로 주사슬 내에 trifluoromethyl ($-CF_3$) [39,40], sulfone ($-SO_2$) [41,42], ether ($-O-$) [43,44]와 같은 전기음성도가 비교적 강한 원소들의 도입으로 π 전자의 이동에 제한을 주어 공명효과를 낮추는 방법이 있다. 또한 모노머 분자 내에 벤젠이 아닌 올레필계 환형 (cycloolefin) 구조를 도입하여 분자 내에 존재하는 π 전자의 밀도를 감소시켜 마찬가지로 공명효과를 낮추어 CTC를 감소시킬 수 있다. 그림3에 CTC이론의 분자모델을 나타내었고, 그림4에 CTC를 감소시킬 수 있는 구조를 나타내었다.



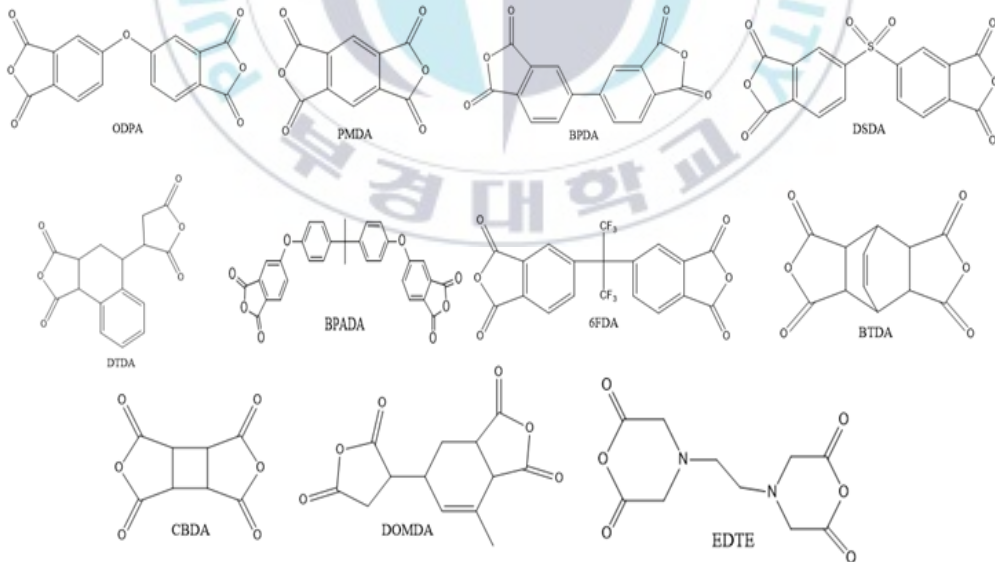
[그림 3] 전자전이 복합화(CTC) 이론의 분자 모델



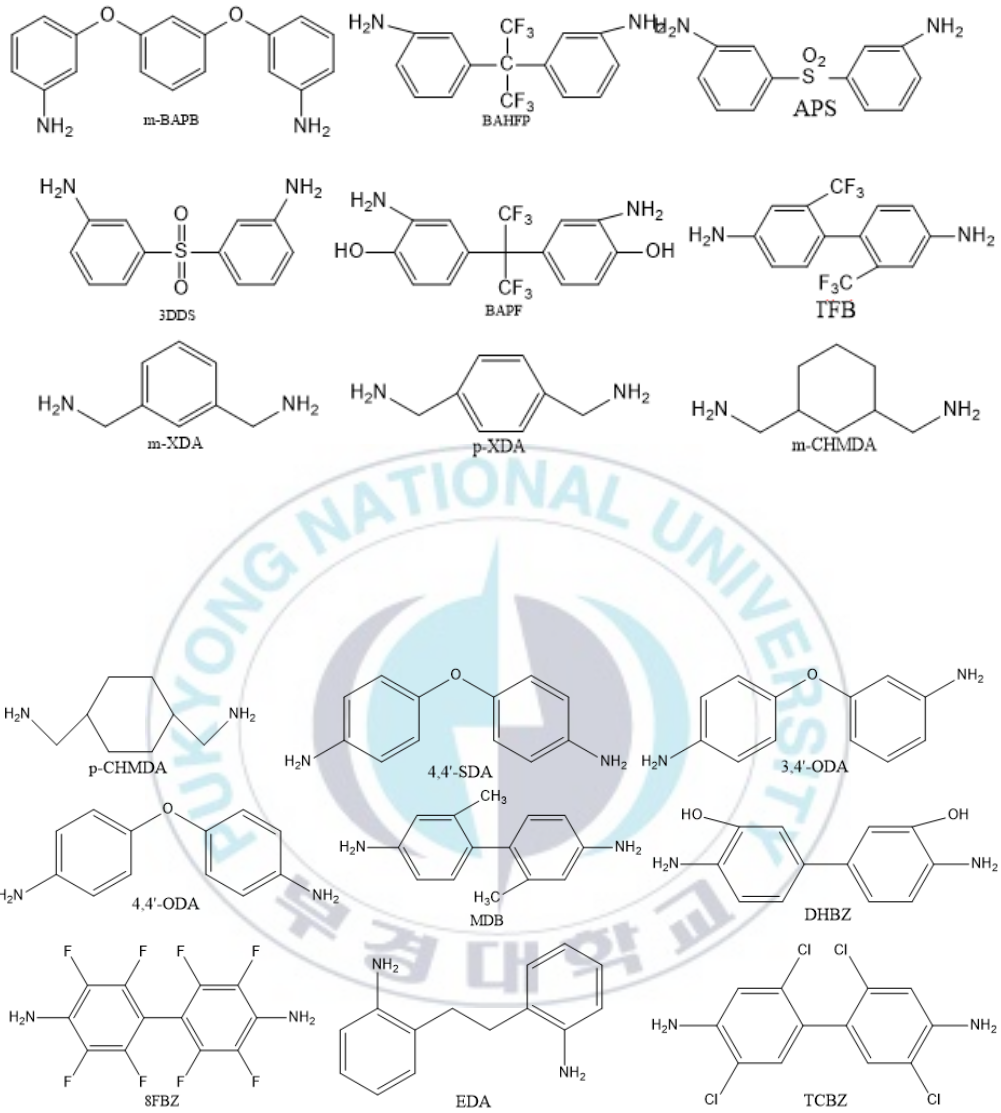
[그림 4] CTC를 감소시킬 수 있는 구조

2.4. CPI를 만들 수 있는 모노머

2.3절에서 설명하였듯이 PI의 CTC를 줄이는 방법으로 전기음성도가 강한 원소를 도입하여 π 전자의 이동을 제한하여 CTC형성을 방지하거나, 굽은 사슬구조를 도입하여 고분자의 비결정성을 증가시켜 사슬간의 인접함을 낮추어 CTC를 방지할 수 있다. 또한 주사슬 내에 alkyl 그룹 ($-CH_3$)을 도입하여 하이퍼컨쥬게이션 (hyperconjugation) 효과에 의해 π 전자의 밀도를 낮춰주는 방법이 있다. 이러한 분자내의 CTC를 감소시킨 모노머로 만들어진 CPI는 종래의 PI보다 광학적 투과도가 우수함을 보여 디스플레이 분야에 사용될 수 있다. 그림5와6에 CTC를 감소시킬 수 있는 대표적인 모노머를 나타내었다.



[그림 5] CPI가 가능한 무수물 구조



[그림 6] CPI가 가능한 디아민 구조

2.5. CPI복합체 필름 제조 방법

PI의 제조과정과 마찬가지로 CPI도 2단계 polycondensation에 의해 합성된다. 첫 번째 단계는 dianhydride와 diamine을 dimethylformamide (DMF), N-methyl-1-2-pyrrolidone (NMP), N,N-dimethylacetamide (DMAc), m-cresol등과 같은 유기용매에서 중합반응하여 CPI의 전구체 폴리 아믹산 (Poly amic acid, PAA)를 합성한다. 이후에 PAA를 열적 이미드화 [45,46], 화학적 이미드화 [47-49], 재침법 [50], isocyanate [51]법과 같은 4가지 방법을 통하여 CPI를 합성할 수 있다.

CTC 감소를 위하여 PI 모노머에 여러 구조들을 도입하게 되면 본질적으로 PI의 열적 안정성이 저하된다. 따라서 이러한 열적 특성을 향상시키기 위하여 Organic-Inorganic Hybrid Film의 제작이 필요하다. 흔히 높은 열 안정성을 가지고 있는 물질이 그래핀으로 알려져 있고, 그래핀을 modification하여 열적 안정성을 더 향상시킨 그래핀을 사용한 복합체 필름을 형성하여 열 안정성을 보완할 수 있다.

복합체 제조시 가장 중요한 부분은 Inorganic 필러가 필름위에 분산되어도 PI가 가지는 무색투명한 광학적 성질에 주면 안된다. 따라서 고분자와 필러의 상용성 및 필러의 분산성을 잘 조절하여 PI의 우수한 광학적 성질과 필러의 열적 안정성 모두 고려할 수 있는 최적의 조건이 필요하다.

III장 실험

1. 시약

Graphite powder (20um size)는 Sigma-Aldrich에서 구입하였고, Potassium Permanganate (KMnO_4), Sulfuric acid (H_2SO_4), Phosphoric acid (H_3PO_4), Hydrogen peroxide (30% H_2O_2)는 덕산화학에서 구입하여 별도의 정제 없이 Graphene Oxide (GO) 합성에 사용되었다.

(3-Aminopropyl)triethoxy Silane은 Sigma-Aldrich에서 구입하였고 GO의 surface modification에 사용하였다.

무수물로는 4,4'-(hexafluoroisopropylidene)diphthalic anhydride (98%, 6FDA)를 사용하였고, 디아민으로는 3,3'-diaminodiphenyl sulfone (98%, 3DDS)를 Polyimide (PI)의 전구체로서 TCI에서 구입하여 별도의 정제 없이 사용하였다.

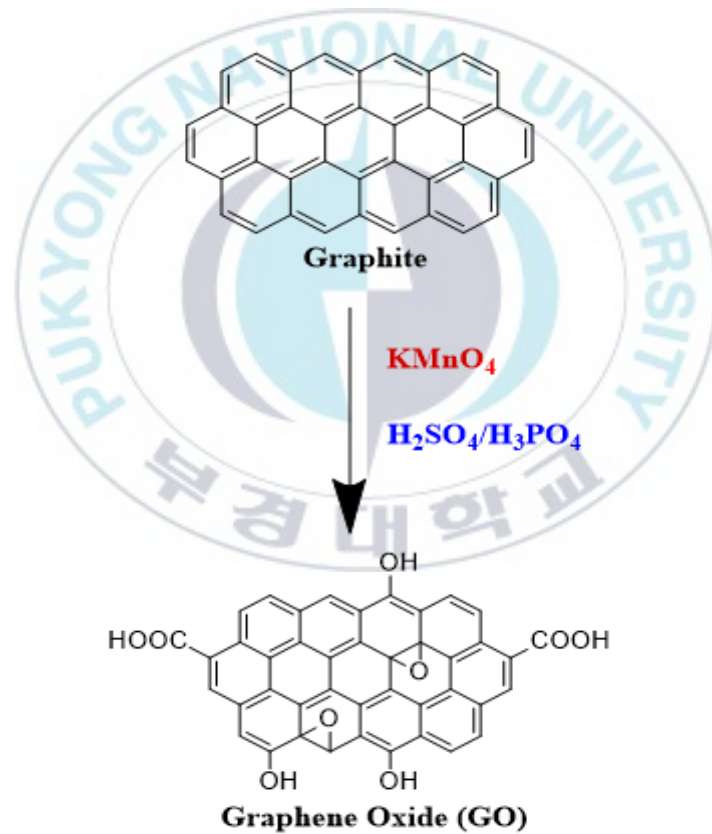
반응에 사용된 용매로는 N,N-Dimethylacetamide (anhydrous DMAc, Sigma-Aldrich), N-Methyl-2-pyrrolidone (NMP, Junsei)에서 구매하여 사용하였고, 기타 용매들은 HPLC 등급 이상의 순도를 가지는 것으로 사용하였다. 정제가 필요한 용매의 경우에는 CaH_2 와 함께 증류시켜서 정제하여 사용하였다. 기타 시약들은 별도의 정제과정을 거치지 않고 사용하였다.

2. Graphene의 Surface Modification

2.1. Graphene oxide (GO) 합성

Graphene Oxide의 합성으로는 improved Hummers method [52]를 사용하였다. 1 구 플라스크에 $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$ (9:1 ,v/v ,200mL) 혼합용액을 준비

하고 graphite flakes (1.5g, 1wt. equiv)와 KMnO_4 (9.0g, 6wt. equiv)를 혼합용액에 섞어준다. 그 뒤 55°C 에서 15시간동안 교반하여주었다. 후에 상온으로 식혀준 뒤 30% H_2O_2 (1.5mL)가 포함된 얼음물 (250mL)에 천천히 부어주었다. 혼합용액을 거름종이를 이용하여 필터를 하였고, DI-water, 37wt% HCl, EtOH에 각각 2회 세척하여 미반응물질과 잔존하는 금속이온을 제거하여주었다. 마지막으로 GO분산용액의 pH농도가 중성이 될 때까지 DI-water에 계속해서 원심분리하였다. 그 뒤 50°C 진공오븐에서 하루 동안 건조하여 잔존하는 용매들을 제거하였다. 그림7에 GO합성의 반응모식도를 나타내었다..



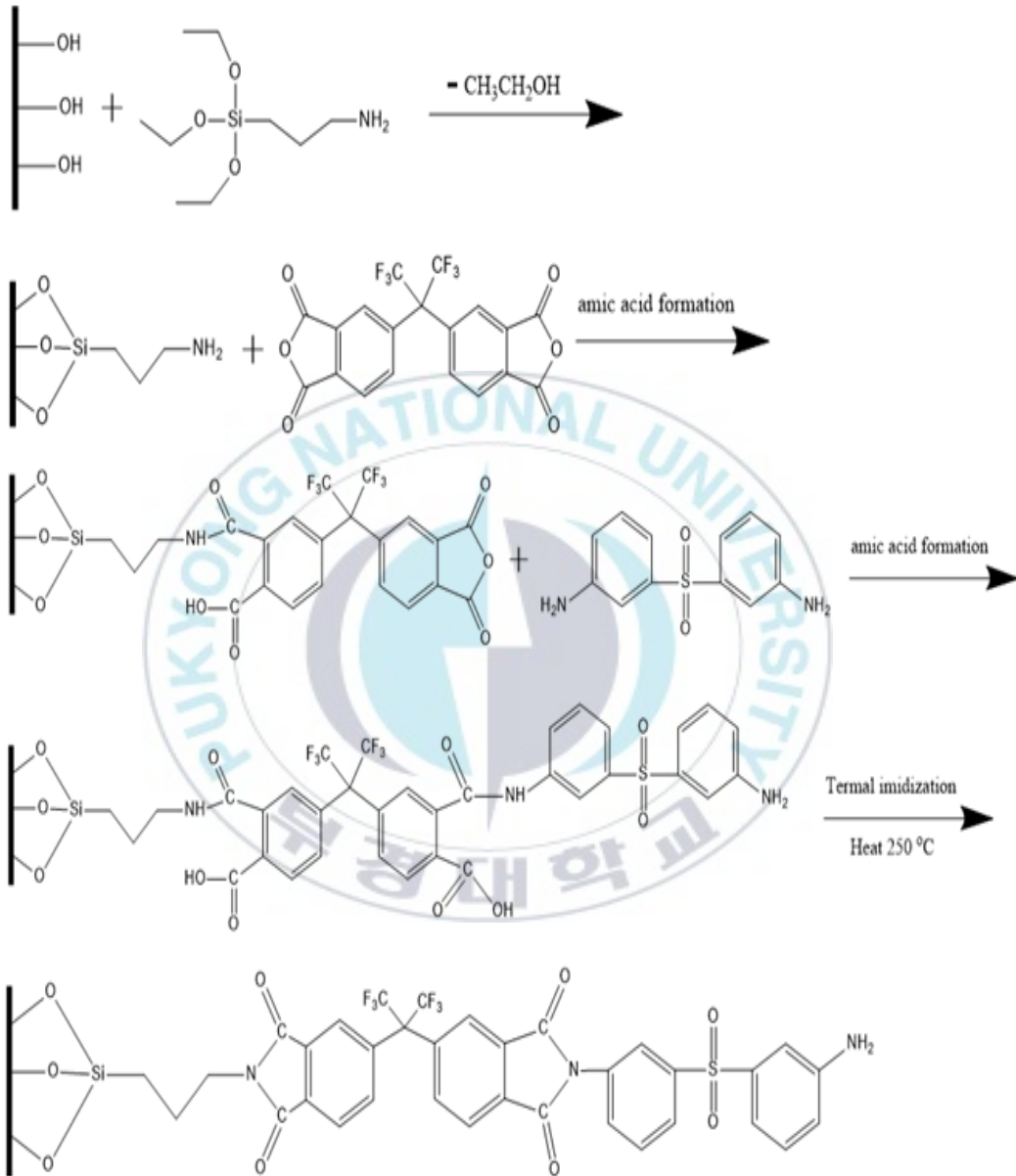
[그림 7] GO의 합성 반응모식도

2.2. Amine group Surface Modification of GO

GO의 표면 amine group modification은 silane coupling 시약을 사용하였다. 2 구 플라스크에 GO와 anhydrous THF ($1\text{mg}/\text{cm}^3$)를 소니케이션을 통해 homogeneous dispersion을 만들어 주었다. 그 후 (3-Aminopropyl)triethoxy Silane (10:1, APTES/GO)을 섞어주고 reflux관을 이용하여 15시간동안 반응하여주었다. 반응이 끝난 뒤에 상온으로 식혀주었고 거름종이를 이용하여 필터를 한 뒤에 THF를 이용하여 미반응물질들을 씻어주었다. 그 뒤 50°C 진공오븐에서 하루 동안 건조하여 완전히 건조하여 사용하였다.

2.3. Imide group Surface Modification of GO

표면에 amine기가 치환된 graphene (G-NH_2)의 imide기 치환은 Polyimide합성에 사용되는 모노머들을 순차적으로 반응하여 합성하였다. 우선 2 구 플라스크에 G-NH_2 와 NMP ($1\text{mg}/\text{cm}^3$)를 소니케이션을 통해 homogeneous dispersion을 만들어 주었다. 그 후 4,4'-(hexafluoroisopropylidene)diphthalic anhydride (10:1, 6FDA/ G-NH_2)을 섞어주고 reflux관을 이용하여 15시간동안 반응하여주었다. 반응이 끝난 뒤에 상온으로 식혀주었고 거름종이를 이용하여 필터를 한 뒤에 NMP를 이용하여 미반응물질들을 씻어주었다. 그 뒤 50°C 진공오븐에서 하루 동안 건조하여 완전히 건조하여주었다. 같은 방법으로 G-6FDA에 3,3'-diaminodiphenyl sulfone (10:1, 3DDS/G-6FDA)을 섞어주어 반응하였다. 이미드화는 필름을 만든 뒤에 열적으로 이미드화해주었다. 그림8에 전체적인 surface modification의 반응모식도를 나타내주었다.



[그림 8] Imide Surface Modification of Graphene 반응모식도

3. PI 필름의 제조

3.1. PI의 합성

3.1.1. PI 합성법

Polyimide (PI) 수지는 디아민과 무수물을 극성유기용매에 녹이고 반응시켜 제조한다. 가장 널리 사용되는 PI의 합성법은 모노머-중간체-폴리머의 2단계 반응이다. 제1단계는 무수물 모노머의 개환과 중부가 반응에 의한 Polyamic acid (PAA)의 제조, 제2단계는 PAA의 탈수와 폐환반응으로 인한 이미드기의 형성이다.

PAA는 다소 불안정한 물질이기 때문에 가수분해가 진행됨에 따라서 점도가 감소하는 경향을 보인다. 따라서 PAA의 안정성을 높이기 위하여 UV 차광용기에 넣어서 저온에 보관하여 분자량감소를 막을 수 있다.

3.1.2. 폴리아믹산 (PAA)의 합성

2 구 플라스크에 6FDA (13.33g, 0.03mol)과 3DDS (7.45g, 0.03mol)을 넣고 10분간 질소치환 한 후 용매로 DMAc 83mL를 교반하면서 플라스크 내부로 주입하여주었다. 이 때, 플라스크 주위 환경을 얼음을 이용하여 0°C로 유지하여주었다. 용매의 주입이 완료된 후에 0°C에서 1시간동안 교반하고, 그 뒤 23시간동안 상온에서 반응하여주었다. 반응이 완료된 PAA용액은 투명하고 흔들어보았을 때 높은 점도를 가지고 있는 끈적임을 보여주었다. 고분자 용액의 농도는 용매 대비 20wt%로 제작되었다. 합성된 용액은 acetone을 주입하여 희석하여 주었고, 희석된 용액을 과량의 Di-water에 재침하고 거름종이 필터로 PAA 체만 얻어주었다. 얻어진 PAA고체는 50°C 진공오븐에서 하루 동안 건조하여 잔존용매들을 날려주었고 이후에 막자사발을 이용하여 파우더로 만들어서 사용하였다.

3.2. 이미드화 (Imidization)

3.2.1. 열적 이미드화 (Thermal imidization)

PAA고분자 용액이나 PAA가 코팅된 필름을 200~300℃로 가열하여 열적으로 탈수반응을 통한 이미드화를 하는 방법이다. 이미드화 공정 중 가장 간단한 공정이다. 하지만 이 방법의 단점으로는 고분자의 높은 결정화도와 아미드(amide)계열의 용매를 사용한다면 아미드교환반응 (Transamidation Reaction)이 일어나 중합체가 분해될 수 있다.

3.2.2. 화학적 이미드화 (Chemical imidization)

탈수 촉매인 Acetic anhydride/pyridine 등을 이용하여 화학적으로 탈수반응을 통한 이미드화를 하는 방법이다. 용액공정에서 별도의 번거로움 없이 in-situ반응으로 PI를 만들 수 있지만 탈수 촉매를 이용하는 추가적인 비용과 PI의 낮은 성형성으로 가공이 용이하지 않다는 단점이 있다.

3.2.3. 재침법

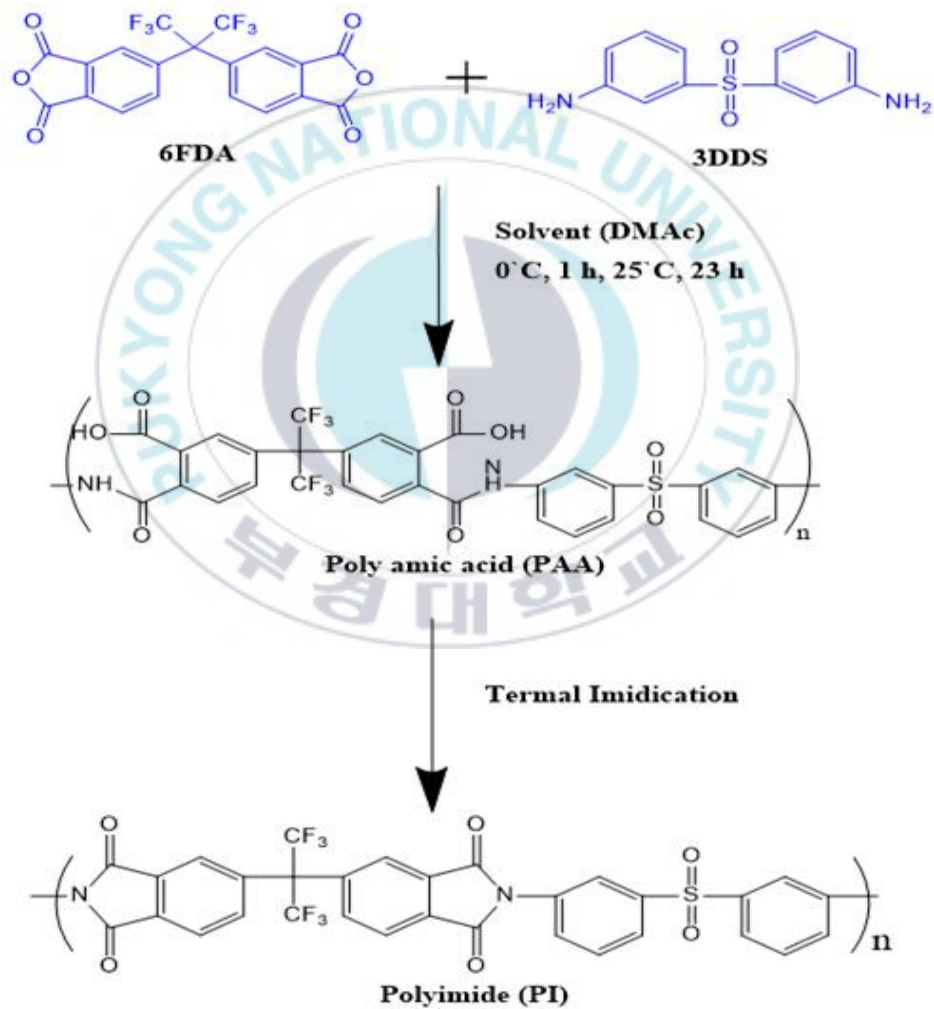
PAA고분자 용액을 과량의 반응매(poor solvent)에 침전하여 고체상의 PAA를 얻는 방법이다. 재침 용매는 대부분 물을 사용한다. 고분자 용액의 높은 점도를 희석시키기 위해서 toluene, acetone 등을 공용매로 사용할 수 있다. 이 공정의 단점은 재침과정에서 다량의 유기 용매가 사용되어 재사용을 위한 유기 용매의 정제과정 등의 번거로움이 야기된다.

3.2.4. Isocyanate법

PI합성시 디아민 단량체 대신에 diisocyanate를 단량체로 사용하는 방법이다. 반응 메커니즘으로 혼합물을 120℃ 이상의 온도로 가열하면 CO₂ 가스가 발생하면서 PAA를 거치지 않고 PI가 제조된다. 이 공정의 단점은 디이

소시아네이트 단량체의 가격이 비싸다는 것이다.

본 연구에서 사용한 이미드화 방법은 재침법과 열적이미드화방법이다. PAA고분자 용액을 재침하여 고체상의 PAA를 얻었고 이를 필름으로 코팅하여 열적이미드화하여 PI코팅필름을 얻었다. 그림9에 CPI합성의 반응 모식도를 나타내었다.

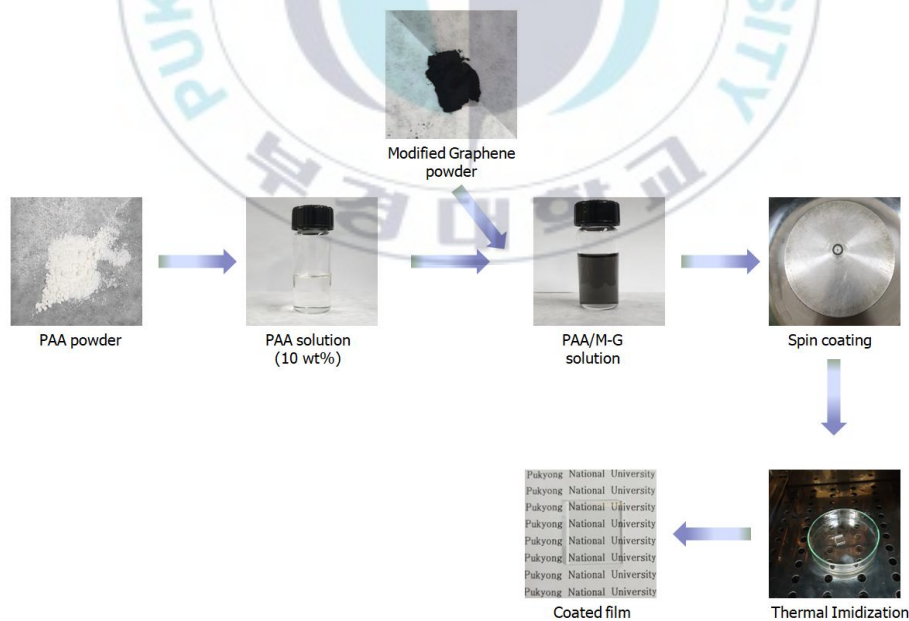


[그림 9] CPI 합성 반응모식도

3.3. Modified Graphene - PI 복합 필름의 제작

복합 필름 제작을 위한 PAA Solution 제조 과정에서 용매는 DMAc를 사용해 주었다. 용매 대비 PAA를 10wt%로 넣어 주었고, Modified graphene을 PAA 고분자 대비 0.1 ~ 1.0 wt%로 넣고 초음파처리(sonication)을 통하여 균일한 분산을 시켜 주었다. 일반적으로 graphene flakes의 크기가 마이크로 사이즈여서 용융, 용해가 되지 않는 특성을 가진다. 따라서 용매에 균일한 분산을 시켜 주는 것이 무엇보다도 중요하다. PAA용액을 세척된 유리기판위에 1200rpm 30초, 2500rpm 4초간 스핀코팅하여 주었다. 유리기판의 세척은 Acetone, EtOH, IPA에 각각 20분씩 초음파처리한 뒤 오븐에서 건조하여 사용하였다. 그 후 10℃의 온도 간격으로 80℃에서 130℃까지 20분 간격으로 핫플레이트의 온도를 조절해 주었고, 진공오븐에서 150℃에서 300℃까지 분당 3℃의 승온을 통하여 필름 내부의 잔존 용매를 제거하고 열적으로 amic acid 그룹을 imide 그룹으로 전환시켜 주었다.

아래에 복합 필름의 제작 과정을 모식도로 나타내 주었다.



[그림 10] 복합 필름의 제작 과정

4. 측정방법 및 측정기구

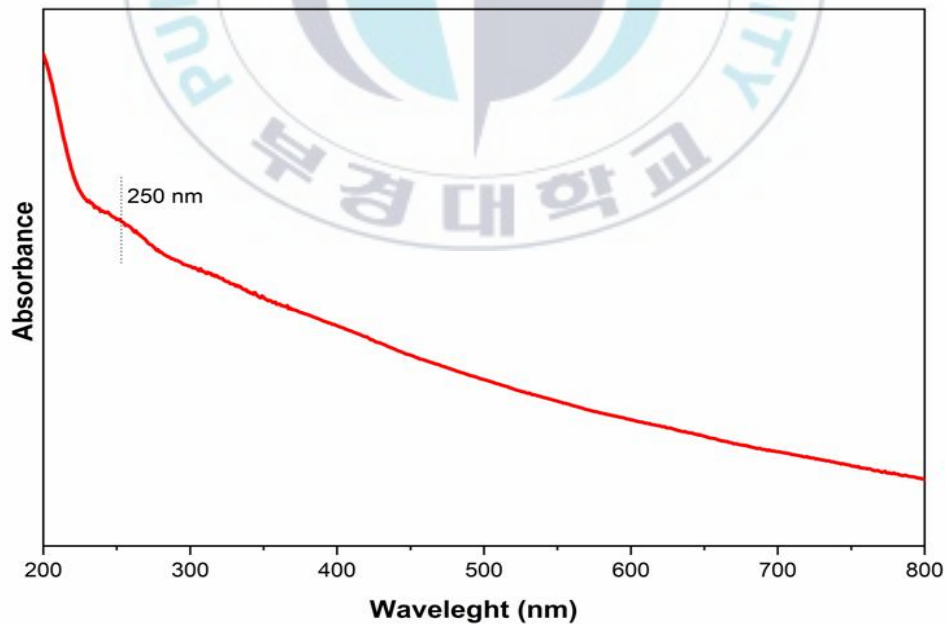
고분자의 분자구조 확인을 위한 Fourier-Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) 스펙트럼은 Agilent Tech. Cary600을 이용하여 얻었다. KBr pellet을 제작하여 FT-IR 기기에 장착하여 스펙트럼을 측정하였다. 필름의 투과도 측정을 위한 UV-Vis Spectrometer는 Optizen POP을 이용하였다. 투과도 측정 모드에서 세척된 유리기판을 baseline으로 설정하고 코팅된 기판들의 투과도를 측정하였다. 재료의 열적 property를 확인하기 위한 Thermogravimetric analysis (TGA)는 Perkin-Elmer TGA 7 모델을 이용하여 측정하였다. 필름의 표면 관찰 및 morphology 관찰을 위한 Field Emission Scanning Electron Microscope (FE-SEM)은 JEOL JSM-6700F를 사용하였고, Field Emission Transmission Electron Microscope (FE-TEM)은 JEOL JEM-2100F를 사용하여 측정하였다. 가상적 표면 분석과 3차원 표면 분포를 측정하기 위하여 Scanning Probe Microscope (SPM)을 BRUKER, Icon-PT-PLUS를 사용하였고, silicon wafer 위에 스�핀코팅하여 측정하였다.

제 IV장 결과 및 고찰

1. Modified Graphene의 특성분석

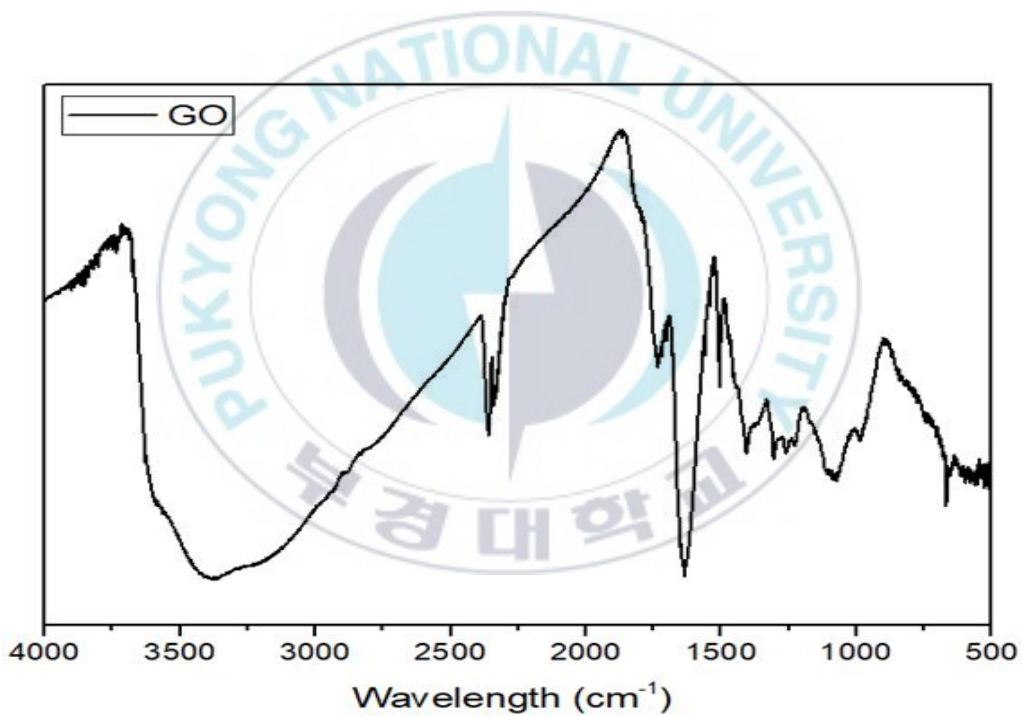
1.1. Graphene Oxide (GO)

Improved Hummers method를 사용하여 합성된 GO의 특성을 분석하기 위하여 UV-Vis Spectrometer와 FT-IR을 측정하였다. 그림11에서 GO의 UV-Vis spectra를 볼 수 있다. 250nm 주변의 흡수 peak는 방향족 C=C 결합의 $\pi \rightarrow \pi^*$ 전이 때문에 나타난다.[53]



[그림 11] UV-Vis spectrometer of GO

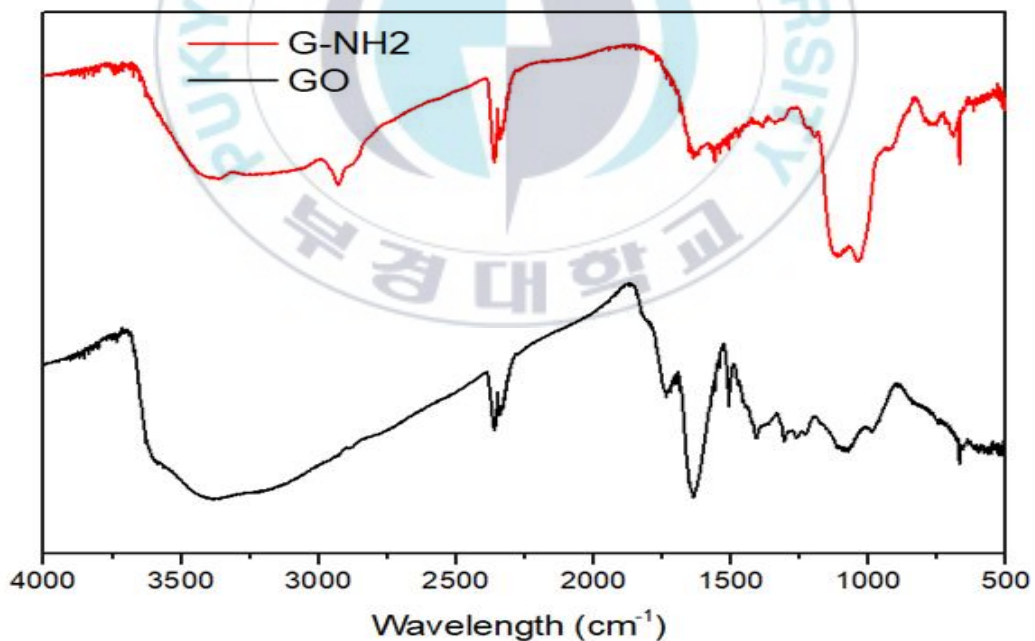
그림12에서 GO의 FT-IR spectra를 볼 수 있다. GO는 3410cm^{-1} 부근에서 강하고 넓은 -OH 신축 진동 밴드를 보여준다. 또한 1720cm^{-1} 부근에서 카복실 C=O 신축 밴드를 보여주고, 1410cm^{-1} 부근에서 C-OH 변각 진동 밴드를 보여준다. 그리고 1087cm^{-1} 부근에서 C-O 신축 진동 밴드를 보여준다. 이로 말미암아 GO의 표면에는 카복실기, 히드록실기, 에폭시기 등이 고루 분포함을 알 수 있고, 이 기능기들을 활용하여 표면 modification이 가능하다.



[그림 12] FT-IR peak of GO

1.2. Amine Group Modified Graphene

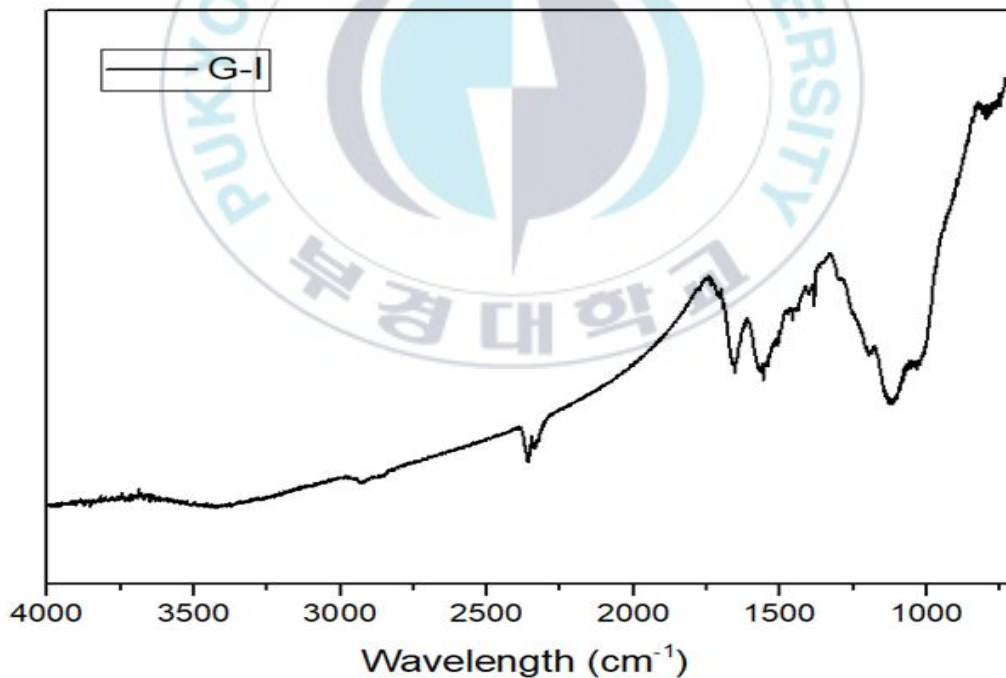
앞서 합성된 GO와 APTES를 이용하여 surface amine group modified graphene (G-NH₂)의 특성을 분석하기 위하여 FT-IR을 측정하였다. GO의 표면 히드록실 그룹 (-OH)과 APTES의 에톡시 그룹 (CH₃CH₂O-)이 반응하였기 때문에, GO와 APTES의 반응 결과 말단에 아민그룹을 가진 열적으로 단단한 기능화된 그래핀이 형성됨을 알 수 있다. 그림13을 보면 빨간색 G-NH₂의 그래프에서 3500cm⁻¹부근의 아민그룹의 -N-H 신축 진동 피크를 확인할 수 있다. 그리고 1031cm⁻¹부근의 Si-O 신축 진동 피크가 새롭게 나타나는 것으로 보아서 GO의 표면 아민기 modification은 성공적으로 수행되어진 것을 알 수 있다. [54]



[그림 13] FT-IR peak of GO, G-NH₂

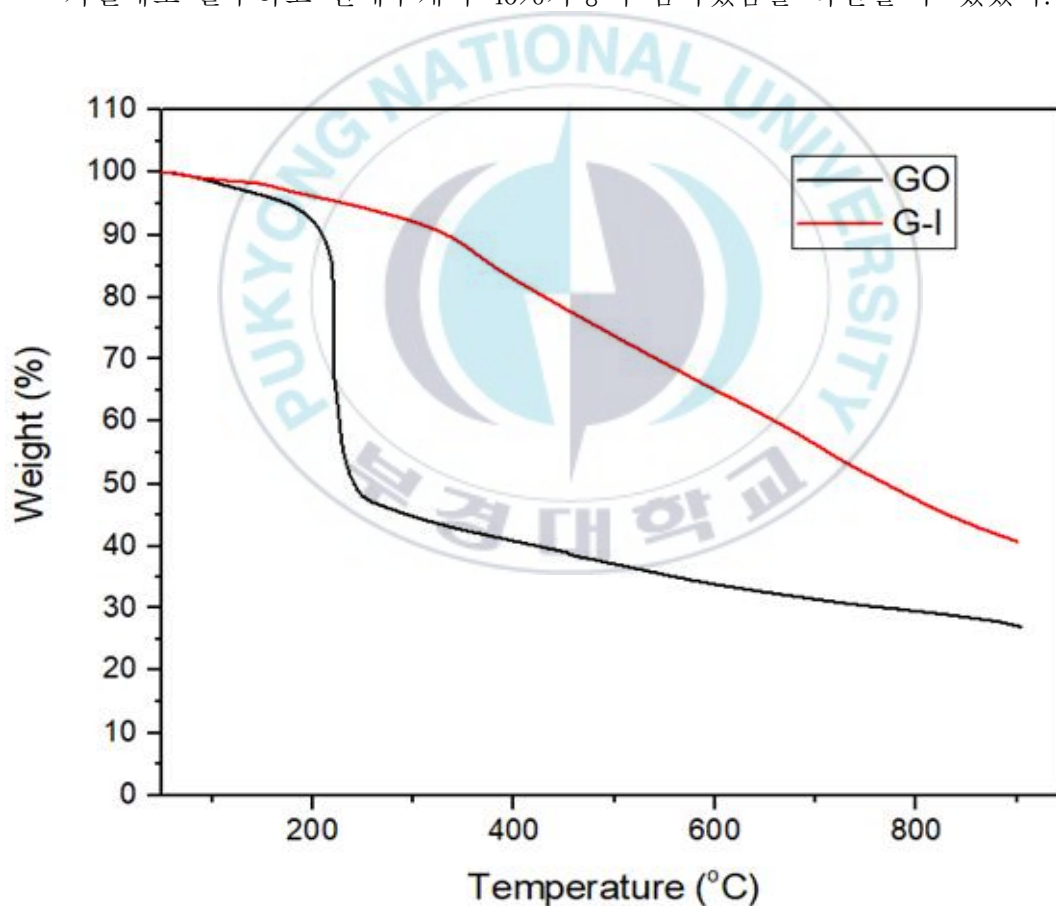
1.3. Imide Group Modified Graphene

앞서 합성된 G-HH₂와 PI의 모노머인 무수물 6FDA, 디아민 3DDS를 순차적으로 반응하여 아미드 산 (amic acid) 그룹이 치환된 G-I를 합성하였다. 그림 14를 보면 1718cm⁻¹ 부근에서 카복실산 C=O 흡수 피크와, 1655cm⁻¹ 부근의 아미드 C=O 흡수 피크가 나타난다. 또한 여전히 3450cm⁻¹ 부근에서 아민 그룹의 흡수 피크와 1031cm⁻¹ 부근의 Si-O 흡수 피크가 나타난다. 이를 보아 그래핀 표면에 성공적으로 아미드 산 그룹이 형성되었음을 알 수 있었다. 이후에 필름으로 코팅을 하여 열적으로 이미드화를 진행하였다.



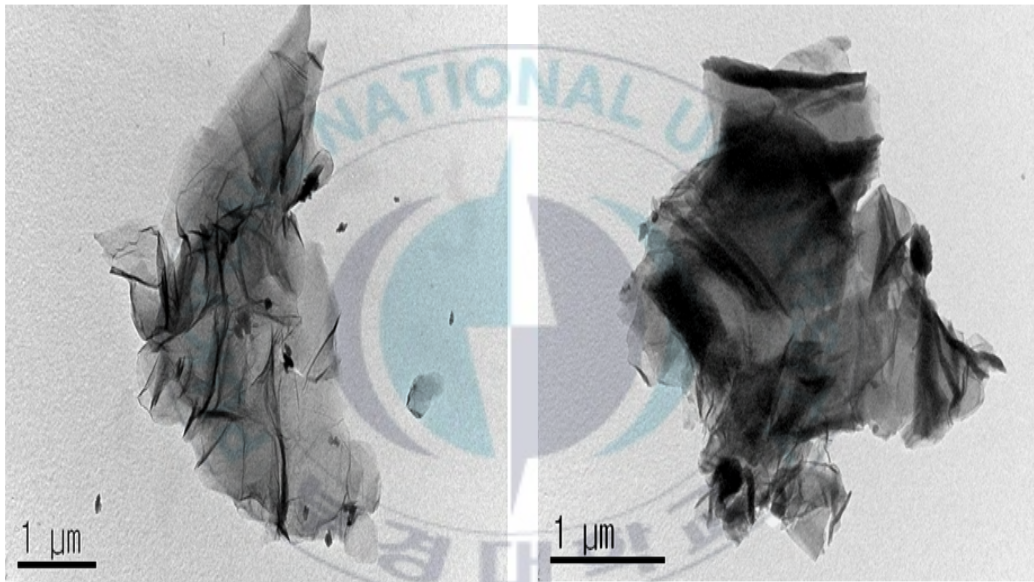
[그림 14] FT-IR peak of G-I

다음으로 GI의 열적 특성을 평가하기 위하여 TGA를 이용하였다. TGA 그래프를 그림15에 나타내었다. GO의 200℃ 부근의 급격한 무게 감소는 GO 표면의 히드록실 그룹 (-OH), 에폭사이드 그룹 (C-O-C), 카복실그룹 (-COOH)의 분해 때문에 나타났다. 하지만 G-I의 형성이후 열적으로 안정한 Si-O 그룹과 이미드그룹의 영향으로 열 안정성이 향상되어 10% 무게 손실 구간이 GO가 209℃인 반면에 G-I는 342℃로 나타났고 900℃까지의 가열에도 불구하고 전체무게의 40%가량이 남아있음을 확인할 수 있었다.



[그림 15] GO와 G-I의 TGA 측정 결과

마지막으로 합성된 GO와 G-I의 표면을 분석하기 위하여 TEM을 촬영하였다. 그림16을 보면 왼쪽의 GO의 표면에는 modification이 일어나지 않았기 때문에 다소 투명한 것을 볼 수 있다. 반면에 오른쪽의 G-I의 표면에는 modification이 일어났기 때문에 표면에 부착된 새로운 분자들의 영향으로 표면이 다소 불투명해진 것을 확인할 수 있다.

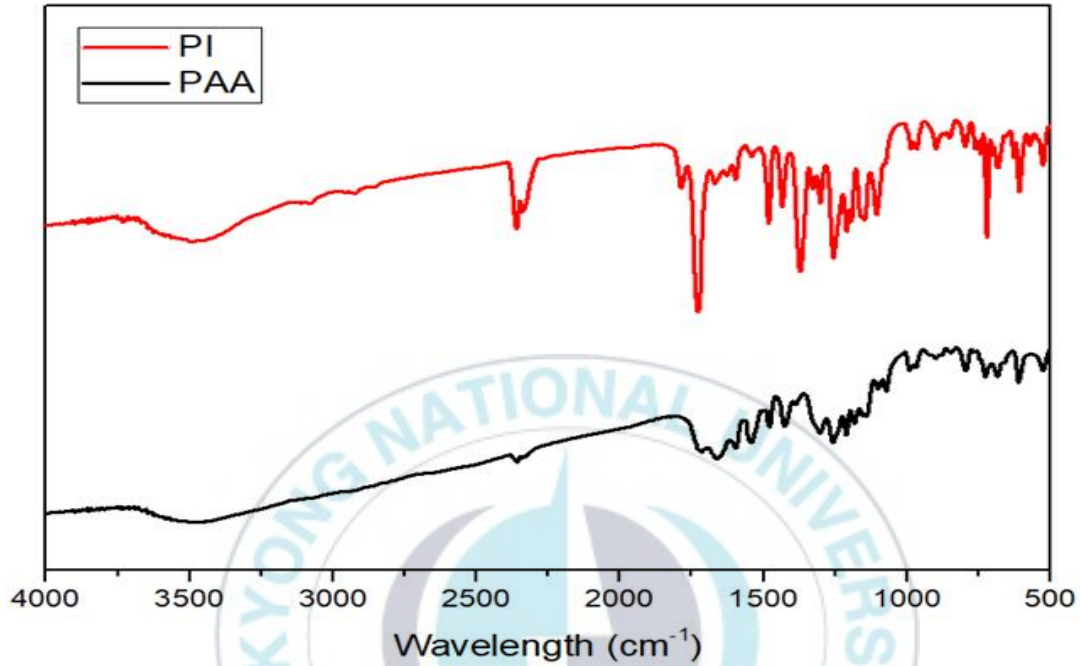


[그림 16] GO의 TEM 이미지(왼쪽), G-I의 TEM 이미지(오른쪽)

2. 투명 폴리이미드 (Colorless Polyimide)

무수물 6FDA모노머와 디아민 3DDS모노머를 단계중합하여 합성되어진 폴리이미드 전구체인 폴리 아믹 산 (Polyamic acid - PAA)와 폴리이미드 (Polyimide - PI)의 차이를 구분하기 위하여 FT-IR을 측정하였다. 그림17에는 6FDA-3DDS의 imidization 전 후의 FT-IR 측정 결과를 나타내었다. 아래쪽의 PAA FT-IR 그래프에서는 카복실산의 C=O 흡수 피크가 1718 cm^{-1} 부근에서 나타나고, 아미드의 C=O 흡수 피크가 1653 cm^{-1} 부근에서 나타나는 것을 볼 수 있다.

다음으로 위쪽의 PI FT-IR 그래프에서는 PAA에서는 나타나지 않던 새로운 흡수 피크들이 나타나는 것을 볼 수 있다. PAA에서는 개환되어있던 카복실산 그룹이 이미드링으로 전환이 되면서 이미드링의 C=O 흡수 피크가 1788 cm^{-1} 부근에서 새롭게 나타난 것을 볼 수 있다. 마찬가지로 이미드링의 형성으로 C-N-C 이미드링의 흡수 피크가 1370 cm^{-1} 에서 새롭게 형성됨을 확인하였다. FT-IR의 결과는 본 연구에서 사용한 이미드화 방법이 성공적으로 PAA를 PI로 전환시킨 것을 보여주었고 이를 활용하여 다양한 PI필름 제조를 할 수 있을것으로 기대된다.

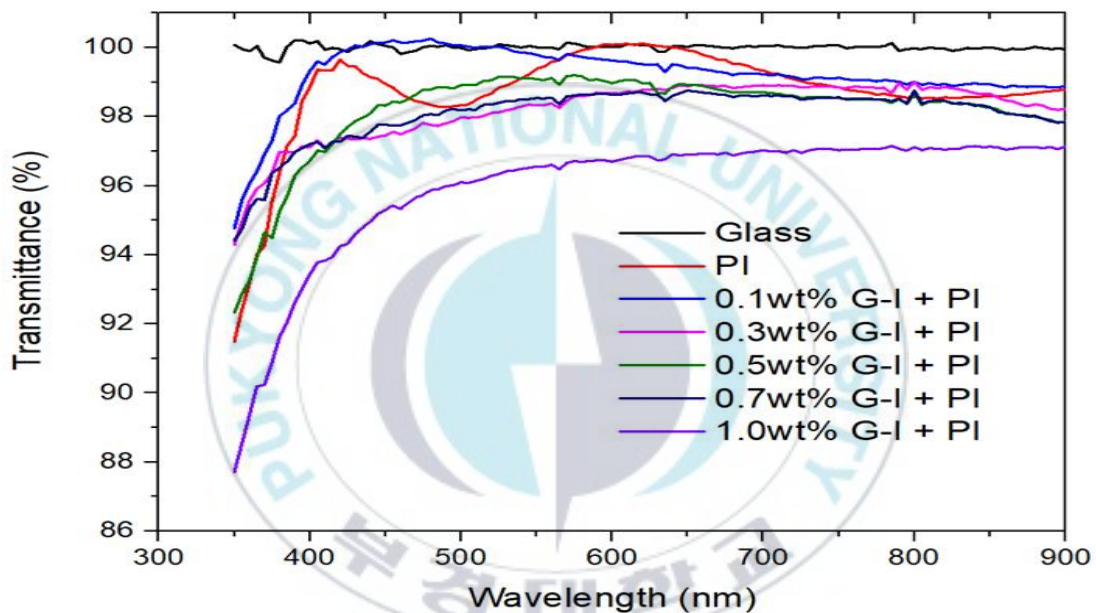


[그림 17] FT-IR peak of PAA, PI

3. Surface Modified Graphene/PI Hybrid film

3.3절에서 기술한 방법으로 만든 그래핀/폴리이미드 복합 필름의 특성을 분석하였다. 먼저 복합 필름의 투과도를 측정하기 위하여 UV-Vis Spectroscopy를 이용하여 UV-Vis 스펙트럼을 얻었다. UV-Vis 스펙트럼은 그림18에 나타내었다. 보편적인 PI필름은 500nm대역의 흡수를 보이므로 두꺼운 필름의 경우 육안으로 갈색에 가까운 빛을 보여준다. 하지만 CTC를 감소해주는 PI모노머의 사용과 graphene의 도입으로 가시광영역의 전체적인 흡수율이 고른 분포를 나타내는 것을 볼 수 있다. 0.1wt%에서

0.7wt%까지의 흡수 스펙트럼은 가시광영역에서 96%이상의 높은 투과효율을 보여주었다. 하지만 1.0wt%의 복합 필름은 상당한 투과도의 감소가 나타나는 것으로 나타났다. 이는 G-I의 함량이 증가함에 따라서 PAA 고분자 용액 내의 G-I의 homogeneous한 분산이 어려워져 aggregation되어 투과율이 급격히 감소되는 것으로 보인다.



[그림 18] PI, 0.1wt%, 0.3wt%, 0.5wt%, 0.7wt%, 1.0wt% hybrid 필름 투과율 측정

다음으로 복합필름의 실제적인 투명도를 보기 위하여 육안으로 관측한 사진을 그림19에 나타내었다. UV-Vis 스펙트럼 상에서는 1wt%의 복합필름의 투과도가 상당히 감소되었지만, 육안으로 관측한 사진에서는 G-I의 함

량의 차이에 따른 확연한 차이를 분간하기 힘들었다.

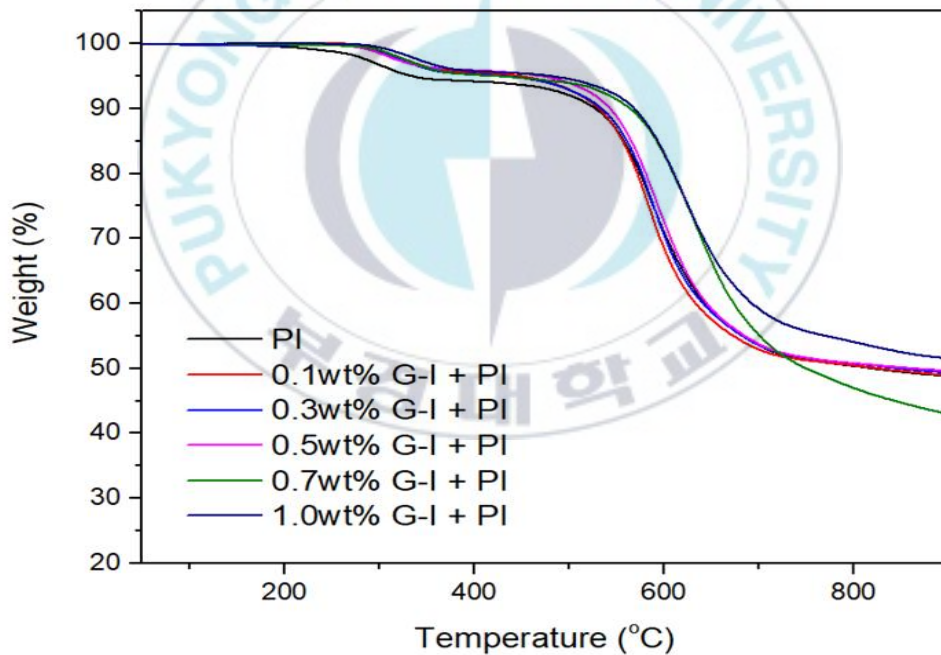


[그림 19] Hybrid 필름의 육안 관측 사진

a) PI film, b) 0.1wt% G-I + PI film, c) 0.3wt% G-I + PI film,
d) 0.5wt% G-I + PI film e) 0.7wt% G-I + PI film f) 1.0wt% G-I
+ PI film

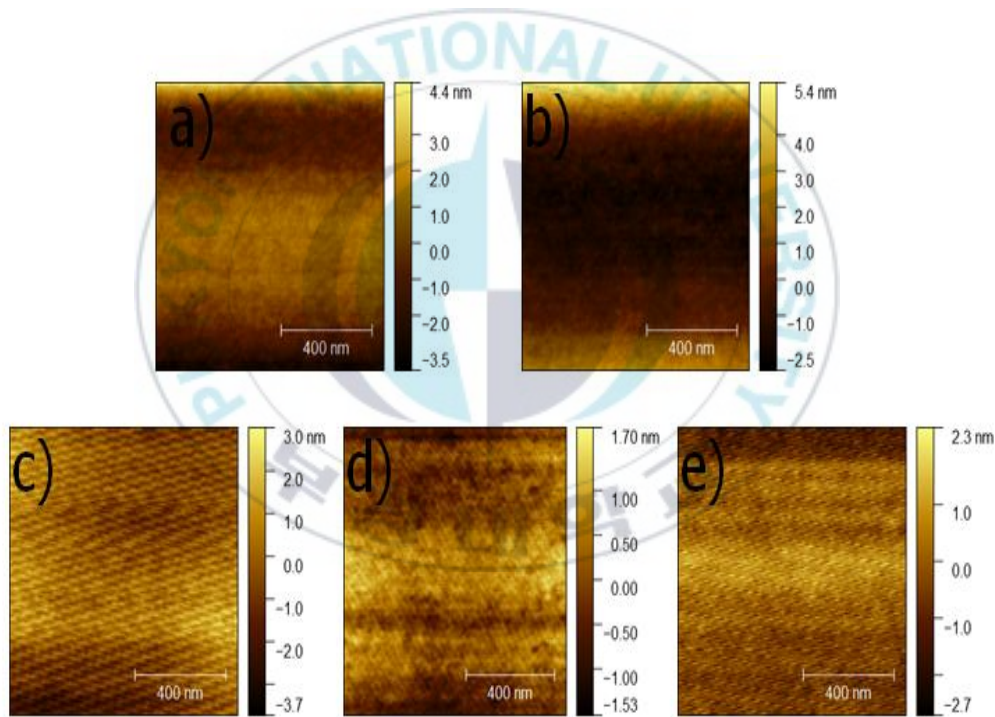
복합 필름의 열적 특성을 평가하기 위하여 TGA를 측정하였다. 고분자의 분해온도는 분자구조, 분자 결합의 강도, functional group, 고분자 사슬의 견고함에 큰 영향을 받는다고 알려져 있다. 일반적으로 TGA 그래프의

10% 무게 손실 열분해 온도는 열적안정성의 기준이 되고 있다. 그림20에 TGA 그래프를 나타내었다. 복합 필름의 G-I 함량이 0wt% ~ 1.0wt%로 증가하면서 열분해 온도가 점차 증가하는 것을 볼 수 있다. 이는 PI필름에 분산되어있는 G-I가 높은 열안정성을 가지고 있어서 복합 필름의 열분해 온도 상승에 영향을 주었을 것이다. PI필름이 400°C부근에서 10%의 무게 손실이 발생하는 반면에 G-I의 함량이 높아질수록 10% 무게손실 온도가 600°C까지 향상되는 것을 보여준다. 이러한 G-I의 도입에 따른 열적 안정성의 증가가 OLED소자 제작과 같은 높은 열적 특성을 필요로 하는 분야에 적합하다고 보여진다.



[그림 20] Hybrid 필름의 TGA 측정 결과

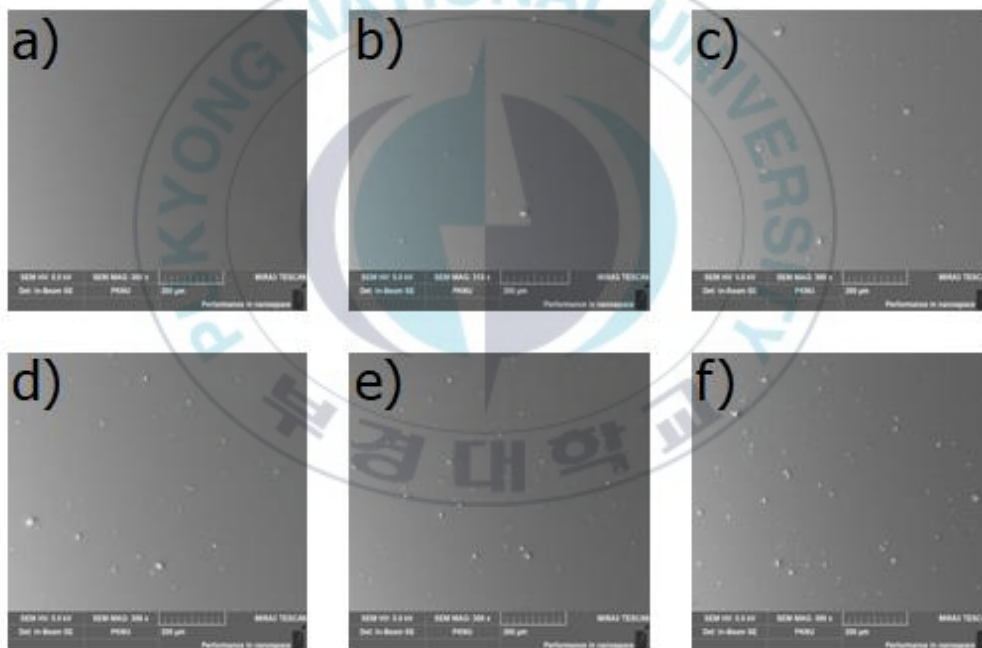
마지막으로 복합필름의 모폴로지를 확인하였다. 표면의 실제적인 모습을 보기에 앞서 SPM 측정을 하여 가상 이미지를 얻었다. 그림 21의 이미지 모두 표면상의 graphene flake 주변의 코팅면을 찍은 것이다. 모든 이미지에서 나노미터 수준의 코팅두께차이를 보이며 모두 고르게 코팅이 된 것을 볼 수 있다. graphene flakes가 용액 중에 homogeneous한 분산을 가졌을 때 스핀코팅을 하였고 그 결과 코팅된 표면에서 graphene flakes가 randomly한 분포를 보였지만 분산이 잘 되어 있었기 때문에 graphene flakes 주위를 확대한 이미지에서도 PI코팅이 고르게 이루어져있음을 확인할 수 있었다.



[그림 21] Hybrid 필름의 Graphene flake 주변 SPM 확대 이미지
(격자 size 400nm)

a) 0.1wt% G-I + PI film, b) 0.3wt% G-I + PI film, c) 0.5wt% G-I + PI film d) 0.7wt% G-I + PI film e) 1.0wt% G-I + PI film

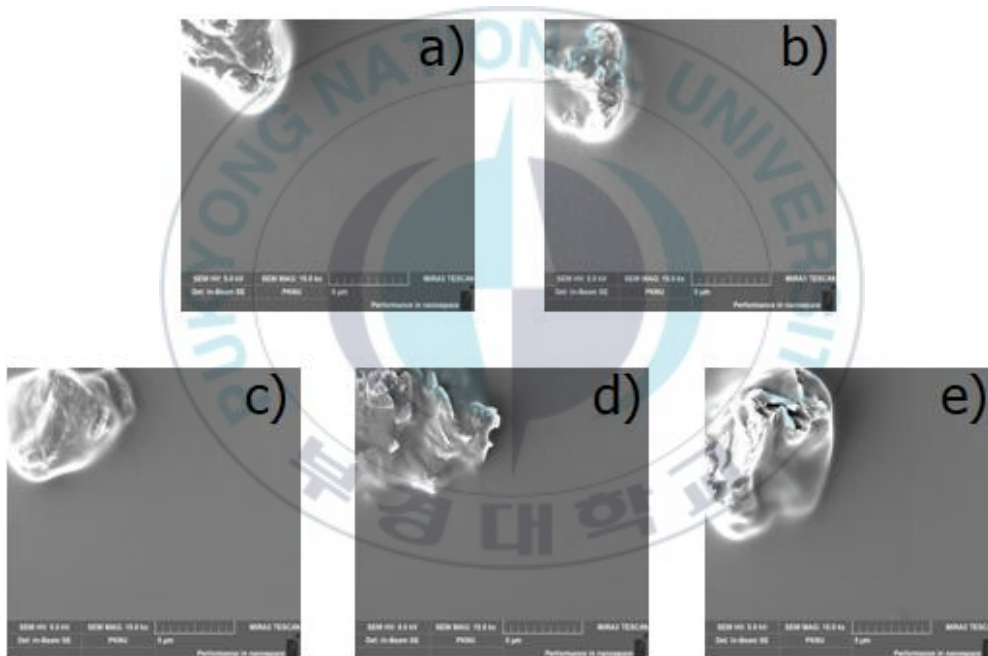
다음으로 복합필름 표면의 FE-SEM 측정을 하여 실제적인 이미지를 얻었다. 그림22의 넓은 면적의 FE-SEM이미지는 G-I의 농도에 따라서 표면에 graphene flakes의 분포를 경향적으로 보이며 randomly한 분포를 보여준다. TEM이미지에서 G-I의 평균적인 크기가 수마이크로 사이즈였기 때문에 homogeneous하게 분산을 시킨 용액을 사용하여 복합 필름 코팅을 한 FE-SEM이미지에서도 graphene flakes들의 크기가 수마이크로 사이즈로 나타나는 것을 확인하였다.



[그림 22] Hybrid 필름의 표면 FE-SEM 이미지 (격자 size 200um)
a) PI film, b) 0.1wt% G-I + PI film, c) 0.3wt% G-I + PI film,
d) 0.5wt% G-I + PI film e) 0.7wt% G-I + PI film f) 1.0wt% G-I
+ PI film

그림23의 이미지는 그림22에서 각 농도별 코팅된 하이브리드 필름의 graphene flake 한 부분을 확대하여 주변에 PI코팅이 SPM이미지에서 보여 주었듯 균일하게 된 것을 확인할 수 있었다.

결론적으로 G-I의 농도 차이에 따른 하이브리드 필름의 코팅과정에서 균일한 분산이 된 용액을 사용하였고, 그 결과 randomly하게 분포한 graphene flakes 주변에서 PI코팅이 상분리 현상이 일어나지 않은 채 고르게 코팅이 되는 것을 확인할 수 있었다.



[그림 23] Hybrid 필름의 Graphene flake 주변 FE-SEM 확대 이미지
(격자 size 5um)

a) 0.1wt% G-I + PI film, b) 0.3wt% G-I + PI film, c) 0.5wt% G-I + PI film d) 0.7wt% G-I + PI film e) 1.0wt% G-I + PI film

제 V 장 결론

1. Surface imide Group Modified Graphene / CPI hybrid film은 Graphene Oxide의 surface modification 및 CPAA의 homogeneous한 분산 용액의 스핀코팅과 Thermal Imidization을 통하여 제조하고 그 특성을 분석하였다.

2. FT-IR 측정 결과, GO의 surface modification이 성공적으로 일어났음을 나타내주었고, PAA에서 PI로 이미드화가 성공적임을 보여주었다. TGA 결과는 G-I가 GO에 비하여 열 안정성이 크게 향상되었음을 보여주었고, G-I의 PAA 고분자 용액에 도입으로 G-I의 농도가 증가할수록 Hybrid film의 열 안정성이 향상되는 경향을 보여주었다. UV-Vis 측정은 Hybrid film이 투명폴리이미드필름과 비교하여 투과도 측면에서 큰 차이가 없이 여전히 투명한 필름이 제작가능하다는 것을 보여주었다. Hybrid film의 표면 모폴로지 SPM, FE-SEM 이미지는 graphene flakes가 무분별한 분포를 보여주었지만 그 주변의 PI코팅은 균일하게 일어나는 것을 보여주었다.

3. 결과적으로 기존의 CPI 필름과 비슷한 광 투과도를 가지지만 G-I의 도입으로 무색투명하면서 기계적, 열 안정성이 뛰어난 Hybrid film을 용액공정을 이용하여 쉽게 제작할 수 있었다. 따라서 G-I농도의 조절로 목적에 맞는 다양한 산업 전반에 걸쳐서 활용할 수 있다고 생각한다.

제 VI 장 참고 문헌

- [1] K.I. Bolotin, K.J. Sikes, Z. Jiang, M. Klima, G. Fudenberg, J. Hone, P. Kim, H.L. Stormer, *Solid State Commun.* 146 (2008) 351.
- [2] S.V. Morozov, K.S. Novoselov, M.I. Katsnelson, F. Schedin, D.C. Elias, J.A. Jaszczak, A.K. Geim, *Phys. Rev. Lett.* 100 (2008) 016602.
- [3] C. Lee, X.D. Wei, J.W. Kysar, J. Hone, *Science* 321 (2008) 385.
- [4] A.A. Balandin, S. Ghosh, W.Z. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao, C.N. Lau, *Nano Lett.* 8 (2008) 902.
- [5] R.R. Nair, A.N. Grigorenko, K.S. Novoselov, T.J. Booth, T. Stauber, N.M.R. Peres, A.K. Geim, *Science* 320 (2008) 1308.
- [6] A.K. Geim, K.S. Novoselov, *Nat. Mater.* 6 (2007) 183.
- [7] W. Cai, Y. Zhu, X. Li, R.D. Piner, R.S. Ruoff, *Appl. Phys. Lett.* 95 (2009) 123115.
- [8] X. Li, Y. Zhu, W. Cai, M. Borysiak, B. Han, D. Chen, R.D. Piner, L. Colombo, R.S. Ruoff, *Nano Lett.* 9 (2009) 4359.
- [9] Kuila, T., Bose, S., Khanra, P., Mishra, A. K., Kim, N. H., and Lee, J. H. (2011) Recent advances in graphene-based biosensors. *Biosens. Bioelectron.*, 26:4637 - -4648.
- [10] Shao, Y., Wang, J., Wu, H., Liu, J., Aksay, I. A., and Lin, Y. (2010) Graphene based electrochemical sensors and biosensors: A review. *Electroanalysis.*, 22:1027 - -1036.
- [11] Wan, X., Long, G., Huang, L., and Chen, Y. (2011) Graphene - a promising material for organic photovoltaic cells. *Adv. Mater.*, 23: 5342 - -5358.
- [12] Hur, S. H., and Park, J. N. (2012) Graphene and its application in fuel cell catalysis: A review. *Asia-Pac. J. Chem. Eng.*, 8: 218 - -233.
- [13] Choi, H. J., Jung, S. M., Seo, J. M., Chang, D. W., Dai, L. D., and Baek, J. B. (2012) Graphene for energy conversion and storage in fuel cells and supercapacitors. *Nano Energy.*, 1: 534 - -551.
- [14] Grande, L., Chundi, V. T., Wei, D., Bower, C., Andrew, P., and Ryhnen, T. (2012) Graphene for energy harvesting/storage devices

- and printed electronics. *Particuology.*, 10: 1 - -8.
- [15]. Zhang, X., Wang, B., Sunarso, J., Liu, S., and Zhi, L. (2012) Graphene nanostructures toward clean energy technology applications. *WIREs Energy Environ.*, 1: 317 - -336.
- [16]. Iwan, A. and Chuchmala, A. (2012) Perspectives of applied graphene: Polymer solar cells. *Prog. Polym. Sci.*, 37: 1805 - -1828.
- [17]. Sahoo, N. G., Pan, Y., Li, L., and Chan, S. H. (2012) Graphene-based materials for energy conversion. *Adv. Mater.*, 24: 4203 - -4210.
- [18]. Su, F. Y., He, Y. B., Li, B., Chen, X. C., You, C. H., Wei, W., Lv, W., Yang, Q. H., and Kang, F. (2012) Could graphene construct an effective conducting network in a high-power lithium ion battery. *Nano Energy.*, 1: 429 - -439.
- [19]. A.H.Castro Neto, F.Guinea, N.M.R.Peres, K.S.Novoselov, and A.K.Geim, "The Electronic Properties of Graphene", *Reviews of Modern Physics*, 110-155(2009).
- [20]. C.Lee, X.Wei, J.W.Kysar, and J.Hone, *Science*, 321,385 (2008).
- [21]. S.Ghosh, I.Calizo, D.Teweldebrihan, E.P.Pokatilov, D.L.Nika, A.A.Balandin, W.Bao, F.Miao, and C.N.Lau, *Applied Physics Letter*, 92,151911(2008).
- [22] G. Nandamuri, S. Roumimov, R. Solanki, *Nanotechnology* 21 (2010) 145604. [23] D. Jiang, F. Schedin, T.J. Booth, V.V. Khotkevich, S.V. Morozov, A.K. Geim, *Proc. Natl. Acad. Sci.* 102 (30) (2005) 10451.
- [24]. Choi, W., Lahiri, I., and Seelaboyina, R. (2010) Synthesis of graphene and its applications: A review. *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.*, 35: 52 - 71.
- [25]. Soldano, C., Mahmood, A., and Dujardin, E. (2010) Production, properties and potential of graphene. *Carbon.*, 48: 2127 - r2150.
- [26] Ohya H, Kudryavtsev VV, Semenova SI, editors. *Polyimide membranes – applications, fabrications, and properties*. Tokyo: Kodansha Ltd.; 1996.
- [27] Buhler KU. *Spezialplaste*. Berlin: Akademie-Verlag; 1978 [in German, Chap. 7.1.11.1].
- [28]. Y. H. Yu, J. M. Yeh, S. J. Liou, C. L. Chen, D. J. Liaw, and H. Y. Lu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **92**. 3573 (2004).
- [29]. J. W. Park, M. Lee, J. W. Liu, S. D. Kim, J. Y. Chang, and S. B. Rhee, *Macromolecules*, **27**, 3459 (1994). 11. J. H. Chang, K. M. Park, and I. C. Lee, *Polym. Bull.*, **44**, 63 (2000).
- [30]. C. Y. Yang, S. L. C. Hsu, and J. S. Chen, *J. Appl. Polym. Sci.*,

- 98, 2064 (2005).
- [31]. H. W. Wang, R. X. Dong, H. C. Chu, K. C. Chang, and W. C. Lee, *Mater. Chem. Phys.*, **94**, 42 (2005).
- [32]. M. Ueda and T. Nakayama, *Macromolecules*, **29**, 6427 (1996).
- [33]. R. Yokota, R. Horiuchi, M. Koichi, H. Soma, and I. mita, *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.*, **49**, 215 (1988).
- [34]. M. Ree, *Macromol. Res.*, **14**, 1 (2006).
- [35]. Y. Tokita, Y. Ino, A. Okamoto, M. Hasegawa, Y. Shindo, and T. Sugimura, *Kobunshi Ronbunshu*, **51**, 245 (1994).
- [36]. S. Ando, T. Matsuura, and S. Sasaki. *Polym. J.*, **29**, 69 (1997).
- [37]. M. Hasegawa and K. Horie, *Prog. Polym. Sci.*, **26**, 259 (2001).
- [38]. R. A. Dinc-Hart and W. W. Wright, *Macromol. Chem.*, **143**, 189 (1971).
- [39]. C. H. Ju, J. C. Kim, and J. H. Chang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **106**, 4192 (2007).
- [40]. H. S. Jin and J. H. Chang, *Polymer(Korea)*, **32**, 256 (2008).
- [41]. H. S. Jin and J. H. Chang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **107**, 109 (2008).
- [42]. I. H. Choi and J. H. Chang, *Polym. Adv. Technol.*, **22**, 682 (2011).
- [43]. X. L. Wang, Y. F. Li, C. L. Gong, T. Ma, and F. C. Yang, *J. Fluor. Chem.*, **129**, 56 (2008).
- [44]. S. Takahashi and D. R. Paul, *Polymer*, **47**, 7519 (2006).
- [45]. M. Hasegawa, T. Matano, Y. Shindo, and T. Sugimura, *Macromolecules*, **29**, 7897 (1996).
- [46]. C. P. Yang, Y. Y. Su, and Y. C. Chen, *Eur. Polym. J.*, **42**, 721 (2006).
- [47]. M. H. Kailani, C. S. P. Sung, and S. J. Huang, *Macromolecules*, **25**, 3751 (1992).
- [48]. S. K. Park and R. J. Farris, *Polymer*, **42**, 10087 (2001).
- [49]. M. H. Kailani and C. S. P. Sung, *Macromolecules*, **31**, 5771 (1998).
- [50]. D. Wang, K. Li, and W. K. Teo, *Memb. Form. Modi.*, **744**, 96 (2000).

- [51]. W. Zecher, US Pat. 4,628,079 (1986).
- [52]. Marcano, D. C.; Kosynkin, D. V.; Berlin, J. M.; Sinitskii, A.; Sun, Z.; Slesarev, A.; Alemany, L. B.; Lu, W.; Tour, J. M. Improved Synthesis of Graphene Oxide. ACS Nano 2010, 4, 4806–4814.
- [53]. Y. Zhou, Q. Bao, L.A. Ling Gtang, Y. Zhong, K.P. Loh, Chem. Mater. 21 (2009) 2950
- [54]. Wolfe, W. L., Zissis, G. J. The Infrared Handbook Environmental Research Institute of Michigan Ann Arbor Infrared Information and Analysis Center, Office of Naval Research: Washington, DC, 1978..

