



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년08월13일
(11) 등록번호 10-1295664
(24) 등록일자 2013년08월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 31/02 (2006.01) *H01B 1/04* (2006.01)
H01B 5/00 (2006.01) *C23C 16/26* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2011-0061524
 (22) 출원일자 2011년06월24일
 심사청구일자 2011년06월24일
 (65) 공개번호 10-2013-0000786
 (43) 공개일자 2013년01월03일
 (56) 선행기술조사문헌
 KR1020090059871 A*
 KR1020110001621 A*
 KR1020110047454 A*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
그래핀스퀘어 주식회사
 서울특별시 강남구 봉은사로72길 18 ,301(삼성동)
 (72) 발명자
안중현
 경기도 수원시 팔달구 권광로 246, 101동 1602호 (인계동, 래미안 노블클래스)
홍병희
 서울특별시 강남구 봉은사로72길 18, 202호 (삼성동)
안차오
 경기도 수원시 장안구 서부로 2066, 성균관대학교 성균나노과학기술원 (천천동)
 (74) 대리인
특허법인엠에이피에스

전체 청구항 수 : 총 31 항

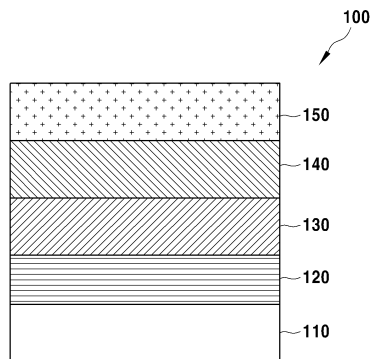
심사관 : 임도경

(54) 발명의 명칭 **안정한 그래핀 필름 및 그의 제조 방법**

(57) 요약

본원은, 안정한 그래핀 필름, 그의 제조방법, 상기를 포함하는 그래핀 투명 전극 및 상기를 포함하는 터치스크린에 관한 것이다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2010-0015035

부처명 교육과학기술부

연구사업명 학제간융합분야(NCRC)

연구과제명 형태변환형 소자 구현을 위한 공정 및 집적화 기술 연구

주관기관 성균관대학교산학협력단

연구기간 2009.09.01 ~ 2011.02.28

특허청구의 범위

청구항 1

그래핀 필름, 및 상기 그래핀 필름에 형성된 전도성 보호막을 포함하고, 상기 그래핀 필름은 유기계 및/또는 무기계 도펀트를 이용하여 도핑된 것인, 안정한 그래핀 필름.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 보호막은 전도성 고분자 또는 전도성 무기물을 함유하는 것인, 안정한 그래핀 필름.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 보호막과 상기 그래핀 필름 사이에 전도성 고분자 또는 전도성 무기물을 함유하는 중간층을 추가 포함하는, 안정한 그래핀 필름.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

상기 보호막과 상기 중간층 사이에 그래핀 층을 추가 포함하는, 안정한 그래핀 필름.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 보호막은 100 nm 이하의 두께를 가지는 박막인, 안정한 그래핀 필름.

청구항 6

삭제

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 보호막은 투명, 플렉서블, 또는 투명 플렉서블한 것인, 안정한 그래핀 필름.

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

제 2 항 또는 제 3 항에 있어서,

상기 전도성 고분자는 폴리아닐린(Polyaniline), 폴리티오펜(Polythiophene), 폴리에틸렌디옥시티오펜 (polyethylenedioxythiophene; PEDOT), 폴리아미드(Polyimide), 폴리스티렌설포네이트(polystyrenesulfonate; PSS), 폴리피롤(Polypyrrole), 폴리아세틸렌(Polyacetylene), 폴리(p-페닐렌)[Poly(p-phenylene)], 폴리(p-페닐렌 설파이드)[Poly(p-phenylene sulfide)], 폴리(p-페닐렌 비닐렌)[Poly(p-phenylene vinylene)], 폴리티오펜 폴리(티에닐렌 비닐렌)[(Polythiophene Poly(thienylene vinylene))] 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것인, 안정한 그래핀 필름.

청구항 12

제 2 항 또는 제 3 항에 있어서,

상기 전도성 무기물은 ITO(Indium Tin Oxide), IZO(Indium Zinc Oxide), ATO(antimony-doped tin oxide), AZO(Al-doped zinc oxide), GZO(gallium-doped zinc oxide), IGZO(indium-gallium-zinc oxide), FTO(fluorine-doped tin oxide), ZnO, TiO₂, SnO₂, WO₃, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것인, 안정한 그래핀 필름.

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

제 1 항에 있어서,

상기 유기계 도판트는 NO₂BF₄, NOBF₄, NO₂SbF₆, HCl, H₂PO₄, H₃CCOOH, H₂SO₄, HNO₃, 디클로로디시아노퀴논, 옥손, 디미리스토일포스파티딜이노시톨 및 트리플루오로메탄술폰아미드 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것인, 안정한 그래핀 필름.

청구항 16

제 1 항에 있어서,

상기 무기계 도판트는 AuCl₃, HAuCl₄, AgOTfs(Silver trifluoromethanesulfonate), AgNO₃, 알루미늄 트리플루오로메탄술폰아미드 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것인, 안정한 그래핀 필름.

청구항 17

제 1 항에 있어서,

상기 그래핀 필름은 기재 상에 형성된 것인, 안정한 그래핀 필름.

청구항 18

제 17 항에 있어서,
상기 기재는 절연성 기재인, 안정한 그래핀 필름.

청구항 19

제 17 항에 있어서,
상기 기재는 투명 기재, 플렉서블 기재, 또는 투명 플렉서블 기재인, 안정한 그래핀 필름.

청구항 20

제 17 항에 있어서,
상기 기재와 상기 그래핀 필름 사이에 절연성 또는 전도성 고분자를 함유하는 접착층을 추가 포함하는, 안정한 그래핀 필름.

청구항 21

제 1 항에 있어서,
상기 그래핀 필름은 금속 촉매 박막 상에서 화학기상증착법에 의하여 형성된 것인, 안정한 그래핀 필름.

청구항 22

제 21 항에 있어서,
상기 금속 촉매 박막은 Ni, Co, Fe, Pt, Au, Al, Cr, Cu, Mg, Mn, Mo, Rh, Si, Ta, Ti, W, U, V, Zr, Ge, Ru, Ir, 황동(brass), 청동(bronze), 백동, 스테인레스 스틸(stainless steel) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것인, 안정한 그래핀 필름.

청구항 23

제 1 항에 있어서,
상기 보호막은 상기 그래핀 필름의 손상을 방지하는 기능을 가지는 것인, 안정한 그래핀 필름.

청구항 24

제 1 항에 있어서,
상기 보호막은 상기 그래핀 필름의 전도도 저하를 방지하는 기능을 가지는 것인, 안정한 그래핀 필름.

청구항 25

제 1 항에 따른 안정한 그래핀 필름을 포함하는, 그래핀 투명 전극.

청구항 26

제 25 항에 따른 그래핀 투명 전극을 포함하는, 터치스크린.

청구항 27

그래핀 필름을 유기계 및/또는 무기계 도펀트를 이용하여 도핑하는 것 및 상기 도핑된 그래핀 필름에 전도성 보호막을 형성하는 것을 포함하는, 안정한 그래핀 필름의 제조 방법.

청구항 28

제 27 항에 있어서,

기재 상에 상기 그래핀 필름을 형성하고;

상기 그래핀 필름을 유기계 및/또는 무기계 도펀트를 이용하여 도핑하고;

상기 도핑된 그래핀 필름의 상부에 전도성 고분자 또는 전도성 무기물을 함유하는 상기 보호막을 형성하는 것을 포함하는, 안정한 그래핀 필름의 제조 방법.

청구항 29

제 28 항에 있어서,

상기 보호막과 상기 그래핀 필름 사이에 전도성 고분자 또는 전도성 무기물을 함유하는 중간층을 형성하는 것을 추가 포함하는, 안정한 그래핀 필름의 제조 방법.

청구항 30

제 29 항에 있어서,

상기 보호막과 상기 중간층 사이에 그래핀 필름을 형성하는 하는 것을 추가 포함하는, 안정한 그래핀 필름의 제조 방법.

청구항 31

제 27항에 있어서,

상기 보호막은 100 nm 이하의 두께를 가지는 박막인, 안정한 그래핀 필름의 제조 방법.

청구항 32

제 27 항에 있어서,

상기 보호막은 투명, 플렉서블, 또는 투명 플렉서블한 것인, 안정한 그래핀 필름의 제조 방법.

청구항 33

삭제

청구항 34

제 28 항에 있어서,

상기 기재와 상기 그래핀 필름 사이에 절연성 또는 전도성 고분자를 함유하는 접착층을 형성하는 것을 추가 포함하는, 안정한 그래핀 필름의 제조 방법.

청구항 35

삭제

청구항 36

삭제

청구항 37

제 27 항에 있어서,

상기 그래핀 필름은 금속 촉매 박막 상에서 화학기상증착법에 의하여 형성된 것인, 안정한 그래핀 필름의 제조 방법.

청구항 38

제 37 항에 있어서,

상기 금속 촉매 박막은 Ni, Co, Fe, Pt, Au, Al, Cr, Cu, Mg, Mn, Mo, Rh, Si, Ta, Ti, W, U, V, Zr, Ge, Ru, Ir, 황동(brass), 청동(bronze), 백동, 스테인레스 스틸(stainless steel) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것인, 안정한 그래핀 필름의 제조 방법.

청구항 39

제 27 항에 있어서,

상기 보호막을 형성하는 것은, 바코팅, 와이어 바-코팅, 스핀 코팅, 딥코팅, 캐스팅, 마이크로 그라비아 코팅, 그라비아 코팅, 롤 코팅, 침지 코팅, 분무 코팅, 스크린 인쇄법, 플렉소 인쇄법, 오프셋 인쇄법, 또는 잉크젯 인쇄법을 포함하는 공정에 의해 수행되는 것인, 안정한 그래핀 필름의 제조 방법.

청구항 40

제 27 항 또는 제 29 항에 있어서,

상기 전도성 무기물을 함유하는 보호막, 또는 상기 전도성 고분자 또는 전도성 무기물을 함유하는 중간층을 형성하는 것은, 진공증착 방법을 포함하는 공정에 의해 수행되는 것인, 안정한 그래핀 필름의 제조 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본원은, 안정한 그래핀 필름, 그의 제조방법, 상기를 포함하는 그래핀 투명 전극 및 상기를 포함하는 터치스크린에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 일반적으로 그래파이트(graphite)는 탄소 원자가 6각형 모양으로 연결된 판상의 2차원 그래핀 시트(grapheme sheet)가 적층되어 있는 구조이다. 최근 그래파이트로부터 한층 또는 수층의 그래핀 시트를 벗겨 내어, 상기 시트의 특성을 조사한 결과 기존의 물질과 다른 매우 유용한 특성이 발견되었다.

[0003] 상기 그래핀 시트의 경우, 주어진 두께의 그래핀 시트의 결정 방향성에 따라서 전기적 특성이 변화하므로 사용

자가 선택 방향으로의 전기적 특성을 발현시킬 수 있으므로 소자를 쉽게 디자인 할 수 있다는 장점이 있다. 이러한 그래핀 시트의 특징은 향후 탄소계 전기 소자 또는 탄소계 전자기 소자 등에 매우 효과적으로 이용될 수 있다.

- [0004] 그래핀은 페르미 수준(Fermi level) 근처에 있는 전자의 유효 질량(effective mass)이 매우 작기 때문에 그래핀 내에서의 전자의 이동속도는 빛의 속도와 거의 동일하다. 따라서 그 전기적 성질이 매우 우수하므로, 차세대 소자의 재료로 각광받고 있다. 또한, 그래핀의 두께는 탄소 원자 하나의 두께이므로 초고속, 초박형의 전자 소자로의 응용이 기대된다.
- [0005] 하지만, 진공 중에서 제작된 그래핀을 이용한 소자는 공기 중에 노출되면 공기 중에 포함된 수분, 암모니아 등의 분자와의 상호작용에 의해 n- 또는 p-도핑이 일어나 그래핀의 전기적 성질이 변할 수 있다. 특히 바텀-업(bottom-up) 방식으로 소자를 만들어 그래핀이 최상층에 위치하게 될 경우 그래핀이 공기 중과 접촉할 가능성이 매우 높다. 또한, 그래핀을 이용한 소자를 사용하게 되면 그래핀에 도핑된 도펀트가 날아가거나 변질되어 전도도의 저하를 발생시키게 된다.
- [0006] 그래핀의 전기적 성질을 변화시키지 않으면서 그래핀을 외부 요인으로부터 보호할 수 있는 보호막이 필요하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0007] 본원은, 보호막을 그래핀 필름 상부 및 하부에 형성하여 그래핀과 기재의 접착력을 향상시키고, 외부 요인으로부터 그래핀 필름을 보호할 수 있는 안정한 그래핀 필름, 그의 제조방법, 상기를 포함하는 그래핀 투명 전극 및 상기를 포함하는 터치스크린을 제공하고자 한다.
- [0008] 그러나, 본원이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

- [0009] 본원의 일 측면은, 그래핀 필름, 및 상기 그래핀 필름 상에 형성된 절연성 또는 전도성 보호막을 포함하는, 안정한 그래핀 필름을 제공할 수 있다.
- [0010] 일 구현예에 있어서, 상기 보호막은 절연성 또는 전도성 고분자, 또는 절연성 또는 전도성 무기물을 함유하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0011] 일 구현예에 있어서, 상기 보호막과 상기 그래핀 필름 사이에 전도성 고분자 또는 전도성 무기물을 함유하는 중간층을 추가 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0012] 다른 구현예에 있어서, 상기 보호막과 상기 중간층 사이에 그래핀 층을 추가 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0013] 또 다른 구현예에 있어서, 상기 보호막은 100 nm 이하의 두께를 가지는 박막일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0014] 또 다른 구현예에 있어서, 상기 보호막이 형성되기 전에 상기 그래핀 필름은 도핑된 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0015] 또 다른 구현예에 있어서, 상기 보호막은 상기 그래핀 필름의 손상을 방지하는 기능을 가지는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0016] 또 다른 구현예에 있어서, 상기 절연성 고분자 보호막은 상기 그래핀 필름의 전도도 저하를 방지하는 기능을 가지는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0017] 본원의 다른 측면은, 상기 본원에 따른 안정한 그래핀 필름을 포함하는 그래핀 투명 전극을 제공할 수 있다.
- [0018] 본원의 또 다른 측면은, 상기 본원에 따른 포함하는 그래핀 투명 전극을 포함하는 터치스크린을 제공할 수 있다.
- [0019] 본원의 또 다른 측면은, 그래핀 필름에 절연성 또는 절연성 보호막을 형성하는 것을 포함하는, 안정한 그래핀

필름의 제조 방법을 제공할 수 있다.

발명의 효과

- [0020] 본원에 의하여, 그래핀 필름의 상부 및/또는 하부에 절연성 또는 전도성 보호막을 포함하고, 선택적으로 상기 보호막과 상기 그래핀 필름 사이에 전도성 고분자 또는 전도성 무기물을 함유하는 중간층을 추가 포함하는 안정적인 그래핀 필름이 제공된다. 이러한 본원에 따른 안정적인 그래핀 필름은 상기 보호막과 선택적으로 상기 중간층을 포함함으로써 기재 상에 그래핀 필름의 접착력을 향상시킬 수 있으며 또한 공기, 수분, 스크래치, 화학물질 등의 외부 요인으로부터 그래핀 필름 보호할 수 있으며, 이에 따라, 상기 그래핀 필름의 전기적 성질이 변하거나 저하되는 것을 방지할 수 있다. 또한, 본원에 의하여 제조된 상기 안정적인 그래핀 필름을 포함한 그래핀 투명전극을 터치스크린과 같은 디스플레이에 포함되는 투명 전극으로서 사용할 때 외부의 스크래치로부터 상기 그래핀 투명전극을 보호할 수 있다.
- [0021] 상기 보호막이 형성되지 않는 경우, 사용 시간이 지남에 따라 그래핀 투명 전극의 전도도가 감소하여 터치 감도가 감소하게 되며 도핑된 그래핀을 이용하여 투명전극을 제조한 경우 상기 그래핀 도핑 시 사용된 도펀트가 날아가거나 변질되어 전도도가 사용 시간에 따라 감소하게 된다. 그러나, 상기한 바와 같은, 그래핀 필름, 및 상기 그래핀 필름 상에 형성된 절연성 또는 전도성 보호막을 포함하는, 본원에 따른 안정적인 그래핀 필름을 이용하여 그래핀 투명 전극을 제조하는 경우 상기 절연성 또는 전도성 보호막에 의하여 그래핀 투명 전극의 물리화학적 안정성 및 전도도가 장시간 유지되며 또한 그래핀 도핑 시 사용된 도펀트가 날아가거나 변질되지 않아 그래핀 투명 전극의 물리화학적 안정성 및 전도도가 장시간 유지될 수 있다.
- [0022] 본원에 따른 상기 안정적인 그래핀 필름은 화학기상증착법에 의하여 고품질의 대면적으로 합성된 그래핀을 이용하여 제조할 수 있으며, 상기 본원에 따른 안정적인 그래핀 필름은 투명 전극, 전도성 박막, 박막트랜지스터, 수소저장체, 광섬유, 전자 소자, 디스플레이, 센서 등의 다양한 응용에 적용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0023] 도 1은 본원의 일 구현예에 따른 안정적인 그래핀 필름의 단면도이다.
- 도 2a 내지 도 2g는 본원의 일 구현예에 따른 안정적인 그래핀 필름 제조 방법의 각 단계를 설명하기 위한 단면도이다.
- 도 3은 본원의 다른 구현예에 따른 안정적인 그래핀 필름의 단면도이다.
- 도 4는 본원의 또 다른 구현예에 따른 안정적인 그래핀 필름의 단면도이다.
- 도 5는 본원의 또 다른 구현예에 따른 안정적인 그래핀 필름의 단면도이다.
- 도 6는 본원의 실시예 1에 따른 전체 제조 공정을 나타낸다.
- 도 7a 및 7b는 본원의 실시예 1에 따른 각각 3인치-Si 웨이퍼 및 PET 기재 상에 P4VP를 이용하여 바-코팅한 후의 그래핀 필름의 사진을 나타낸다.
- 도 7c는 본원의 실시예 1에 따른 그래핀 표면 상에 바-코팅 필름의 균일성을 추가 확인하기 위한 광학 현미경 사진이다.
- 도 7d는 본원의 실시예 1에 따른 폴리머 박막으로 바-코팅되기 전 및 후의 PET 기재 상에 상기 그래핀의 투과도를 나타낸 그래프이다.
- 도 8은 본원의 실시예 1에 따른 상부 코팅층의 두께에 따른 면저항 진전의 변화를 나타내는 그래프이다.
- 도 9a는 본원의 실시예 1에 따른 테이핑 테스트 후에 실리콘 기재 상에 폴리머 코팅된 그래핀 필름의 광학 현미경 사진을 나타낸다.
- 도 9b는 본원의 실시예 1에 따른 폴리머 필름으로 코팅된 1, 2, 3 및 4 층 그래핀 필름에 대한 테이핑 테스트 전 및 후의 면저항 변화를 나타낸다.
- 도 10a는 본원의 실시예 1에 따른 도핑하지 않은 순수한 샘플(pristine sample)의 AuCl₃ 도핑된 후에 샘플의 면저항을 나타내는 그래프이다.

도 10b는 본원의 실시예 1에 시간에 따라 변화하는 AuCl₃-도핑된 샘플의 면저항을 나타내는 그래프이다.

도 10c는 본원의 실시예 1에 따른 시간에 따라 변화하는 AuCl₃-도핑 및 폴리머 코팅된 샘플의 면저항을 나타내는 그래프이다.

도 11은 본원의 실시예 1에 따른 온도에 따라 변화하는 면저항의 경향을 나타내는 그래프이다.

도 12는 본원의 실시예 2에 따른 전도성 고분자를 포함하는 중간층을 포함하는 그래핀 필름의 면저항값을 측정하는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0024] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본원이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 구현예 및 실시예를 상세히 설명한다.

[0025] 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 구현예 및 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본원을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.

[0026] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함" 한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다. 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 "약", "실질적으로" 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다. 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 "~(하는) 단계" 또는 "~의 단계"는 "~를 위한 단계"를 의미하지 않는다.

[0027] 본원 명세서에 있어서, "전도성 고분자" 및 "전도성 무기물"의 용어 각각에 있어서, "전도성"은 도체로서의 전도성 및 반도체로서의 전도성을 모두 포함하는 의미로 해석된다.

[0028] 본원의 일 측면에 있어서, 그래핀 필름, 및 상기 그래핀 필름에 형성된 절연성 또는 전도성 보호막을 포함하는, 안정한 그래핀 필름을 제공할 수 있다.

[0029] 일 구현예에 있어서, 상기 보호막은 절연성 또는 전도성 고분자, 또는 절연성 또는 전도성 무기물을 함유하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0030] 일 구현예에 있어서, 상기 보호막과 상기 그래핀 필름 사이에 전도성 고분자 또는 전도성 무기물을 함유하는 중간층을 추가 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0031] 다른 구현예에 있어서, 상기 보호막과 상기 중간층 사이에 그래핀 층을 추가 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0032] 또 다른 구현예에 있어서, 상기 보호막은 100 nm 또는 50 nm 이하의 두께를 가지는 박막일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0033] 또 다른 구현예에 있어서, 상기 절연성 고분자는 경화성 절연성 고분자를 포함하는 것 일수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 절연성 고분자는 열경화성 수지, 광경화성 수지 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0034] 또 다른 구현예에 있어서, 상기 보호막은 투명, 플렉서블, 또는 투명 플렉서블한 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0035] 또 다른 구현예에 있어서, 상기 절연성 고분자는 PMMA(Poly Methyl Methacrylate), P4VP(Poly 4-VinylPhenol), SBS(Polystyrene-block-polyisoprene-block-polystyrene), PVC(Polyvinylchloride), PP(Polypropylene), ABS(Acrylonitrile Butadiene Styrene), PC(Polycarbonate)/ABS(Acrylonitrile Butadiene Styrene), PE(Polyethylene), PET(Polyethylene Terephthalate), PBT(Polybutylene Terephthalate), PPS(Polyphenylene Sulfide), PC(Poly carbonate), Nylon, LDPE(Low Density Polyethylene), HDPE(High Density Polyethylene), XLPE(Cross-linked polyethylene), SBR(StyreneButadiene Rubber), BR(Butadiene Rubber), EPR(Ethylene Propylene Rubber), PU(Polyurethane), TEOS(Tetraorthosilicate) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

- [0036] 또 다른 구현예에 있어서, 상기 절연성 무기물은 SiO_2 , a-Si(amorphous silicon), SiC, Si_3N_4 , LiF, BaF_2 , Ta_2O_5 , Al_2O_3 , MgO, ZrO_2 , HfO_2 , BaTiO_3 , BaZrO_3 , Y_2O_3 , ZrSiO_4 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0037] 일 구현예에 있어서, 상기 전도성 고분자는 폴리아닐린(Polyaniline), 폴리티오펜(Polythiophene), 폴리에틸렌 디옥시티오펜(polyethylenedioxythiophene; PEDOT), 폴리이미드(Polyimide), 폴리스티렌설포네이트(polystyrenesulfonate; PSS), 폴리피롤(Polypyrrole), 폴리아세틸렌(Polyacetylene), 폴리(p-페닐렌)[Poly(p-phenylene)], 폴리(p-페닐렌 설파이드)[Poly(p-phenylene sulfide)], 폴리(p-페닐렌 비닐렌)[Poly(p-phenylene vinylene)], 폴리티오펜 폴리(티에닐렌 비닐렌)[(Polythiophene Poly(thienylene vinylene))] 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0038] 다른 구현예에 있어서, 상기 전도성 무기물은 ITO(Indium Tin Oxide), IZO(Indium Zinc Oxide), ATO(antimony-doped tin oxide), AZO(Al-doped zinc oxide), GZO(gallium-doped zinc oxide), IGZO(indium-gallium-zinc oxide), FTO(fluorine-doped tin oxide), ZnO, TiO_2 , SnO_2 , WO_3 , 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0039] 또 다른 구현예에 있어서, 상기 그래핀 필름은 도핑된 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0040] 일 구현예에 있어서, 상기 그래핀 필름은 유기계 및/또는 무기계 도펀트를 이용하여 도핑된 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 유기계 도펀트는 NO_2BF_4 , NOBF_4 , NO_2SbF_6 , HCl, H_2PO_4 , H_3CCOOH , H_2SO_4 , HNO_3 , 디클로로디시아노퀴논, 옥손, 디미리스토일포스파티딜이노시톨 및 트리플루오로메탄술폰이미드 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0041] 다른 구현예에 있어서, 상기 무기계 도펀트는 AuCl_3 , HAuCl_4 , AgOTfs(Silver trifluoromethanesulfonate), AgNO_3 , 알루미늄 트리플루오로메탄술포네이트 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0042] 또 다른 구현예에 있어서, 상기 그래핀 필름은 기재 상에 형성된 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0043] 또 다른 구현예에 있어서, 상기 기재는 절연성 기재일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0044] 또 다른 구현예에 있어서, 상기 기재는 투명 기재, 플렉서블 기재, 또는 투명 플렉서블 기재일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0045] 또 다른 구현예에 있어서, 상기 기재와 상기 그래핀 필름 사이에 절연성 또는 전도성 고분자를 함유하는 접착층을 추가 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 절연성 또는 전도성 고분자는 상기 보호막에 포함되는 절연성 또는 전도성 고분자에 대하여 기재된 것과 동일하다.
- [0046] 또 다른 구현예에 있어서, 상기 그래핀 필름은 금속 촉매 박막 상에서 화학기상증착법에 의하여 형성된 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0047] 예를 들어, 상기 금속 촉매 박막은 Ni, Co, Fe, Pt, Au, Al, Cr, Cu, Mg, Mn, Mo, Rh, Si, Ta, Ti, W, U, V, Zr, Ge, Ru, Ir, 황동(brass), 청동(bronze), 백동, 스테인레스 스틸(stainless steel) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0048] 일 구현예에 있어서, 상기 보호막은 상기 그래핀 필름의 손상을 방지하는 기능을 가지는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0049] 다른 구현예에 있어서, 상기 보호막은 상기 그래핀 필름의 전도도 저하를 방지하는 기능을 가지는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0050] 본원의 다른 측면은 상기에 따른 안정한 그래핀 필름을 포함하는, 그래핀 투명 전극을 제공할 수 있다.

- [0051] 본원의 또 다른 측면은 상기에 따른 그래핀 투명 전극을 포함하는, 터치스크린을 제공할 수 있다.
- [0052] 본원의 또 다른 측면은 그래핀 필름에 절연성 또는 전도성 또는 전도성 보호막을 형성하는 것을 포함하는, 안정한 그래핀 필름의 제조 방법을 제공할 수 있다.
- [0053] 일 구현예에 있어서, 기재 상에 상기 그래핀 필름을 형성하고; 상기 그래핀 필름의 상부에 절연성 또는 전도성 고분자 또는 절연성 또는 전도성 무기물을 함유하는 상기 보호막을 형성하는 것을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0054] 일 구현예에 있어서, 상기 보호막과 상기 그래핀 필름 사이에 전도성 고분자 또는 전도성 무기물을 함유하는 중간층을 형성하는 것을 추가 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0055] 다른 구현예에 있어서, 상기 보호막과 상기 중간층 사이에 그래핀 필름을 형성하는 하는 것을 추가 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0056] 또 다른 구현예에 있어서, 상기 보호막은 약 100 nm 또는 약 50 nm 이하의 두께를 가지는 박막일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0057] 또 다른 구현예에 있어서, 상기 보호막은 투명, 플렉서블, 또는 투명 플렉서블한 것 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0058] 상기 절연성 고분자는 열경화성 수지, 광경화성 수지 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0059] 일 구현예에 있어서, 상기 기재와 상기 그래핀 필름 사이에 절연성 또는 전도성 고분자를 함유하는 접착층을 형성하는 것을 추가 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0060] 다른 구현예에 있어서, 상기 보호막을 형성하기 전에 상기 그래핀 필름을 도핑하는 것을 추가 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0061] 일 구현예에 있어서, 상기 그래핀 필름을 도핑하는 것은 상기 그래핀 필름을 유기계 및/또는 무기계 도펀트를 이용하여 도핑하는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0062] 다른 구현예에 있어서, 상기 그래핀 필름은 금속 촉매 박막 상에서 화학기상증착법에 의하여 형성된 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0063] 일 구현예에 있어서, 상기 금속 촉매 박막은 Ni, Co, Fe, Pt, Au, Al, Cr, Cu, Mg, Mn, Mo, Rh, Si, Ta, Ti, W, U, V, Zr, Ge, Ru, Ir, 황동(brass), 청동(bronze), 백동, 스테인레스 스틸(stainless steel) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0064] 다른 구현예에 있어서, 상기 보호막을 형성하는 것은, 바코팅, 와이어 바-코팅, 스핀 코팅, 딥코팅, 캐스팅, 마이크로 그래비아 코팅, 그래비아 코팅, 롤 코팅, 침지 코팅, 분무 코팅, 스크린 인쇄법, 플렉소 인쇄법, 오프셋 인쇄법, 또는 잉크젯 인쇄법을 포함하는 공정에 의해 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0065] 또 다른 구현예에 있어서, 상기 절연성 무기물을 함유하는 보호막 또는 상기 전도성 무기물을 함유하는 중간층을 형성하는 것은, 진공 증착 방법을 포함하는 공정에 의해 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0066] 이하에서는, 본원의 구현예들을 첨부 도면을 참조하여 상세히 설명하지만, 본원이 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0067] 도 1을 참조하면, 본원의 일 구현예에 따른 안정한 그래핀 필름(100)은 기재(110), 상기 기재(110) 상부에 형성된 접착층(120), 그래핀 필름(130), 중간층(140) 및 보호막(150)을 포함할 수 있다. 필요한 경우, 상기 보호막(150)과 상기 중간층(140) 사이에 그래핀 층을 추가 포함할 수 있다.
- [0068] 이하에서는, 본원의 일 구현예에 따라 그래핀 필름의 상부 및 하부에 형성된 보호막을 포함하는 안정한 그래핀의 제조 방법에 대하여 설명한다.

- [0069] 도 2a 내지 도 2g는 본원의 일 구현예에 따른 안정한 그래핀 필름 제조 방법의 각 단계를 설명하기 위한 단면도이다.
- [0070] 먼저, 도 2a를 참조하면, 금속 촉매 박막(110a) 상에 화학기상증착법에 의하여 그래핀을 성장하여 그래핀 필름(130)을 형성할 수 있다. 상기 금속 촉매 박막(110a)은 그래핀의 성장을 용이하게 하기 위하여 형성되며, 상기 금속 촉매 박막(110a)의 재료는 특별한 제한 없이 사용될 수 있다.
- [0071] 상기 금속 촉매 박막(110a)은, 예를 들어, Ni, Co, Fe, Pt, Au, Al, Cr, Cu, Mg, Mn, Mo, Rh, Si, Ta, Ti, W, U, V, Zr, Mo, Ir, Ge, 황동(brass), 청동(bronze), 백동, 스테인레스 스틸(stainless steel)로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 금속 또는 합금을 포함할 수 있다. 또한, 상기 금속 촉매 박막(110a)의 두께는 특별히 제한되지 않으며, 박막 또는 후막일 수 있다.
- [0072] 상기 그래핀 필름(130)을 형성하는 방법은 당업계에서 그래핀 성장을 위해 통상적으로 사용하는 방법을 특별히 제한 없이 사용할 수 있으며, 예를 들어, 화학기상증착(Cheical Vapour Deposition; CVD) 방법을 이용할 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 화학기상증착법은 고온 화학기상증착(Rapid Thermal Chemical Vapour Deposition; RTCVD), 유도결합플라즈마 화학기상증착(Inductively Coupled Plasma-Chemical Vapor Deposition; ICP-CVD), 저압 화학기상증착(Low Pressure Chemical Vapor Deposition; LPCVD), 상압 화학기상증착(Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition; APCVD), 금속 유기화학기상증착(Metal Organic Chemical Vapor Deposition; MOCVD), 및 플라즈마 화학기상증착(Plasma-enhanced chemical vapor deposition; PECVD) 방법을 포함할 수 있으나, 이제 제한되는 것은 아니다.
- [0073] 상기 그래핀 필름(130)은 금속 촉매 박막(110a)이 형성된 기재를 기상 탄소 공급원을 투입하고 열처리함으로써 그래핀을 성장시킬 수 있다. 일 구현예에 있어서, 금속 촉매 박막(110a)을 형성한 후 이를 챔버에 넣고 일산화탄소, 에탄, 에틸렌, 에탄올, 아세틸렌, 프로판, 부탄, 부타디엔, 펜탄, 헥산, 사이클로펜타디엔, 헥산, 사이클로헥산, 벤젠, 톨루엔 등과 같은 탄소 공급원을 기상으로 투입하면서 예를 들어, 약 300℃ 내지 2000℃의 온도로 열처리하면 상기 탄소 공급원에 존재하는 탄소 성분들이 결합하여 6각형의 판상 구조를 형성하면서 그래핀이 생성된다. 이를 냉각하면 균일한 배열 상태를 가지는 그래핀 필름(130)이 얻어지게 된다. 그러나, 금속 촉매 박막(110a) 상에서 그래핀을 형성시키는 방법이 화학기상증착 방법에 국한되지 않으며, 본원의 예시적인 구현예에 있어서는 금속 촉매 박막(110a) 상에 그래핀을 형성하는 모든 방법을 이용할 수 있으며, 본원이 금속 촉매 박막 상에 그래핀을 형성하는 특정 방법에 제한되지 않는다는 것이 이해될 것이다.
- [0074] 상기 그래핀 필름(130)을 포함하는 투명 전극이 활용되는 분야로서는, 액정 표시소자, 전자 종이 표시소자, 유기발광 표시소자, 터치 스크린, 플렉서블 디스플레이 장치, 유기 LED, 태양전지 등에 다양한 응용에 적용될 수 있다. 따라서, 상기와 같이 다양한 분야에 투명 전극으로 사용되는 상기 그래핀 필름(130)의 두께는 투명성을 고려하여 적절하게 조절하는 것이 바람직하다. 예를 들어, 약 0.1 nm 내지 약 200 nm, 또는 약 0.1 nm 내지 약 100 nm의 두께로 할 수 있는데, 상기 투명 전극의 두께가 약 200 nm를 초과하는 경우, 투명성이 저하되어 광효율이 불량해질 수 있으며, 두께가 약 0.1 nm 미만인 경우, 면저항이 너무 낮아지거나, 박막이 불균일해질 수 있어서 바람직하지 않다.
- [0075] 상기 그래핀 필름(130) 상에 중간층(140) 및 보호막(150)이 형성되기 전에 상기 그래핀 필름(130)은 도핑될 것일 수 있는데, 상기 그래핀 필름(130)을 도펀트로 도핑하면 상기 도펀트와 상기 그래핀 필름(130) 사이에 일함수(work function) 차이를 줄일 수 있고, 따라서 전도도를 개선하여 전기적 성질을 보완하는 것이 가능해진다.
- [0076] 상기 도펀트는 유기계 및/또는 무기계 도펀트일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 유기계 도펀트는 예를 들어, NO₂BF₄, NOBF₄, NO₂SbF₆, HCl, H₂PO₄, H₃CCOOH, H₂SO₄, HNO₃, 디클로로디시아노퀴논, 옥손, 디미리스토 일포스파티딜이노시톨 및 트리플루오로메탄술폰이미드 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0077] 상기 무기계 도펀트는 예를 들어, AuCl₃, HAuCl₄, AgOTfs(Silver trifluoromethanesulfonate), AgNO₃, 알루미늄 트리플루오로메탄술포네이트 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0078] 이어서, 도 2b에 도시된 바와 같이, 상기 그래핀 필름(130) 상에 보호층(130a)을 형성할 수 있다. 상기 보호층(130a)을 포함한 상기 그래핀 필름(130)을 응용되는 소자에 적용하기 위하여 그래핀 필름(130)을 성장한 금속 촉매 박막(110a)을 제거할 필요가 발생할 수 있다. 그래핀 필름(130)이 성장한 금속 촉매 박막(110a)은 습식

또는 건식 등의 에칭 방법에 의하여 제거되는데, 예를 들어, 습식 에칭의 경우 금속 촉매 박막(110a)은 에천트인 산과 반응하여 제거된다. 그런데, 이와 같은 금속 촉매 박막(110a) 제거 과정에서 금속 촉매 박막(110a) 상에서 형성된 그래핀 필름(130)이 손상될 우려가 있다. 따라서, 보호층(130a)은 에칭 공정으로부터 그래핀 필름(130)을 보호하기 위해 형성할 수 있다.

[0079] 계속해서, 도 2c에 도시된 바와 같이, 상기 금속 촉매 박막(110a)을 제거할 수 있다. 상기 금속 촉매 박막(110a)의 제거는, 예를 들어, RIE(Reactive Ion Etching), ICP-RIE(Inductively Coupled Plasma RIE), ECR-RIE Electron Cydotron Resonance RIE), RIBE(Reactive Ion Beam Etching) 또는 CAIBE(Cheical Assistant Ion Beam Etching)와 같은 에칭 장치를 이용한 건식에칭; KOH(Potassium Hydroxide), TMAH(Tetra Methyl Ammonium Hydroxide), EDP(Ethylene Diamine Pyrocatechol), BOE(Burrered Oxide Etch), FeCl₃, Fe(NO₃)₃, HF, H₂SO₄, HNO₃, HPO₄, HCL, NaF, KF, NH₄F, AlF₃, NaHF₂, KHF₂, NH₄HF₂, HBF₄ 및 NH₄BF₄와 같은 에천트를 이용한 습식 에칭; 또는 산화막 식각제를 이용한 화학기계적 연마 공정:을 실시하여 수행할 수 있다.

[0080] 이어서, 도 2d에 도시된 바와 같이, 상기 그래핀 필름(130) 및 상기 보호층(130a)은 기재(110) 상에 전사되어 형성될 수 있다. 상기 기재(110)는 절연성 기재로서, 투명 기재, 플렉서블 기재, 또는 투명 플렉서블 기재일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 기재(110)는, 예를 들어, 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET), 폴리부틸렌테레프탈레이트(PBT), 폴리실란(polysilane), 폴리실록산(polysiloxane), 폴리실라잔(polysilazane), 폴리에틸렌(PE), 폴리카보실란(polycarbosilane), 폴리아크릴레이트(polyacrylate), 폴리메타크릴레이트(polymethacrylate), 폴리메틸아크릴레이트(polymethylacrylate), 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA), 폴리에틸아크릴레이트(polyethylacrylate), 사이클릭 올레핀 코폴리머(COC), 폴리에틸메타크릴레이트(polyethylmetacrylate), 사이클릭 올레핀 폴리머(COP), 폴리프로필렌(PP), 폴리이미드(PI), 폴리스타이렌(PS), 폴리비닐클로라이드(PVC), 폴리아세탈(POM), 폴리에테르에테르케톤(PEEK), 폴리에스테르설포(PES), 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 폴리비닐리덴플로라이드(PVDF), 퍼플루오로알킬 고분자(PFA) 기재 등을 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0081] 상기 기재(110) 상에 절연성 고분자를 함유하는 접착층(120)이 형성될 수 있다. 상기 접착층(120)은 예를 들어, 접착층은 전도성 또는 절연성일 수 있으며, 포토 레지스트(Photo Resist), 수용성 폴리 우레탄 수지, 수용성 에폭시 수지, 수용성 아크릴 수지, 수용성 천연 고분자 수지, 수계 접착제, 초산 비닐 에멀전 접착제, 핫멜트 접착제, 가시광 경화형 접착제, 적외선 경화형 접착제, 전자빔 경화형 접착제, PBI(Polybenizimidazole) 접착제, 폴리이미드 접착제, 실리콘 접착제, 이미드 접착제, BMI(Bismaleimide) 접착제 및 변성 에폭시 수지 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0082] 상기 접착층(120)은 상기 그래핀 필름(130)을 상기 기재(110) 상에 전사할 때 접착력을 향상시킬 수 있다.

[0083] 이어서, 도 2e에 도시된 바와 같이, 상기 그래핀 필름(130) 상에 형성했던 보호층(130a)을 제거할 수 있다. 상기 그래핀 필름(130)의 상기 기재로의 전사 공정 이후에, 상기 금속 촉매 박막(110a)의 에칭 공정 동안 상기 그래핀 필름(130)을 보호하기 위하여 상기 그래핀 필름(130) 상에 형성했던 보호층(130a)은 아세톤 등에 의해 제거될 수 있다.

[0084] 이어서, 도 2f에 도시된 바와 같이, 상기 그래핀 필름(130) 상에 중간층(140)을 형성할 수 있다. 상기 중간층(140)은 전도성 고분자 또는 전도성 무기물을 함유할 수 있다. 상기 전도성 고분자는 예를 들어, 폴리아닐린(Polyaniline), 폴리티오펜(Polythiophene), 폴리에틸렌디옥시티오펜(Polyethylenedioxythiophene; PEDOT), 폴리이미드(Polyimide), 폴리스티렌설포네이트(Polystyrenesulfonate; PSS), 폴리피롤(Polypyrrole), 폴리아세틸렌(Polyacetylene), 폴리(p-페닐렌)[Poly(p-phenylene)], 폴리(p-페닐렌 설파이드)[Poly(p-phenylene sulfide)], 폴리(p-페닐렌 비닐렌)[Poly(p-phenylene vinylene)], 폴리티오펜 폴리(티에닐렌 비닐렌)[(Polythiophene Poly(thienylene vinylene))] 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 전도성 무기물은 예를 들어, ITO(Indium Tin Oxide), IZO(Indium Zinc Oxide), ATO(antimony-doped tin oxide), AZO(Al-doped zinc oxide), GZO(gallium-doped zinc oxide), IGZO(indium-gallium-zinc oxide), FTO(fluorine-doped tin oxide), ZnO, TiO₂, SnO₂, WO₃, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0085] 이어서, 도 2g에 도시된 바와 같이, 상기 중간층(140) 상에 보호막(150)을 형성할 수 있다.

[0086] 필요한 경우, 상기 보호막(150)을 형성하기 이전에 상기 중간층(140) 상에 그래핀 필름을 형성하는 것을 추가 포함할 수 있다. 추가되는 그래핀 필름은 상기 그래핀 필름(130)을 형성하는 방법과 같으며, 이하 중복 기재를

생략 한다

- [0087] 상기 중간층(140) 상에 형성되는 보호막(150)은 투명하고 플렉서블한 것일 수 있으며, 절연성 고분자 또는 절연성 무기물을 함유하는 것일 수 있다. 상기 절연성 고분자로는 경화성 절연성 고분자를 포함할 수 있으며, 상기 경화성 절연성 고분자는 예를 들어, 열경화성 수지, 광경화성 수지 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0088] 상기 절연성 고분자는, 예를 들어, PMMA(Poly Methyl Methacrylate), P4VP(Poly 4-VinylPhenol), SBS(Polystyrene-block-polyisoprene-block-polystyrene), PVC(Polyvinylchloride), PP(Polypropylene), ABS(Acrylonitrile Butadiene Styrene), PC(Polycarbonate)/ABS(Acrylonitrile Butadiene Styrene), PU(Polyurethane), PVC(Polyvinylchloride), PS(Polystyrene), PF(phenolic) PE(Polyethylene), PET(Polyethylene Terephthalate), PBT(Polybutylene Terephthalate), PPS(Polyphenylene Sulfide), PC(Polycarbonate), Nylon, LDPE(Low Density Polyethylene), HDPE(High Density Polyethylene), XLPE(Cross-linked polyethylene), SBR(StyreneButadiene Rubber), BR(Butadiene Rubber), EPR(Ethylene Propylene Rubber), PU(Polyurethane), TEOS(Tetraorthosilicate) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0089] 상기 절연성 무기물은, 예를 들어, SiO₂, a-Si(amorphous silicon), SiC, Si₃N₄, LiF, BaF₂, Ta₂O₅, Al₂O₃, MgO, ZrO₂, HfO₂, BaTiO₃, BaZrO₃, Y₂O₃, ZrSiO₄ 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0090] 상기 보호막(150)은 약 200 nm 이하, 또는 약 100 nm 이하, 또는 약 50 nm, 또는 약 30 nm 이하, 또는 약 20 nm, 또는 약 10 nm 이하의 두께를 가지는 박막일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 보호막의 두께의 하한은 약 0 nm 초과, 또는 약 0.1 nm 이상, 또는 약 1 nm 이상, 또는 약 2 nm 이상, 또는 약 3 nm 이상, 또는 약 4 nm 이상, 또는 약 5 nm 이상 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 보호막의 두께가 100 nm를 초과할 경우, 상기 그래핀 필름(130)의 전도도가 감소하게 되는 문제가 발생하고, 0.1 nm 미만인 경우, 상기 그래핀 필름(130)의 손상으로부터 보호할 수 있는 기능 및 전도도 저하를 방지 하는 기능을 하지 못하는 문제가 발생될 수 있어서 바람직하지 않을 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0091] 상기 보호막은 졸(sol) 또는 용액 기반 소재를 사용할 경우, 바코팅, 와이어 바-코팅, 스핀 코팅, 딥코팅, 캐스팅, 마이크로 그래비아 코팅, 그래비아 코팅, 롤 코팅, 침지 코팅, 분무 코팅, 스크린 인쇄법, 플렉소 인쇄법, 오프셋 인쇄법, 잉크젯 인쇄법 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 방법에 의해 형성되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 절연성 무기물을 함유하는 보호막 또는 상기 전도성 무기물을 함유하는 중간층의 경우, 진공 증착 공정에 의해 형성되는 것일 수 있는데 진공 증착 공정 방법은 예를 들어, 스퍼터(sputter), 플라즈마 화학기상증착(Plasma-enhanced chemical vapor deposition; PECVD), 고온 화학기상증착(Thermal Chemical Vapour Deposition; Thermal CVD) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 방법에 의해 형성되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0092] 이상과 같이, 기재의 상부에 접착층(120)을 형성함으로써 그래핀 필름(130)을 기재 상에 접착력을 향상시킬 수 있으며, 상기 그래핀 필름(130) 상부에 중간층(140) 및 보호막(150)을 형성함으로써, 공기, 수분, 스크래치 등의 외부 요인으로부터 보호할 수 있다. 따라서, 그래핀의 전기적 성질이 변하는 것을 방지할 수 있다. 또한, 본원에 의하여 제조된 상기 안정한 그래핀 필름(100)을 이용한 그래핀 전극을 터치스크린과 같은 디스플레이로서 사용할 때, 외부의 스크래치로부터 보호할 수 있으며, 사용 시간이 지남에 따라 그래핀의 전도도가 감소하여 터치 감도가 감소하게 되는데, 이 때, 보호막(150)이 그래핀에 도핑된 도펀트가 날아가거나 변질되는 것을 막아 전도도를 장시간 유지할 수 있다.
- [0093] 도 3은 본원의 다른 구현예에 따른 안정한 그래핀 필름을 나타내는 단면도이다. 도 3을 참조하면, 본원의 다른 구현예에 따른 안정한 그래핀 필름(200)은 기재(210), 접착층(220), 그래핀 필름(230) 및 보호막(240)을 포함할 수 있다.
- [0094] 상기 안정한 그래핀 필름(200)은 중간층 없이 그래핀 필름(230) 상에 바로 보호막(240)을 형성할 수 있어 제조 공정이 간단해질 수 있다.
- [0095] 도 4는 본원의 또 다른 구현예에 따른 안정한 그래핀 필름을 나타내는 단면도이다. 도 4를 참조하면, 본원의 다른 구현예에 따른 안정한 그래핀 필름(300)은 기재(310), 그래핀 필름(320) 및 보호막(330)을 포함할 수

있다.

[0096] 상기 안정한 필름(300)은 접착층 없이 기재(310)와 그래핀 필름(320)의 접착력만으로 상기 기재(310) 상에 그래핀 필름(320)을 접착시킬 수 있고, 별도의 중간층 없이 그래핀 필름(320) 상에 바로 보호막(330)을 형성할 수 있어 제조 공정이 간단해질 수 있다.

[0097] 도 5는 본원의 또 다른 구현예에 따른 안정한 그래핀 필름을 나타내는 단면도이다. 도 5를 참조하면, 본원의 다른 구현예에 따른 안정한 그래핀 필름(400)은 기재(410), 그래핀 필름(420), 중간층(430) 및 보호막(440)을 포함할 수 있다.

[0098] 상기 안정한 필름(400)은 접착층 없이 기재(410)와 그래핀 필름(420)의 접착력만으로 상기 기재(410) 상에 그래핀 필름(420)을 접착시킬 수 있어, 제조 공정이 간단해질 수 있다.

[0099] 따라서, 이와 같이 제조된 본원에 따른 안정한 그래핀은 다른 물리적 방법에 의하여 얻은 그래핀과 대비하여 대면적이며 투명 전극, 전도성 박막, 수소 저장체, 광섬유, 전자 소자, 디스플레이 등의 다양한 응용에 적용될 수 있다.

[0100] 그래핀은 우수한 기계적(~25%의 파괴 변형 및 ~1 TPa의 탄성계수), 광학적(단층 그래핀 ~97.7%의 투과율) 및 전기적(상온에서 최고 200,000 cm²/Vs 이동도) 특성 때문에 중요한 학문적 및 산업적 열광을 고취시켰다. 특유의 2D 벌집형 구조는 유기분자를 흡수하고 단단한 결합을 가지고 있는 것을 쉽게 하고, 이것은 뛰어난 특성이 정상 상태에 영향을 받을 수 있었다는 것을 의미한다. 따라서, 그래핀 필름 상에 보호층을 적용하는 것은 매우 중요하며, 동시에 그래핀의 우수한 특성을 유지할 수 있다. 예를 들어, 폴리(3,4-에틸디옥시티오펜)-도핑된 폴리(스티렌술포산) (PEDOT:PSS) 고분자는 복합된 특성, 투명성 및 환경적 안정성 때문에 이 목적을 위한 우수한 후보이며, PEDOT:PSS 고분자와 그래핀 필름이 조합되는 경우 상기 PEDOT:PSS에 의해 유발되는 소수성에서 친수성까지의 그래핀 표면 특성은 광범위한 잠재적 응용을 제공할 수 있다.

[0101]

[0102] 이하, 실시예와 도면을 참조하여 구체적으로 설명하도록 한다. 그러나, 본원이 이러한 실시예와 도면에 제한되는 것은 아니다.

실시예 1

[0103] 단층 그래핀 합성 및 전사

[0104] 단층 그래핀은 이전의 공지된 공정으로서 화학기상증착(chemical vapor deposition; CVD) 방법에 의해 Cu 촉매 상에서 합성되었다. 25 μm 두께의 Cu 호일은 쿼츠 튜브 내에 삽입되었고, 그리고 나서, H₂ 및 Ar 흐름 하 주위 압력에서 1000℃로 가열되었다. 반응 가스 혼합물 (CH₄:H₂:Ar) 50:15:1000 sccm 을 약 5분 동안 흘려 준 후에, 상기 샘플을 상온으로 급격하게 냉각시켰다. 상기 그래핀 합성 후에, 폴리(메틸메타크릴레이트)(PMMA)의 폴리머 지지층이, 습식 화학 에칭 공정 동안 보호하기 위하여, 상기 그래핀 표면 상에 스핀 코팅되었다. 그리고 나서, 상기 Cu 호일은 암모늄 퍼설파이트(Ammonium Persulphate), (NH₄)₂S₂O₈ 용액에 의해 에칭되었고, 이어서 탈이온수를 이용하여 세정되었다. 이 단계에서, 상기 PMMA-지지된 그래핀은 원하는 기재, 예를 들어, Si 웨이퍼 또는 플렉서블 PET 상에 전사할 수 있도록 준비되었다. 전사 후에, 상기 PMMA 지지 층은 아세톤에 의해 제거되었다.

[0105] 본 실시예에서 절연성 고분자 보호막으로서 사용된 폴리머는 PMMA, 폴리(4-비닐페놀)(P4VP) 및 폴리스티렌-블록-폴리이소프렌-블록-폴리스티렌(SBS)이다. PMMA, P4VP 및 SBS를 용해하기 위한 용매는 각각, 클로로벤젠, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트(PGMEA) 및 2-부타논을 사용하였다. 상기 폴리머 물질 및 용매 모두는 Aldrich Sigma로부터 구입되어, 구입 그대로 사용되었다. 0.1 mg/ml 내지 20 mg/ml의 상이한 농도를 가진 다양한 종류의 용액들이 원하는 두께를 가지는 절연성 고분자 보호막 제조를 위해 준비되었다.

[0106] 상기 바-코팅(bar coating) 층 두께는 용액 농도 및 바-코팅 속도에 의해 잘 조절될 수 있다. 상기 절연성 고

분자 보호막의 두께는 엘립소미터(ellipsometer)에 의해 측정되었다.

[0107] 투과 스펙트럼(transmission spectrum)은 UV-vis-NIR 측정에 의해 블랭크(blank) PET 기재를 기준(reference)으로서 사용하여 획득되었다. 상기 필름의 면저항은 4-포인트 프로브 장치에 의해 측정되었다. 상기 면저항은 하기 등식에 의해 계산되었다:

$$R_s = \frac{\pi}{\ln 2} \frac{V}{I} = 4.5324 \frac{V}{I}$$

[0108]

[0109] AuCl₃의 도핑은 그래핀의 표면 상에 AuCl₃/니트로메탄 용액을 원하는 시간 동안 적하시킨 후 질소 스트림을 이용하여 건조시킴으로써 달성 되었다. 스크래치 테이프는 테이핑 테스트에서 사용되었다.

[0110] **특성 분석**

[0111] 바-코팅에 의하여 절연성 고분자 보호막이 형성된 단층 그래핀 필름의 형태 및 광학 특성

[0112] 상기 전체 제조 공정은 도 6의 개략도에서 나타내었다.

[0113] 일단 단층 그래핀이 Cu 호일 상에 성장되었고, 상기 그래핀 필름은, 상기 그래핀 필름을 PMMA로 보호함으로써 분리되었고, 암모늄 퍼셀레이트를 이용하여 그 하부에 있는 Cu 촉매를 에칭하였다. 계속해서, 상기 필름은 원하는 기재, 예를 들어, Si 웨이퍼 또는 PET 기재 상에 전사되었다. 상기 PMMA 층은 아세톤에 의해 용해 및 제거된 후에, 절연성 고분자 보호막이 상기 그래핀 표면 상에 바-코팅되었다.

[0114] 도 7a 및 7b는 각각 3인치-Si 웨이퍼 및 PET 기재 상에 P4VP를 이용하여 절연성 고분자 보호막을 바-코팅한 후의 그래핀 필름의 사진을 나타낸다. 사진에 나타난 바와 같이, Si 상에 웨이퍼 스케일 및 PET 상에 15 × 8 cm²의 대면적 단층 그래핀 필름이, 기재 상에 전사되었다. 균일한 절연성 고분자 보호막은 Si 웨이퍼 및 PET 기재 상에 용매 및 바-코팅 조건을 주의 깊게 제어하는 것에 의하여 달성되었다.

[0115] 광학 현미경은 그래핀 표면 상에 바-코팅된 절연성 고분자 보호막의 균일성을 추가 확인하기 위하여 사용되었다 (도 7c). 300 nm SiO₂/Si 웨이퍼는, 상기 웨이퍼 상에 단층 그래핀 필름이 광학 현미경을 통한 색상 대비에 의해 구별할 수 있기 때문에 기재로서 선택되었다. 도 7c에 있어서 도트(Dots)는 2층 그래핀 또는 3층 그래핀이며, 이것은 단층 그래핀을 성장하기 위해 Cu 촉매를 이용하기 때문에 회피될 수 없다. 상기 인공 스크래치는 상기 절연성 고분자 보호막이 상기 그래핀 표면 상에 잘 커버된 것을 분명히 나타낸다. 바-코팅은 대규모에서 상부 절연성 고분자 보호막을 제조하기 위한 직접적이고 효과적인 방법을 제공한다.

[0116] 높은 투과도는 CVD 그래핀 필름의 본질적 장점의 하나이며, 그것은 투명 전극과 같은 광전자적 응용을 위한 우수한 후보로 만든다. 단층 그래핀에 대하여, 보고된 흡광도는 약 2.3%이다. 본 실시예에 있어서 사용된 상기 단층 그래핀 필름은 PET 기재 상에서 97.5%의 투과도와 ~450 Ω/sq의 면저항(Rs)을 가진다. 상기 절연성 고분자 보호막은 광학 특성에 영향을 미치지 않았다. 상기 절연성 고분자 보호막의 바-코팅 전 및 후의 PET 기재 상에 상기 그래핀의 투과도는 도 7d에 나타내었다. 상기 PET는 배경(background)으로서 사용되었고, 모든 샘플은 오차 범위 내에서 약 350 내지 약 850 nm 파수 영역에서 투과율의 매우 작은 변화를 보인다.

[0117] **절연성 고분자 보호막 상부 코팅에 의한 단층 그래핀 필름의 면저항**

[0118] 상이한 두께를 가진 절연성 고분자 보호막들이 조건을 튜닝함으로써 단층 그래핀 필름의 상부에 바-코팅되었다. 다양한 종류의 폴리머가 상기 절연성 고분자 보호막 형성을 위한 바-코팅 공정에 적용되었고, 최종적으로 세 종류의 폴리머, 즉, P4VP, PMMA, 및 SBS를 각각 이용하여 그래핀 필름 표면 상에 균일한 박막 형태의 절연성 고분자 보호막을 형성하였다. 상기 그래핀 필름의 면저항이 상부 절연성 고분자 보호막의 두께에 따라 변화하는 것을 도 8에 나타내었다. SBS로 바-코팅된 상기 그래핀 필름의 면저항은 첫번째 20 nm에서 ~40%로 점차 증가되었고, 상부 층 두께가 증가함에 따라 포화되었다. PMMA로 코팅된 상기 그래핀 필름의 면저항은 두께 증가에 따라 예상외로 약 20% 감소되었다. P4VP의 경우, 상기 그래핀 필름의 면저항은 두께에 따라 변화하지 않고 단지 10% 미만의 변동을 가진다. 상부 절연성 고분자 보호막의 두께가 더 증가함에 따라, 상기 그래핀 필름은 완전

히 캡슐화 및 절연되었다.

[0119] 직감적으로, 절연층 폴리머로 형성된 상부 절연성 고분자 보호막은, 증가된 프로브 컨택 저항 때문에 상기 그래핀 필름의 면저항을 증가시킬 것으로 예상된다. 얇은 절연성 고분자 보호막으로 코팅된 후에 상기 그래핀 필름의 면저항의 상기 상이한 경향은 코팅된 절연성 고분자 및 그래핀 필름 사이에 상이한 상호작용에 기인되는 것으로 추측된다. 그래핀과의 좋은 접촉을 가지는 매체는, $40\text{--}50\text{ mJ/m}^2$ 의 표면 장력 값을 가져야 하는 것이 제안되었다. 그래핀과 SBS 사이에 소수성 상호작용과 표면 장력(약 45 mJ/m^2)의 좋은 매치는 그래핀 필름의 점차 증가된 면저항에 기여하는 것으로 간주된다. PMMA는 그래핀 표면 상에 스프레드될 수 있고, 상기 그래핀 전사 공정 동안에 지지층으로서 널리 사용될 수 있다. PMMA 코팅층은 전사 공정에서 유도된 그래핀 필름의 크랙을 최소화할 수 있으며, 이것은 코팅 후에 면저항의 적은 감소와 관련된 것으로 추측된다. P4VP는 그래핀과의 보통의 상호 작용을 가지고, 그 결과로 수득된 절연성 고분자 보호막은 그래핀 필름의 면저항에 약하게 영향을 미친다.

[0120] **테이핑 테스트**

[0121] 테이핑 테스트는 바-코팅된 절연성 고분자 보호막을 가진 그래핀 필름의 기계적 안정성을 조사하기 위해 수행되었다. 도 9a는 테이핑 테스트 후에 실리콘 기재 상에 절연성 고분자 보호막으로 코팅된 그래핀 필름의 광학 현미경 사진을 나타낸다. 상기 절연성 고분자 보호막 및 그래핀 필름은 도 9a의 이미지 오른쪽 위에 나타난 바와 같이 테이핑 테스트에 의해 파괴되었다. 테이핑 후에 상기 필름은 불연속적이 되고 전도도는 측정되지 않았으며, 이것은 그래핀과 실리콘 웨이퍼 사이에 약한 결합을 나타낸다. PET 기재의 경우, 그래핀 및 PET 기재 사이에 효과적인 소수성 상호작용이 상기 테이핑 테스트 동안 더 안정적으로 만든다. PET 기재 상에서, 절연성 고분자 보호막을 가진 그래핀 필름은 테이핑 테스트 후에 상기 전도도 및 상기 면저항이 약 50% 증가를 유지하였다. 다층 그래핀 필름이 PET 기재 상에 층층이 전사되었고, 이어서 절연성 고분자 보호막으로 바-코팅되었을 때, 테이핑 공정은 더 두꺼운 그래핀 필름의 면저항에 대하여 강한 효과를 가진다. 도 9b는 절연성 고분자 보호막으로 코팅된 1, 2, 3 및 4 층 그래핀 필름에 대한 테이핑 테스트 전 및 후의 면저항 변화를 나타낸다. 테이핑 테스트 후에 다층 그래핀 필름에 대한 면저항의 증가는, 아마도 인접한 그래핀 층들 사이에 약한 상호작용에 의해 야기되는 것으로 보이며, 이것은 상기 테이핑 테스트 동안 상층 그래핀의 용이한 손상의 결과를 가져온다.

[0122] **AuCl₃-도핑된 그래핀 필름에 대한 절연성 고분자 보호막 코팅 효과**

[0123] 그래핀은 높은 수평 투명 전도성 필름(transparent conducting films; TCFs)을 위한 후보 물질의 하나로서 제안되었다. 그러나, 상기 그래핀의 면저항은 탄소나노튜브-기반 TCFs 및 ITO의 그것의 대응부보다 여전히 높다. 0.025 M의 농도를 가진 니트로메탄 중 AuCl₃이 그래핀 필름을 도핑하기 위해 사용되었고, 도 10a에 도시된 바와 같이, 도핑된 그래핀 필름의 면저항은, 도핑되지 않은 순수한 그래핀 필름의 면저항인 평균 792 Ω/sq에서 AuCl₃으로 10분 동안 도핑된 후에 111 Ω/sq로 ~86%만큼 감소되었다. 상기 면저항의 현저한 강하는 Au³⁺에서 Au⁰로의 환원 때문에 그래핀으로부터 전자의 추출로서 해석되었고, 따라서 정공 캐리어 농도는 증가되었다. 도핑된 단층 그래핀에 있어서, 95%보다 더 높은 투과율과 함께 낮은 면저항은, 그것의 약 85% 투과율을 가진 전형적인 면저항 5-60 Ω/sq을 가지고 있는 ITO 전극과 비교해서, 매우 경쟁력이 있도록 한다.

[0124] 상기 도핑 안정성은 오랜 시간동안 조사되었다. 도 10b는 시간에 따라 변화하는 AuCl₃-도핑된 샘플의 면저항을 나타낸다. 처음 몇 일 동안에, 상기 면저항은 10분 동안 AuCl₃에 의해 도핑된 상기 그래핀 필름에 대해 약 40%까지 급격하게 증가되었다. 그리고 나서, 상기 면저항은 시간에 따라 점차적으로 감소하였다. 56일 후에, 상기 면저항은 각각 10분 및 0.5분 도핑된 그래핀 필름에 대해 각각 116% 및 72%까지 증가되었다. 상이한 도핑 시간에 따른 그래핀 필름은 도 10b에 나타난 바와 같이 시간의 흐름에 따라 같은 경향을 나타내었다. AuCl₃도펀트의 Cl⁻이온의 흡습 성질(hygroscopic nature)은 대기 중에 보관된 도핑된 샘플에 대해 면저항 향상에 대한 원인이 될 수 있다. 상기 도핑된 샘플의 상부에 절연성 고분자 보호막으로 코팅된 후에, 상기 면저항은 ~30-40%의 증가를 나타내었다. 그러나, 코팅된 폴리머 막 필름을 가진 상기 도핑된 그래핀 필름은 주변 조건에서

매우 우수한 안정도를 보여주었다; 상기 면저항은 상기 도핑 시간의 관계없이 약 2 달 후 까지도 20% 미만의 변동을 보여 주었다(도 10c). 상기 안정도는 소수성 폴리머 필름이 Cl⁻ 이온의 흡습 과정을 저해하는 사실에 기인되는 것으로 보인다.

[0125] 온도에 따른 그래핀 필름의 상기 안정도 또한 모니터링되었다. 상기 샘플은 Ar 흐름 하에서 상이한 온도에서 어닐링되었다. 절연성 고분자 보호막을 가진 상기 AuCl₃-도핑된 샘플의 면저항은 어닐링 온도의 함수로서 측정되었다. 도 11은 온도에 따라 변화하는 면저항의 경향을 나타내었다. AuCl₃ 도핑된 그래핀 필름에 비하여, 상기 도핑된 그래핀 필름은, 온도가 150°C 미만일 때 좋은 안정도를 가졌다. 상기 도핑된 그래핀 필름의 면저항은 온도가 200°C가 될 때까지 점차적으로 증가하고, 250°C 이상에서는 급격히 증가되었다. 한편, 절연성 고분자 보호막으로 코팅된 상기 도핑된 그래핀 필름은 100°C 초과에서 어닐링한 후에 매우 불안정한 것으로 나타내었다. 고분자의 낮은 유리 전이 온도 때문에, 광학 현미경의 관측에서와 같이 그래핀 필름 상에 형성된 절연성 고분자 보호막은 어닐링 후에 균일도를 깨뜨렸고, 응집되었다.

실시예 2

[0126] 그래핀 필름 제조

[0127] 단층 그래핀은 화학기상증착(CVD) 방법에 의해 Cu 촉매 상에서 합성되었다. Cu 호일 상에서 그래핀 성장 후에, PMMA고분자는 상부에 스핀코팅 되었고, 그리고 나서, Cu 호일은 0.1M (NH₄)₂S₂O₈ 용액에 의해 에칭되었다. 상기 와 같이 수득된 PMMA/그래핀 필름은 에칭 용액의 잔여물을 제거하기 위해 탈이온수 위에 부유되었다. 이 단계에서, PMMA/그래핀 박막은 기재로 전사되었고, 아세톤에 의해 상기 PMMA가 제거되었다.

[0128] 코팅 공정

[0129] 그래핀 필름의 소수성 특성 때문에 수용성 PEDOT/PSS는 그래핀 표면 상에 잘 퍼질 수 없어 바-코팅(또는 스핀 코팅) 공정 이후에 균일한 필름을 수득하지 못한다. 이에, 일정량의 이소프로판올(IPA)을 첨가함으로써 상기 문제를 해결하기 위한 단순하고 효율적인 방법을 개발하였다. PEDOT:PSS에 대한 IPA의 비율이 2 이상일 때 PEDOT:PSS가 바-코팅(또는 스핀 코팅)에 의해 그래핀 필름 상에 균일하게 코팅될 수 있다는 것이 발견되었다. PEDOT:PSS 층의 두께는 주로 용매 비율 및 바-코팅 속도에 의해 조절될 수 있다. AFM 이미지는 PEDOT:PSS/그래핀 필름의 조도가 2 nm 미만인 것을 나타내었다.

[0130] 특성 향상

[0131] 상기 그래핀 필름의 표면 상에 PEDOT:PSS 박막(10-110 nm)을 코팅한 후에 상기 그래핀 필름은 투과율의 손실을 거의 나타내지 않았다. 상부 코팅 PEDOT:PSS의 두께에 따른 그래핀 필름의 면저항의 향상은 도 12에 나타내었다. PEDOT:PSS로 코팅된 상기 그래핀 필름의 면저항은 순수 단층 그래핀의 450-570 Ω/sq에서 PEDOT:PSS 코팅된 그래핀 필름의 330-410 Ω/sq까지 약 20-40% 감소되었고, PEDOT:PSS 두께에 영향을 받지 않았다. 이러한 전자적 특성의 향상은 심지어 대기 중에서 3주 후에도 매우 안정적인 것이 관찰되었다.

[0132] 이상, 구현예를 들어 본원을 상세하게 설명하였으나, 본원은 상기 구현예 및 실시예들에 한정되지 않으며, 여러 가지 다양한 형태로 변형될 수 있으며, 본원의 기술적 사상 내에서 당 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의하여 여러 가지 많은 변형이 가능함이 명백하다.

부호의 설명

[0133] 100, 200, 300, 400: 안정한 그래핀 필름
 110, 210, 310, 410: 기재
 110a: 금속촉매박막

120, 220: 접착층

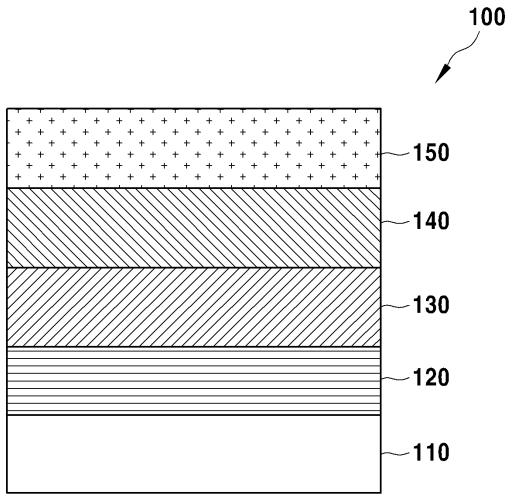
130, 230, 320, 420: 그래핀 필름

140, 430: 중간층

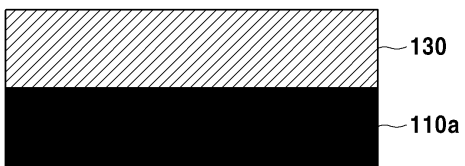
150, 240, 330, 440: 보호막

도면

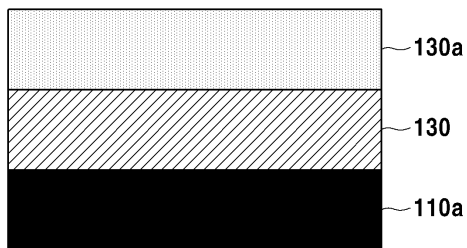
도면1



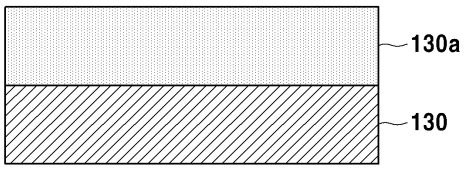
도면2a



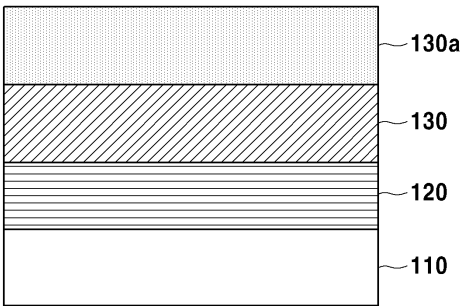
도면2b



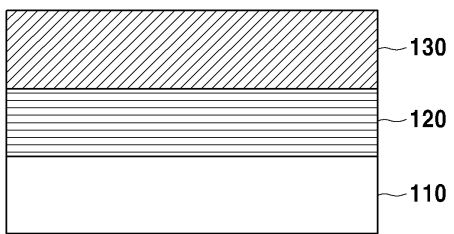
도면2c



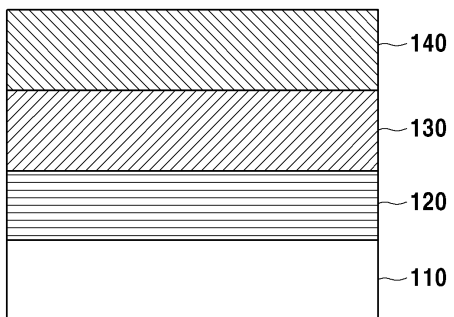
도면2d



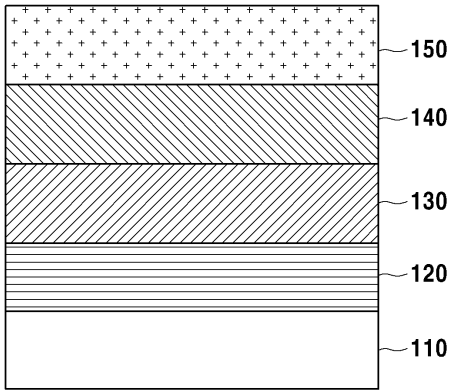
도면2e



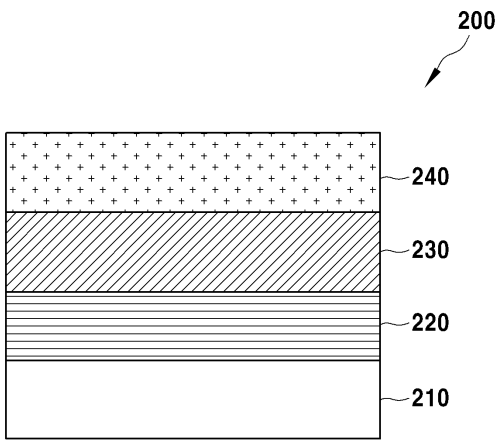
도면2f



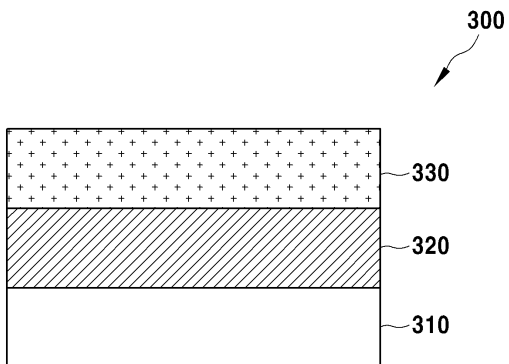
도면2g



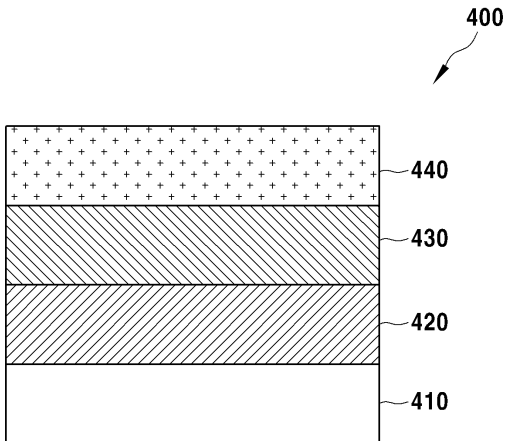
도면3



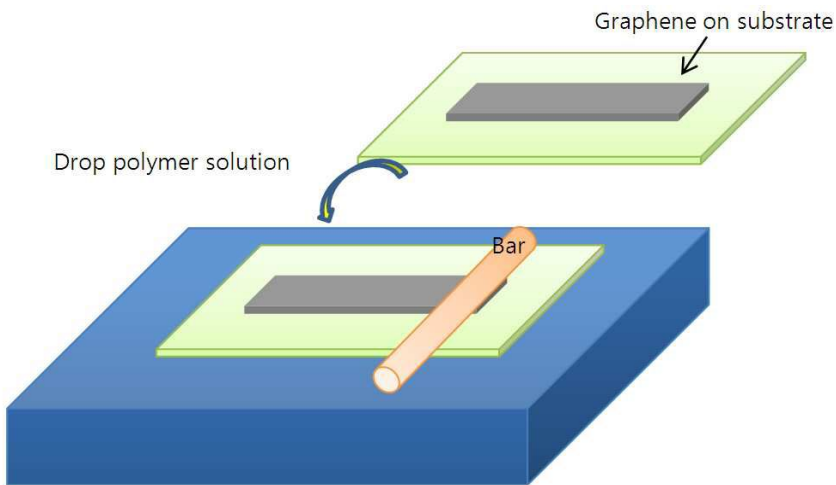
도면4



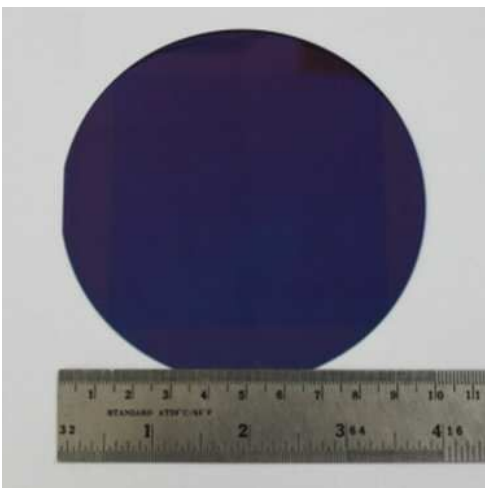
도면5



도면6



도면7a



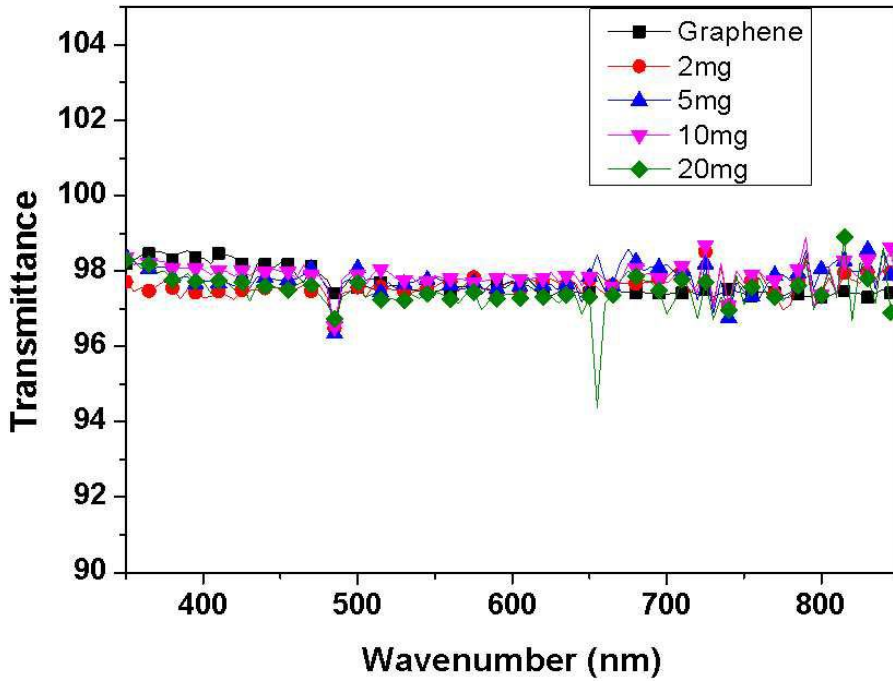
도면7b



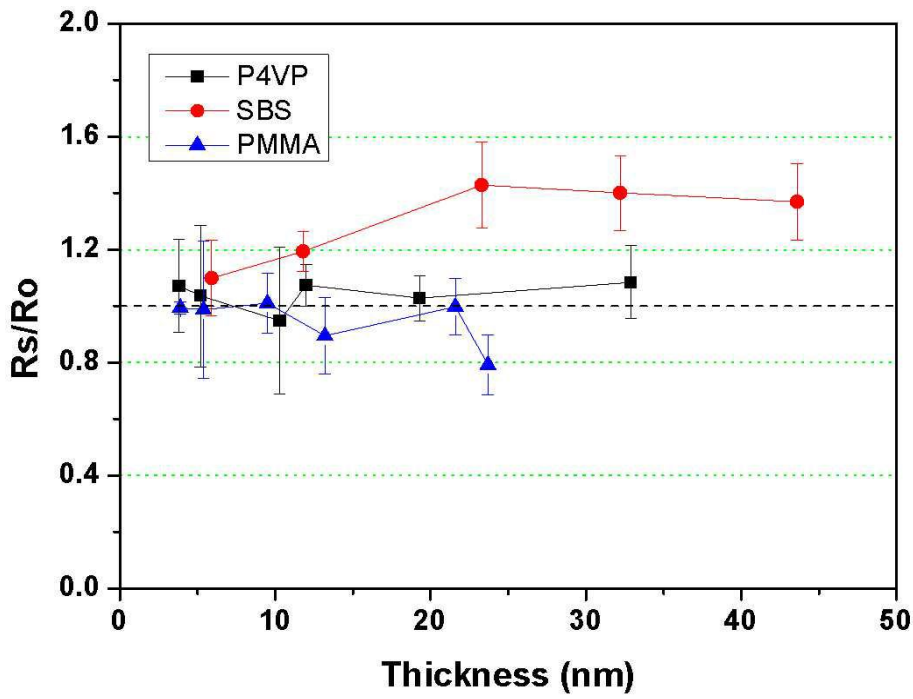
도면7c



도면7d



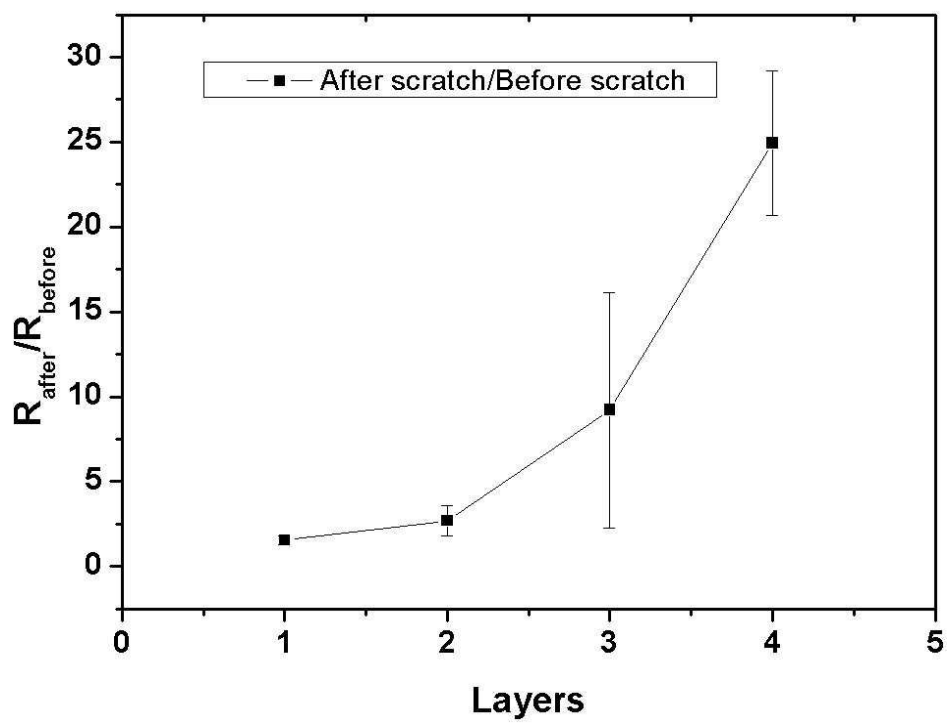
도면8



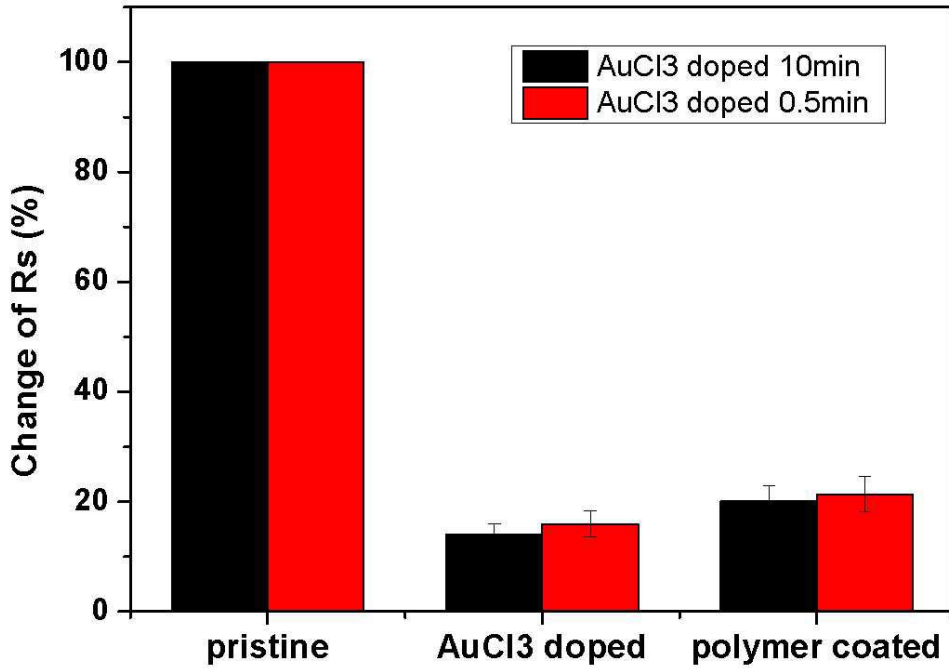
도면9a



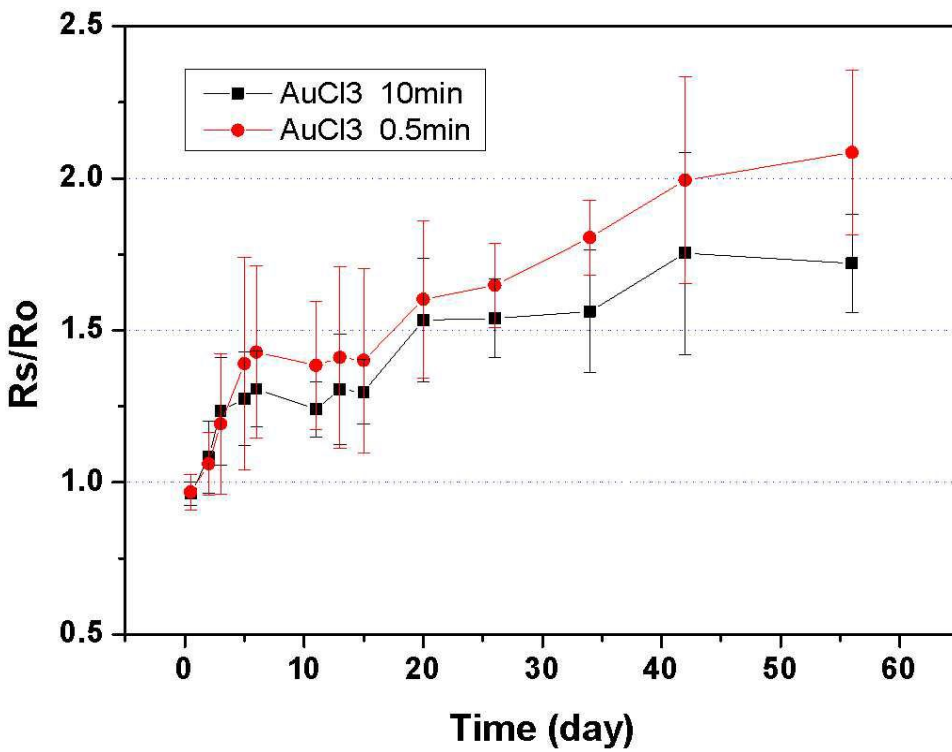
도면9b



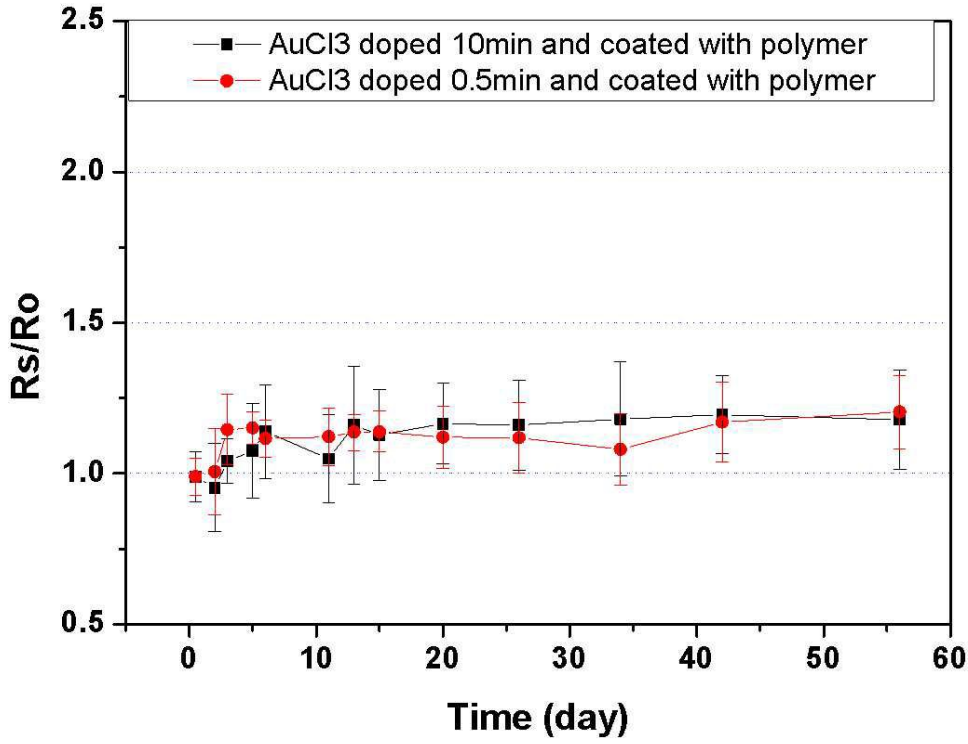
도면10a



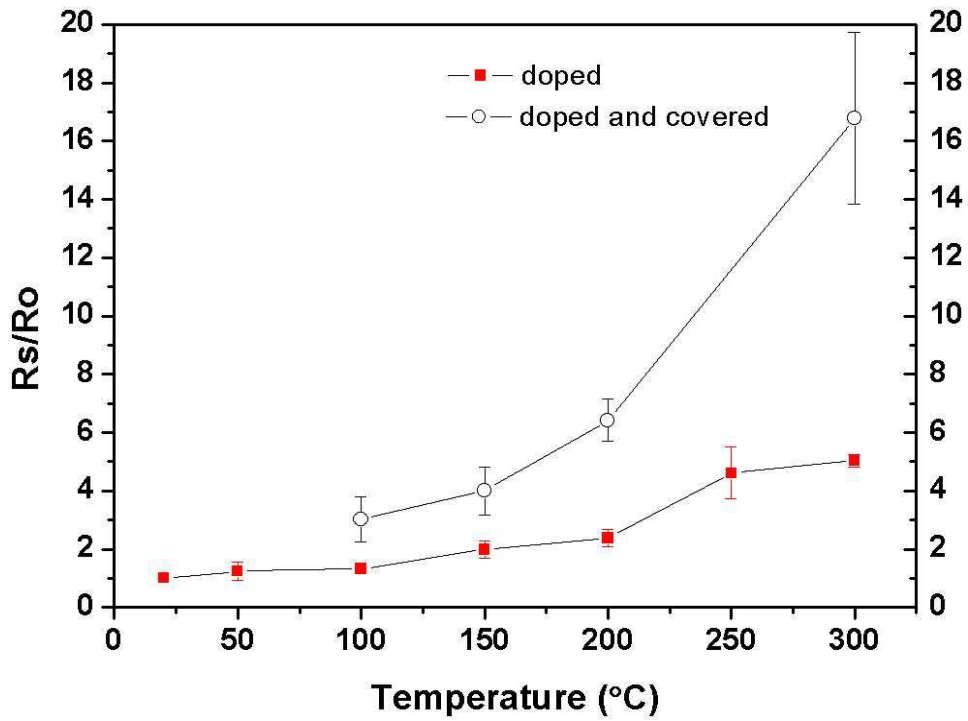
도면10b



도면10c



도면11



도면12

