



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2014년08월13일  
 (11) 등록번호 10-1423037  
 (24) 등록일자 2014년07월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
 C23C 16/32 (2006.01) C23C 16/513 (2006.01)  
 H01L 29/06 (2006.01) C01B 31/02 (2006.01)  
 (21) 출원번호 10-2010-0068173  
 (22) 출원일자 2010년07월14일  
 심사청구일자 2010년07월14일  
 (65) 공개번호 10-2011-0006644  
 (43) 공개일자 2011년01월20일  
 (30) 우선권주장  
 1020090064220 2009년07월14일 대한민국(KR)  
 (56) 선행기술조사문헌  
 KR1020090043418 A\*  
 JP2002115071 A\*  
 Pandey, D. et al., ECS Transactions,  
 Vol.19(5), pp.75-80 (2009.5.24.)\*  
 Wu, Z.-S. et al., CARBON, Vol.47, pp.493-499  
 (2008.11.5.)\*  
 \*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
**그래핀스퀘어 주식회사**  
 서울특별시 강남구 봉은사로72길 18, 301(삼성동)  
 (72) 발명자  
**홍병희**  
 서울특별시 강남구 봉은사로72길 18, 202호 (삼성동)  
**김근수**  
 서울특별시 광진구 천호대로116길 100, B01호 (능동)  
 (74) 대리인  
**특허법인엠에이피에스**

전체 청구항 수 : 총 30 항

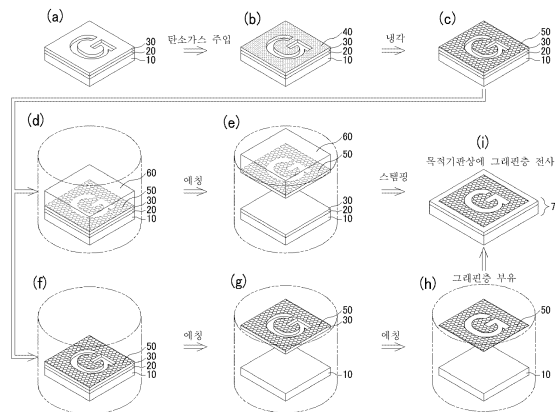
심사관 : 김상준

(54) 발명의 명칭 **그래핀 시트의 제조 방법, 그래핀 적층체, 변형 수용성 그래핀 시트의 제조 방법, 변형 수용성 그래핀 시트, 및 이를 이용하는 소자**

**(57) 요약**

본원은 화학기상증착법을 이용하여 그래핀 성장용 금속 촉매 박막을 포함하는 그래핀 성장 지지체 상에서 그래핀을 성장시키는 것을 포함하는 그래핀 시트의 제조 방법, 이에 대한 그래핀 시트 및 그래핀 적층체, 변형 수용성 그래핀 시트 제조 방법, 변형 수용성 그래핀 시트, 및 이를 이용하는 소자에 관한 것이다.

**대표도**



이 발명을 지원한 국가연구개발사업  
과제고유번호 2008-0152-200  
부처명 교육과학기술부 한국과학재단  
연구사업명 우수연구센터(SRC)  
연구과제명 나노구조체의 합성 제어 및 전기적 특성  
주관기관 성균관대학교산학협력단  
연구기간 2008년 03월 01일 ~ 2009년 02월 28일

---

**특허청구의 범위**

청구항 1

삭제

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

**청구항 16**

삭제

**청구항 17**

삭제

**청구항 18**

그래핀 성장용 금속 촉매를 포함하는 그래핀 성장 지지체에 탄소 소스 및 열을 제공하여 상기 지지체 상에서 그래핀 시트를 성장시키는 단계;

상기 지지체 및 상기 그래핀 시트 중 적어도 하나를 냉각하여, 상기 그래핀 시트에 주름을 형성하여 변형 수용성 그래핀 시트를 형성하는 단계;

상기 변형 수용성 그래핀 시트를 연신된 판상 탄성체에 접촉시키는 단계;

상기 변형 수용성 그래핀 시트가 접촉된 상기 연신된 판상 탄성체를 수축시켜 상기 변형 수용성 그래핀 시트에 상승 및 하강을 반복하는 프로파일을 형성하여 변형 수용성을 증가시키는 단계; 및

상기 판상 탄성체를 분리시키는 단계를 포함하며,

상기 지지체와 상기 그래핀 시트의 열팽창율이 상이한, 변형 수용성 그래핀 시트의 제조 방법.

**청구항 19**

제 18 항에 있어서,

상기 냉각 시 냉각 속도를 조절하여, 상기 주름의 높이 또는 폭 중 하나 이상의 특성을 조절하는, 변형 수용성 그래핀 시트의 제조 방법.

**청구항 20**

제 18 항에 있어서,

상기 성장 시 그래핀 시트의 두께를 조절하여 상기 주름의 높이 또는 폭 중 하나 이상의 특성을 조절하는 것을 포함하는, 변형 수용성 그래핀 시트의 제조 방법.

**청구항 21**

삭제

**청구항 22**

제 18 항에 있어서,

상기 수축 후 상기 그래핀 시트는 상기 탄성체 상에서 파도 형상 또는 버클 형상을 나타내는, 변형 수용성 그래핀 시트의 제조 방법.

**청구항 23**

제 18 항에 있어서,

상기 변형 수용성이 증가된 그래핀 시트는 1축 방향 또는 2축 방향으로 상승 및 하강을 반복하는 프로파일을 가지는 리본 형태이거나, 또는 1축 방향 또는 2축 방향으로 상승 및 하강을 반복하는 프로파일을 가지는 시트 형

태를 가지는, 변형 수용성 그래핀 시트의 제조 방법.

**청구항 24**

제 18 항에 있어서,

상기 탄성체로 1축 또는 다축 연신된 탄성체를 사용하는 것인, 변형 수용성 그래핀 시트의 제조 방법.

**청구항 25**

제 18 항에 있어서,

상기 탄성체는 실리콘계 또는 에틸렌 사슬을 가지는 고분자 탄성체인, 변형 수용성 그래핀 시트의 제조 방법.

**청구항 26**

제 18 항 내지 제 20 항 및 제 22 항 내지 제 25 항 중 어느 한 항에 따른 방법에 의해 제조되고, 그래핀 성장 용 금속 촉매를 포함하는 그래핀 성장 지지체 상에서 성장된 그래핀 시트로서,

상기 지지체가 분리되거나 또는 접하고 있으며, 상기 그래핀 시트에는 주름이 형성되어 있는 것인, 변형 수용성 그래핀 시트.

**청구항 27**

제 26 항에 있어서,

상기 주름은 상기 지지체와 상기 그래핀 시트의 열팽창율 차이에 의하여 형성된 것인, 변형 수용성 그래핀 시트.

**청구항 28**

제 26 항에 있어서,

상기 주름은 높이가 50 nm 내지 300 nm 이고, 폭이 10 nm 내지 200 nm 인, 변형 수용성 그래핀 시트.

**청구항 29**

제 26 항에 있어서,

상기 그래핀 시트의 두께는 1층 이상 50층 이하의 두께인, 변형 수용성 그래핀 시트.

**청구항 30**

제 26 항에 있어서,

상기 그래핀 시트는 0% 초과 5% 이하의 변형을 수용하는 것인, 변형 수용성 그래핀 시트.

**청구항 31**

제 26 항에 있어서,

상기 그래핀 시트에는 상기 그래핀 시트와 하나 이상의 점에서 접하는 판상 탄성체가 접촉하여 있고, 상기 그래핀 시트는 상승 및 하강이 반복된 프로파일을 가짐으로써 증가된 변형 수용성을 포함하며, 상기 변형 수용성의 조절 후, 상기 판상 탄성체는 분리되는 것인, 변형 수용성 그래핀 시트.

**청구항 32**

제 31 항에 있어서,

상기 그래핀 시트는 상기 탄성체 상에서 파도 형상 또는 버클 형상을 나타내는, 변형 수용성 그래핀 시트.

**청구항 33**

제 32 항에 있어서,

상기 파도 또는 버클은 높이가 1  $\mu\text{m}$  내지 10  $\mu\text{m}$  이고 폭이 1  $\mu\text{m}$  내지 30  $\mu\text{m}$  인, 변형 수용성 그래핀 시트.

**청구항 34**

제 31 항에 있어서,

상기 그래핀 시트는 0% 초과 30% 이하의 변형을 수용하는 것인, 변형 수용성 그래핀 시트.

**청구항 35**

제 26 항에 따른 변형 수용성 그래핀 시트를 포함하는 소자로서,

상기 변형 수용성 그래핀 시트는, 그래핀 성장용 금속 촉매를 포함하는 그래핀 성장 지지체 상에서 성장된 것이고, 상기 지지체가 분리되거나 또는 접하고 있으며, 주름이 형성되어 있는 것인, 소자.

**청구항 36**

제 35 항에 있어서,

상기 주름은 상기 지지체와 상기 그래핀 시트의 열팽창율 차이에 의하여 형성된 것인, 소자.

**청구항 37**

제 35 항에 있어서,

상기 그래핀 시트에는 상기 그래핀 시트와 하나 이상의 점에서 접하는 판상 탄성체가 접촉하여 있고, 상기 그래핀 시트는 상승 및 하강이 반복된 프로파일을 가짐으로써 증가된 변형 수용성을 포함하며, 상기 변형 수용성의 조절 후, 상기 판상 탄성체는 분리되는 것인, 소자.

**청구항 38**

제 37 항에 있어서,

상기 그래핀 시트는 상기 탄성체 상에서 파도 형상 또는 버클 형상을 나타내는 것인, 소자.

**청구항 39**

제 35 항에 있어서,  
상기 그래핀 시트가 전극 물질로 사용되는 것인, 소자.

**청구항 40**

제 18 항에 있어서,  
상기 그래핀 성장용 금속 촉매는 패터닝된 것인, 변형 수용성 그래핀 시트의 제조 방법.

**청구항 41**

제 18 항에 있어서,  
상기 그래핀 성장용 금속 촉매는 Ni, Co, Fe, Pt, Au, Al, Cr, Cu, Mg, Mn, Mo, Rh, Si, Ta, Ti, W, U, V, Zr, 황동(brass), 청동(bronze), 스테인레스 스틸(stainless steel) 및 Ge 로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 금속 또는 합금을 포함하는 것인, 변형 수용성 그래핀 시트의 제조 방법.

**청구항 42**

제 18 항에 있어서,  
상기 탄소 소스의 압력과 농도를 조절하면서 이온 혹은 중성 플라즈마를 형성시켜 상기 탄소 소스의 분리를 촉진시키고 상기 그래핀 시트의 성장 온도를 낮추는 것을 포함하는, 변형 수용성 그래핀 시트의 제조 방법.

**청구항 43**

제 18 항에 있어서,  
상기 그래핀 시트는 단층 또는 복수층의 그래핀을 포함하는 것인, 변형 수용성 그래핀 시트의 제조 방법.

**청구항 44**

제 26 항에 따른 변형 수용성 그래핀 시트가 신축성 기재(substrate) 상에 전사된 것인, 그래핀 적층체.

**청구항 45**

제 44 항에 있어서,  
상기 신축성 기재는 상기 변형 수용성 그래핀 시트의 전사 전에 미리 신장된(pre-stretched) 것인, 그래핀 적층체.

**청구항 46**

제 44 항에 있어서,  
상기 신축성 기재는 투명한 것인, 그래핀 적층체.

**청구항 47**

제 26 항에 따른 변형 수용성 그래핀 시트를 에칭 용액 내에 침지시켜 상기 그래핀 시트를 상기 지지체로부터 분리시켜 기재(substrate) 상에 전사하는 것을 포함하는, 그래핀 시트의 전사 방법.

**청구항 48**

제 47 항에 있어서,

상기 에칭 용액은 상기 그래핀 성장용 금속 촉매의 박막 또는 상기 그래핀 성장 지지체를 제거할 수 있는 에천트(echant)를 포함하는 것인, 그래핀 시트의 전사 방법.

**명세서**

**기술분야**

[0001] 본원은 화학기상증착법을 이용하여 그래핀 성장용 금속 촉매 박막 상에 그래핀 시트를 제조하는 방법, 그래핀 적층체, 변형 수용성 그래핀 시트 제조 방법, 변형 수용성 그래핀 시트, 및 이를 이용하는 소자에 관한 것이다.

**배경기술**

[0002] 그래핀(graphene)은 탄소 원자들이 2차원 상에서 벌집 모양의 배열을 이루면서 원자 한 층의 두께를 가지는 전도성 물질이다. 3차원으로 쌓이면 흑연, 1차원적으로 말리면 탄소나노튜브, 공 모양이 되면 0차원 구조인 풀러렌(fullerene)을 이루는 물질로서 다양한 저차원 나노 현상을 연구하는데 중요한 모델이 되어 왔다. 그래핀은 구조적, 화학적으로도 매우 안정할 뿐 아니라 매우 뛰어난 전도체로서 실리콘보다 100배 빠르게 전자를 이동시키고 구리보다도 약 100배 가량 더 많은 전류를 흐르게 할 수 있다는 것으로 예측되었다. 이러한 그래핀의 특성은 2004년 흑연으로부터 그래핀을 분리하는 방법이 발견되면서 그동안 예측되어 왔던 특성들이 실험적으로 확인되었고 이는 지난 수년간 전 세계의 과학자들을 열광시켰다.

[0003] 그래핀은 상대적으로 가벼운 원소인 탄소만으로 이루어져 1차원 또는 2차원 나노패턴을 가공하기가 매우 용이하다는 장점이 있으며, 이를 활용하면 반도체-도체 성질을 조절할 수 있을뿐 아니라 탄소가 가지는 화학결합의 다양성을 이용해 센서, 메모리 등 광범위한 기능성 소자의 제작도 가능하다. 2008년에는 MIT에서 선정한 세계 100대 미래기술로 선정되기도 했으며, 최근 국내에서도 한국과학기술평가원 및 삼성경제연구소가 그래핀 관련 기술을 10년 이내 우리의 삶의 뒤바뀔 10대 기술로 선정하기도 했다. 국내 그래핀 관련 연구는 지난해 비로소 소규모 국가과제가 시작되었을 정도로 아직 초기단계이며 미국, 일본, 유럽 등에 비해 크게 뒤쳐져 있는 상황이다.

[0004] 이상에서 언급한 그래핀의 뛰어난 전기적/기계적/화학적 성질에도 불구하고 그 동안 대량 합성법이 개발되지 못했기 때문에 실제 적용 가능한 기술에 대한 연구는 매우 제한적이었다. 종래의 대량 합성법은 주로 흑연을 기계적으로 분쇄하여 용액 상에 분산 시킨 후 자기조립 현상을 이용해 박막으로 만드는 것이었다. 비교적 저렴한 비용으로 합성이 가능하다는 장점이 있지만 수많은 그래핀 조각들이 서로 겹치면서 연결된 구조로 인해 전기적, 기계적 성질은 기대에 미치지 못했다.

[0005] 최근 급격히 늘어난 평판 디스플레이의 수요로 인해 세계 투명전극 시장은 향후 10년 안에 20 조원 대로 성장할 것으로 예상된다. 디스플레이 산업이 발전한 우리나라의 특성상 해마다 투명전극의 국내 수요도 수천억 원에 이르지만 원천기술의 부족으로 대부분 수입에 의존하고 있다. 대표적인 투명전극인 ITO(Indium Tin Oxide)는 디스플레이, 터치스크린, 태양전지 등에 광범위하게 응용되고 있지만 최근 인듐의 고갈로 인해 단가가 상승하면서 대체물질의 시급한 개발이 요구되어 왔다. 또한, 깨어지기 쉬운 ITO의 특성으로 인해 접거나 휘거나 늘릴 수 있는 차세대 전자제품으로 응용이 큰 제약을 받아왔다. 이에 반해, 그래핀은 뛰어난 신축성, 유연성 및 투명도를 동시에 가지면서도 상대적으로 간단한 방법으로 합성 및 패터닝이 가능하다는 장점을 가질 것으로 예측되었다. 이러한 그래핀 전극은 향후 대량 생산기술 확립이 가능한 경우 수입대체 효과뿐만 아니라 차세대 플렉



시블 전자산업 기술 전반에 혁신적인 파급을 미칠 것으로 예상된다.

[0006] 그러나, 아직 그래핀의 대량 합성법 개발 및 이를 통한 그래핀 응용의 실제 적용 가능한 기술이 개발되지 않아 이러한 기술의 개발에 대한 요구가 증가되고 있다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0007] 본 발명자들은 화학기상증착법을 이용하여 그래핀 성장용 금속 촉매 박막 상에서 탄소 소스를 제공하여 그래핀 시트를 형성시킴으로써 그래핀 시트를 얻는 그래핀 시트의 새로운 제조 기술을 다양하게 개발하여 본원을 완성하였다. 이러한 기술들은 대면적의 그래핀 시트를 대면적으로 용이하게 경제적으로 제조할 수 있도록 할 수 있다.

[0008] 이에, 본원은 화학기상증착법을 이용하여 그래핀 성장용 금속 촉매 박막 상에 그래핀 시트를 제조하는 방법, 그래핀 적층체, 변형 수용성 그래핀 시트 제조 방법, 변형 수용성 그래핀 시트, 및 이를 이용하는 투명 또는 불투명의 신축성 소자 등 다양한 소자를 제공하고자 한다.

[0009] 또한, 본원에서는 위와 같은 그래핀 시트의 제조 과정에서 그래핀 시트에 변형 수용성을 부여하는 주름을 형성함으로써 변형 수용성 그래핀 시트를 제조하고자 한다. 상기 변형 수용성 그래핀 시트는 변형 수용성을 조절하거나 추가로 변형 수용성을 부여할 수 있다.

[0010] 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**

[0011] 본원의 일 측면은, 그래핀 성장용 금속 촉매 박막을 포함하는 그래핀 성장 지지체에 탄소 소스를 포함하는 반응 가스 및 열을 제공하여 반응시킴으로써 상기 지지체 상에서 그래핀을 성장시키는 것을 포함하는, 그래핀 시트의 제조 방법을 제공한다.

[0012] 본원의 다른 측면은, 그래핀 성장용 금속 촉매 박막을 포함하는 그래핀 성장 지지체 상에서 화학기상증착법에 의하여 성장된 그래핀을 포함하는, 그래핀 시트를 제공한다.

[0013] 본원의 또 다른 측면은, 신축성 기재(substrate) 상에 전사된 그래핀 시트를 포함하는 그래핀 적층체로서, 상기 그래핀 시트는 그래핀 성장용 금속 촉매 박막을 포함하는 그래핀 성장 지지체 상에서 화학기상증착법에 의하여 성장된 그래핀을 포함하는 것인, 그래핀 적층체를 제공한다.

[0014] 본원의 또 다른 측면은, 그래핀 성장용 금속 촉매 박막을 포함하는 그래핀 성장 지지체 상에서 화학기상증착법에 의하여 성장된 그래핀을 에칭 용액 내에 침지시켜 상기 그래핀을 상기 지지체로부터 분리시켜 기재(substrate) 상에 전사하는 것을 포함하는, 그래핀 시트의 전사 방법을 제공한다.

[0015] 본원의 또 다른 측면은, 그래핀 성장용 금속 촉매 박막을 포함하는 그래핀 성장 지지체 상에서 화학기상증착법에 의하여 성장된 그래핀을 포함하는, 그래핀 시트를 포함하는 소자를 제공한다.

[0016] 본원의 또 다른 측면은, 신축성 기재(substrate) 상에 전사된 그래핀 시트를 포함하는 그래핀 적층체로서, 상기 그래핀 시트는 그래핀 성장용 금속 촉매 박막을 포함하는 그래핀 성장 지지체 상에서 화학기상증착법에 의하여 성장된 그래핀을 포함하는 것인, 그래핀 적층체를 포함하는 소자를 제공한다.

[0017] 본원의 또 다른 측면은, 그래핀 성장용 금속 촉매를 포함하는 그래핀 성장 지지체에 탄소 소스 및 열을 제공하여 상기 지지체 상에서 그래핀 시트를 성장시키는 단계; 상기 지지체 및 상기 그래핀 시트 중 적어도 하나를 냉각하여, 상기 그래핀 시트에 주름을 형성하는 단계; 를 포함하며, 상기 지지체와 상기 그래핀의 열팽창율이 상이한, 변형 수용성 그래핀 시트의 제조 방법을 제공한다.

[0018] 본원의 또 다른 측면은, 그래핀 성장용 금속 촉매를 포함하는 그래핀 성장 지지체 상에서 성장된 그래핀 시트로서, 상기 지지체가 분리되거나 또는 접하고 있는 그래핀 시트이고, 상기 그래핀 시트에는 주름이 형성되어

있는, 변형 수용성 그래핀 시트를 제공한다.

[0019] 본원의 또 다른 측면은, 변형 수용성 그래핀 시트를 포함하는 소자로서, 상기 변형 수용성 그래핀 시트는, 그래핀 성장용 금속 촉매를 포함하는 그래핀 성장 지지체 상에서 성장된 그래핀 시트로서, 상기 지지체가 분리되거나 또는 접하고 있는 그래핀 시트이고, 상기 그래핀 시트에는 주름이 형성되어 있는 소자를 제공한다.

**발명의 효과**

[0020] 기관 위에 금속 박막 패턴을 증착시킨 후 화학기상증착법을 이용해 그래핀을 합성함으로써 센티미터 크기 이상의 대면적 그래핀 필름 패턴을 용이하게 제조할 수 있다. 또한, 상기 제조된 그래핀 필름 패턴을 에칭(etching) 및 전사(transfer)함으로써 원하는 기관 위에 다양한 패턴의 그래핀 전극을 제조할 수 있다. 또한, 그래핀 성장용 금속 촉매를 포함하는 그래핀의 성장 지지체 상에 탄소 소스를 제공하여 그래핀 시트를 형성하는 과정에서 상기 그래핀 시트에 변형 수용성을 부여하는 주름을 형성할 수 있다. 이에 따라 그래핀 시트에 용이하게 변형 수용성을 부여할 수 있다. 상기 주름의 사이즈를 조절하여 그래핀 시트의 변형 수용성을 조절할 수 있다. 또한, 상기 변형 수용성 그래핀 시트에 변형 수용성을 추가로 부여할 수 있다. 제조된 변형 수용성 그래핀 시트는 각종 소자에서 전극 물질 등으로 이용되어 소자 형태의 변형이 있는 경우에도 그 성능을 유지할 수 있도록 해줄 수 있다.

[0021] 이에 따라, 본원에 의하여 대면적 그래핀 필름 패턴을 용이하게 제조할 수 있으며, 상기 제조된 대면적 그래핀 필름 이용하여 원하는 기관 위에 다양한 패턴의 그래핀 전극을 제조할 수 있다. 이에, 본원에 의하여 그래핀 필름 패턴 및 이를 이용한 신축성 전극/전선은 앞으로 플렉시블 전자기기의 핵심 소재로 활용될 뿐 아니라 기존 전극/전선 재료인 ITO/구리 등을 대체할 것으로 예상된다.

**도면의 간단한 설명**

- [0022] 도 1은 본원의 일 구현예에 따른 그래핀 시트의 합성, 에칭 및 전사 과정을 나타내는 개략도이다.
- 도 2는 본원의 일 실시예에 따른 그래핀 시트 합성, 에칭, 및 전사 과정을 나타내는 개략도이다: a) 합성과정, b) 그래핀 성장용금속 촉매 박막의 에칭 및 전사, c) 기관의 에칭 및 그래핀 성장용 금속 촉매 박막의 에칭 후 전사.
- 도 3a는 반응시간 및 촉매 두께에 따른 그래핀 필름의 광학현미경 사진이고, 도 3b는 최적의 조건에서 성장된 그래핀이 전사 후에 100 마이크로미터 이상의 매우 큰 결정(grain) 크기를 보이는 광학현미경 사진이다. 도 3c는 서로 다른 반응시간 및 촉매 두께의 조건에서 성장한 그래핀 층수를 비교한 그래프이다.
- 도 4는 다양한 방법으로 분석한 그래핀 필름의 특성을 나타내는 데이터이다: a) 주사전자현미경 사진, b) 투과전자현미경 사진, c) 광학현미경 및 원자탐침 현미경(AFM) 사진, d-e) 공초점 라만 분광기 분석 결과.
- 도 5는 금속 촉매 박막을 FeCl<sub>3</sub>로 에칭한 후 다양한 기관에 전사하는 과정을 나타내는 사진이다: a) Ni 박막에서 형성된 그래핀, b) 1M FeCl<sub>3</sub> 수용액에서 분리된 그래핀 필름, c) 패턴된 형태로 성장된 그래핀 전극 모양, d-f) PDMS 기관 위에 접촉 후 에칭하여 전사하는 과정, g-h) 스탬핑(Stamping)에 의해 그래핀 패턴을 절연 기관 위에 옮기는 과정.
- 도 6은 그래핀 필름의 전기적, 광학적 특성 분석을 나타내는 데이터이다: a) 파장 변화에 따른 광투과도 특성 및 UV-ozone etching 시간에 따른 광투과도 변화, b) 합성된 그래핀을 이용한 나노소자의 양자홀(Quantum Hall) 전도현상, c) 투명 PET 필름 위에 전사된 그래핀 필름의 접힘 특성 테스트 결과. d) 신축성 투명 PDMS 기관에 전사된 그래핀 필름의 잡아당김 특성 테스트 결과.
- 도 7은 CVD 반응기 상의 샘플의 상대적인 위치를 조절해 생각하는 방식을 설명하는 사진이다.
- 도 8a는 본원의 일 실시예에 따른 그래핀 시트에 형성된 개별 주름을 나타내는 개략도이다.
- 도 8b는 본원의 일 실시예에 따른 그래핀 시트에 형성된 주름을 전체적으로 보여주는 평면 개략도이다.
- 도 8c는 본원의 일 구현예에 따른 그래핀 시트에 형성된 개별 주름의 단면(AA' 단면)을 보여주는 개략도이다.

도 9는 본원의 일 구현예에 따른 추가 변형 수용성을 부여하는 방법의 두 가지 예를 나타내는 개략도이다.

도 10은 본원의 일 구현예에 따른 상승과 하강을 반복하는 프로파일을 가지는 그래핀 시트의 두 가지 양상을 나타내는 개략도이다.

도 11은 본 실시예 2에 따른 변형 수용성 물질을 1축(y축) 방향으로 벤딩 변형한 경우의 각 축(x, y축)에 따른 저항 변화( $R_x$ ,  $R_y$ )를 확인한 그래프이다. 해당 그래프의 X축은 해당 변형 수용성 물질을 벤딩하는 경우에 굽어진 부분의 반지름인 벤딩 반지름(mm)을 나타내고 Y축은 저항( $k\Omega$ )을 나타낸다.

도 12는 본 실시예 2에 따른 변형 수용성 물질을 1축(y축) 방향으로 연신하면서 y축에 따른 저항 변화를 확인한 그래프이다. 해당 그래프의 X축은 연신 변형(stretching) 비율(%)을 나타내며 Y축은 저항( $k\Omega$ )을 나타낸다.

도 13은 본 실시예 5에 따른 변형 수용성 물질을 1축(y축) 방향으로 연신하면서 y축에 따른 저항 변화를 확인한 그래프이다. 해당 그래프의 X축은 연신 변형(stretching) 비율(%)을 나타내며 Y축은 저항( $k\Omega$ )을 나타낸다.

도 14는 본 실시예 6에 따른 변형 수용성 물질을 2축(x축, y축) 연신한 경우의 각 축(x, y축)의 저항 변화( $R_x$ ,  $R_y$ )를 확인한 그래프이다. 해당 그래프의 X축은 연신 변형(stretching) 비율(%)을 나타내며 Y축은 저항( $\Omega$ )을 나타낸다.

도 15의 A 및 B는 등방성 팽창에 의해 형성되는 가시 형상(herringbone shape)의 패턴의 모습을 보여주기 위한 도면으로서, 힘을 가하여 고무 기판을 등방성 팽창시킨 후, 실리콘 막을 등방성 팽창된 고무기판 위에 접착한 다음, 고무 기판에 가해진 힘을 제거하여 형성된 실리콘 막의 가시 형상 패턴의 사진이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0023] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본원이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 실시예를 상세히 설명한다. 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다.
- [0024] 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, 용어 “~ 하는 단계”는 “~를 위한 단계”를 의미하지 않는다.
- [0025] 본원 명세서 전체에서, 어떤 층 또는 부재가 다른 층 또는 부재와 "상에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 층 또는 부재가 다른 층 또는 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 층 또는 두 부재 사이에 또 다른 층 또는 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다. 또한 어떤 부분이 어떤 구성 요소를 "포함" 한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성 요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [0026] 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.
- [0027] 본원에 있어서, 변형이란 구부림, 펴, 연신, 압축, 비틀, 휨, 구김 등과 같은 가능한 모든 형태 변화를 의미하며, 한가지 방향으로 변화뿐만 아니라 모든 방향으로의 형태 변화를 포함하는 것이다. 따라서, 변형 가능성이란 의미는 예를 들어 압축 또는 연신 가능성(stretchable), 굽히거나 펴 가능성(bendable), 유연성(flexible) 등의 의미를 모두 포함하는 의미이다.
- [0028] 본원에 있어서, 변형 수용성이란 변형이 존재하거나 해당 변형이 존재한 후 사라진 경우에 변형으로 인한 저항 값 등의 전기적 및/또는 기계적 물성 등의 물성 변화를 방지하거나 감소시킬 수 있는 성질을 의미한다.
- [0029] 본원에 있어서, 주름이란 그래핀 시트의 평평(flat)한 표면을 기준으로 일부에서 불연속적으로 상승하거나 또는 하강한 프로파일을 나타내는 것을 의미하는 것이다.
- [0030] 본원에 있어서, 주름의 폭은 개별 주름의 단면에 있어서, 주름이 상승 또는 하강하기 시작하는 점에서 하강 또는 상승을 완료하는 점까지의 길이이고, 주름의 높이란 개별 주름의 변곡 지점(상승 또는 하강에서 하강 또는 상승으로 변화하는 지점)의 높이 즉, 상기 변곡 지점에서 그래핀 시트의 평평한 면에 이르는 수직 길이를 의미

한다.

- [0031] 본원에 있어서, 상승 및 하강을 반복하는 프로파일에 있어서, 높이는 상승 또는 하강에서 하강 또는 상승으로 변화하는 변곡 지점의 높이 즉, 상기 변곡 지점에서 해당 상승 또는 하강이 없는 경우의 평평한 면에 이르는 수직 길이를 의미하고, 폭은 상승 또는 하강하기 시작하는 점에서 하강 또는 상승을 완료하는 점까지의 길이를 의미한다.
- [0032] 본원에 있어서, 과도 형상이란 그래핀 시트와 이에 접하는 탄성체가 상승 및 하강을 반복하는 프로파일을 함께 나타내는 형상을 의미한다.
- [0033] 본원에 있어서, 버클 형상이란 그래핀 시트가 탄성체 상에서 상승 및 하강을 반복하는 프로파일을 가지는 것으로서, 변곡 지점에서 상기 그래핀 시트가 상기 탄성체와 접하는 형상을 의미한다.
- [0034] 본원에 있어서, 그래핀 성장 지지체란 그래핀이 성장하기 위한 그래핀 성장용 금속 촉매로 이루어지거나 상기 그래핀 성장용 금속 촉매 및 그 하부에 형성된 추가적인 기판, 예를 들어, 희생층 등을 포함할 수 있다.
- [0035] 본원의 일 측면은, 그래핀 성장용 금속 촉매 박막을 포함하는 그래핀 성장 지지체에 탄소 소스를 포함하는 반응 가스 및 열을 제공하여 반응시킴으로써 상기 지지체 상에서 그래핀을 성장시키는 것을 포함하는, 그래핀 시트의 제조 방법을 제공한다. 상기 방법에 의하여, 예시적으로 횡방향 또는 종방향 길이가 1 mm 이상 내지 1000 m 에 이르는 대면적 그래핀을 용이하게 제조할 수 있으며, 또한 결함이 거의 없는 균질한 구조를 갖는 대면적 그래핀을 제조할 수 있다. 상기 그래핀 필름은 그래핀의 단일층 또는 복수층을 포함할 수 있다.
- [0036] 본원의 예시적 구현예에 있어서, 상기 지지체 및 상기 그래핀 시트 중 적어도 하나를 냉각하는 것을 추가 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0037] 본원의 예시적 구현예에 있어서, 상기 그래핀 성장용 금속 촉매 박막은 패터닝될 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 그래핀 성장용 금속 촉매 박막은 다양한 모양과 선폭의 패턴 형상을 가지도록 상기 그래핀 성장 반응 전에 미리 패터닝될 수 있다. 상기 그래핀 성장용 금속 촉매 박막의 패터닝은 당업계에 공지된 방법들 중 당업자가 적의 선택하여 수행할 수 있다. 상기 그래핀 성장용 금속 촉매 박막의 패턴의 모양을 조절함으로써 그 위에 원하는 모양의 그래핀 패턴을 성장시킬 수 있다.
- [0038] 본원의 예시적 구현예에 있어서, 상기 그래핀 성장용 금속 촉매는 Ni, Co, Fe, Pt, Au, Al, Cr, Cu, Mg, Mn, Mo, Rh, Si, Ta, Ti, W, U, V, Zr, 황동(brass), 청동(bronze), 스테인레스 스틸(stainless steel) 및 Ge 로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 금속 또는 합금을 포함할 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다. 일 구현예에 있어서, 상기 그래핀 성장용 금속 촉매 박막은 10 nm 이상의 두께를 가질 수 있다. 예를 들어, 상기 그래핀 성장용 금속 촉매 박막의 두께는 10 nm ~ 100  $\mu\text{m}$ , 또는 10 nm ~ 10  $\mu\text{m}$ , 또는 10 nm ~ 1  $\mu\text{m}$ , 또는 10 nm ~ 500 nm, 또는 10 nm ~ 300 nm, 또는 100 nm ~ 100  $\mu\text{m}$ , 또는 100 nm ~ 10  $\mu\text{m}$ , 또는 100 nm ~ 1  $\mu\text{m}$ , 또는 100 nm ~ 500 nm, 또는 100 nm ~ 300 nm 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0039] 본원의 예시적 구현예에 있어서, 상기 그래핀 시트의 두께는 상기 그래핀 성장용 금속 촉매 박막의 두께, 상기 반응 시간, 또는, 냉각 속도에 의하여 조절될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0040] 본원의 일 실시예에 있어서, 상기 그래핀 시트는 화학기상증착법(CVD)에 의하여 성장된 것일 수 있으며, 이는 그래핀 성장용 금속 촉매 박막을 포함하는 그래핀 성장 지지체 상에 형성된 것일 수 있다. 상기 그래핀 그래핀 성장용 금속 촉매 박막을 포함하는 그래핀 성장 지지체에 탄소 소스 및 열을 제공하여 그래핀 을 성장시킬 수 있으며, 상기 탄소 소스는, 예를 들어, 일산화탄소, 이산화탄소, 메탄, 에탄, 에틸렌, 에탄올, 아세틸렌, 프로판, 부탄, 부타디엔, 펜탄, 펜텐, 사이클로펜타디엔, 헥산, 사이클로헥산, 벤젠, 톨루엔 등과 같은 탄소 소스를 기상으로 공급하면서, 예를 들어, 300 내지 2000 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도로 열처리하면 상기 탄소 소스에 존재하는 탄소 성분들이 결합하여 6각형의 판상 구조를 형성하면서 그래핀이 성장된다.
- [0041] 본원의 예시적 구현예에 있어서, 상기 그래핀 시트의 제조 방법은, 상기 반응 가스의 압력과 농도를 조절하면서 이온 혹은 중성 플라즈마를 형성시켜 상기 반응 가스의 분리를 촉진시키고 상기 그래핀의 성장 온도를 낮추는 것을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0042] 본원의 예시적 구현예에 있어서, 상기 그래핀 시트는 단층 또는 복수층의 그래핀을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

- [0043] 본원의 다른 측면은, 그래핀 성장용 금속 촉매 박막을 포함하는 그래핀 성장 지지체 상에서 화학기상증착법에 의하여 성장된 그래핀을 포함하는, 그래핀 시트를 제공한다. 상기 그래핀 시트의 제조 방법에 대하여 기술된 내용은 상기 그래핀 시트에 대하여도 모두 적용될 수 있다.
- [0044] 본원의 또 다른 측면은 상기 그래핀 시트를 포함하는 소자를 제공한다. 예를 들어, 상기 그래핀은 투명성이 높으므로 각종 전기 전자 소자의 제조에 적용될 수 있으며 특히 각종 전기 전자 소자의 전극 제조에 유용하게 적용될 수 있는 바, 예를 들어, 차세대 전계 효과 트랜지스터 또는 다이오드 등 각종 전자 전기 소자의 전극 제조, 또는 태양 전지, 터치 센서 및 관련된 유연성(flexible) 전자 기술 분야에서 광전자기적 응용을 위한 그래핀 투명 전극의 실용적 사용을 실현할 수 있다.
- [0045] 본원의 또 다른 측면은, 신축성 기재(substrate) 상에 전사된 그래핀 시트를 포함하는 그래핀 적층체로서, 상기 그래핀 시트는 그래핀 성장용 금속 촉매 박막을 포함하는 그래핀 성장 지지체 상에서 화학기상증착법에 의하여 성장된 그래핀을 포함하는 것인, 그래핀 적층체를 제공한다.
- [0046] 본원의 예시적 구현예에 있어서, 상기 신축성 기재는 상기 그래핀 시트의 전사 전에 한쪽, 양쪽, 또는, 모든 방향으로 미리 신장된(pre-stretched) 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0047] 본원의 예시적 구현예에 있어서, 상기 신축성 기재는 투명한 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 신축성 기재는 당업계에 공지된 투명 신축성 기재를 특별히 제한없이 사용할 수 있으며, 예를 들어, 플라스틱, 실리콘 고분자 등 다양한 유기 고분자 등을 사용할 수 있다.
- [0048] 본원의 또 다른 측면은, 상기 그래핀 적층체를 포함하는 소자를 제공한다. 예를 들어, 상기 그래핀은 투명성이 높으므로 각종 전기 전자 소자의 제조에 적용될 수 있으며, 특히 각종 전기 전자 소자의 전극 제조에 유용하게 적용될 수 있다. 예를 들어, 차세대 전계 효과 트랜지스터 또는 다이오드 등 각종 전자 전기 소자의 전극 제조 또는 태양 전지, 터치 센서 및 이와 관련된 유연성(flexible) 전자 기술 분야에서 광전자기적 응용을 위한 그래핀 투명 전극의 실용적 사용을 실현할 수 있다.
- [0049] 본원의 또 다른 측면은, 그래핀 성장용 금속 촉매 박막을 포함하는 그래핀 성장 지지체 상에서 화학기상증착법에 의하여 성장된 그래핀을 에칭 용액 내에 침지시켜 상기 그래핀을 상기 지지체로부터 분리시켜 기재(substrate) 상에 전사하는 것을 포함하는, 그래핀 시트의 전사 방법을 제공한다.
- [0050] 본원의 예시적 구현예에 있어서, 상기 에칭 용액은 상기 그래핀 성장용 금속 촉매 박막 또는 상기 그래핀 성장 지지체를 제거할 수 있는 에chant를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 에칭 용액은, 예를 들어, HF, BOE, Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 또는 염화철(III)을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0051]
- [0052] 이하, 본원에 따른 화학기상증착법(Chemical Vapor Deposition, CVD)을 이용한 대면적 그래핀 제조의 일 구현예를 설명하지만, 본원이 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0053] 종래 반응성 있는 니켈 또는 전이금속 탄화물(transition-metal-carbide) 표면 위에 탄화수소(hydrocarbons)가 화학기상증착법에 의해 얇은 흑연층을 생성할 수 있으나, 니켈 호일(nickel foils)에 흡착된 다량의 탄소원은 그래핀 필름보다 두꺼운 흑연 결정(도 3a)을 형성하는 문제가 있는 것으로 알려져 있다. 이에, 본원에서는 그래핀 성장용 금속 촉매 박막을 이용하여 화학기상증착법에 의하여 그래핀을 성장시킴으로써 상기한 문제를 해결할 수 있다.
- [0054] 도 1은 본원의 일 구현예에 따른 그래핀 시트의 합성, 에칭 및 전사 과정을 나타내는 개략도이다.
- [0055] 일 구현예에 있어서, 열증발장치(thermal evaporator), 전자빔증발장치(e-beam evaporator), 스퍼터(sputter) 또는 전기도금(electro-plating) 방법 등을 이용하여, 그래핀 성장용 촉매로서 작용하는 Ni, Co, Fe, Pt, Au, Al, Cr, Cu, Mg, Mn, Mo, Rh, Si, Ta, Ti, W, U, V, Zr, 황동(brass), 청동(bronze), 스테인레스 스틸(stainless steel) 및 Ge 로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 금속 또는 합금을 포함하는 그래핀 성장용 금속 촉매 박막(30)을 기판(10) 또는 기판 상에 형성된 희생층(20), 예를 들어, SiO<sub>2</sub> 층 상에 증착한다(도 1a).
- [0056] 상기 그래핀 성장용 금속 촉매 박막(30)을 패턴으로 제조하는 경우, 전형적인 포토리소그래피(photolithography) 혹은 전자-빔 리소그래피(e-beam lithography)를 이용하여 기판 위에 다양한 패턴 마스크

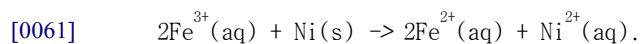
를 제작한다. 이어서, 열증발장치(thermal evaporator), 전자빔증발장치(e-beam evaporator), 스퍼터(sputter), 또는, 전기도금(electro-plating) 방법 등을 이용하여, 그래핀 성장용 촉매로서 작용하는 Ni, Co, Fe, Pt, Au, Al, Cr, Cu, Mg, Mn, Mo, Rh, Si, Ta, Ti, W, U, V, Zr, 황동(brass), 청동(bronze), 스테인레스 스틸(stainless steel) 및 Ge 로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 금속 또는 합금을 포함하는 그래핀 성장용 촉매 박막 패턴을 형성할 수 있다.

[0057] 상기 증착된 그래핀 성장용 금속 촉매 박막을 반응기에 넣고 가열하면서 수소 가스를 흘려주어 상기 금속 박막 층의 산화층 및 불순물을 제거하는 처리를 한다. 이어서, 상기 처리된 그래핀 성장용 금속 촉매 박막을 고온으로 가열하면서 Ar 혹은 He 가스와 함께 탄소를 포함하는 가스, 예를 들어, 일산화탄소, 이산화탄소, 메탄, 에탄, 에틸렌, 에탄올, 아세틸렌, 프로판, 부탄, 부타디엔, 펜탄, 펜텐, 사이클로펜타디엔, 헥산, 사이클로헥산, 벤젠, 톨루엔 등에서 선택되는 하나 이상의 가스를 반응기 안에 주입한다(도 1b). 진공도를 증가 시킨 후에 전기장을 가하여 플라즈마를 형성하는 플라즈마 화학기상증착[Plasma-Enhanced; (PE)CVD] 방법을 이용할 경우 성장 온도를 낮출 수 있다. 충분한 양의 탄소가 상기 그래핀 성장용 금속 촉매 박막 층에 흡수된 후 급속히 냉각을 하면 탄소가 상기 그래핀 성장용 금속 촉매 박막 층으로부터 분리되어 표면으로 나오면서 결정화하며 그 양에 따라 다양한 층수의 그래핀 박막 구조를 형성하게 된다(도 1c; 도 3 내지 도 6 참조). 상기 한 바와 같이 형성되는 그래핀 필름(50) 패턴의 두께는 반응 시간, 촉매 금속 박막의 두께, 냉각속도를 바꾸면서 조절할 수 있다. 반응 시간이 짧을수록, 금속 박막 두께가 얇을수록 그래핀 필름이 얇게 형성된다.

[0058] 형성된 그래핀 시트 또는 그래핀 패턴을 다양한 산이나 HF, BOE, FeCl<sub>3</sub>, Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 등을 이용해 상기 그래핀 성장용 금속 촉매 박막으로부터 분리하여 다양한 기판으로 옮기는 것이 가능하다. 형성된 그래핀 시트는 상온/상압에서 수십 W 정도 세기를 갖는 UV를 조사하여 그 두께를 다시 조절할 수 있다.

[0059] 상기 그래핀 성장용 금속 촉매 박막 에칭 및 이에 따라 분리된 그래핀 시트를 다른 기판으로 전사하는 것은 디바이스 응용에 중요하다. 보통, 니켈과 같은 금속 촉매는 HNO<sub>3</sub>과 같은 강산에 의해 식각될 수 있으나, 이러한 산은 종종 수소 방출을 생성하고 상기 그래핀을 손상시킨다.

[0060] 이에, 본원의 일 구현예에서는, 상기 그래핀 성장용 금속 촉매 박막을 제거하기 위하여 산화 에천트로서 염화철(III)(FeCl<sub>3</sub>) 수용액(1 M)을 사용할 수 있으며, 이러한 에칭 식각 반응의 알짜 이온 방정식(net ionic equation)은, 예를 들어, 상기 그래핀 성장용 금속 촉매 박막이 Ni을 포함하는 경우 다음과 같이 나타낼 수 있다:



[0062] 이러한 산화 환원 과정은 천천히 기체 생성물 또는 침전물을 형성하는 것 없이 온화한 pH 범위에서 효과적으로 상기 니켈 박막을 서서히 에칭할 수 있다. 몇 분 후에 상기 기판으로부터 분리된 그래핀 필름은 상기 용액의 표면 위로 부유되고(도 1g 및 1h; 도 5a 및 5b 참조), 이러한 부유된 상기 그래핀 필름은 다른 목적 기판 위로 전사될 수 있다.

[0063] 다른 구현예에 있어서, 버퍼 산화물 에천트(buffered oxide etchant, BOE) 또는 불화 수소 용액의 사용하여 상기 희생층(20)을 제거하여 상기 그래핀 시트(50)와 상기 그래핀 성장용 금속 촉매 박막(30)이 같이 상기 용액 표면 위에 부유하게 된다(도 1g). 상기 용액 표면 위에 부유된 상기 그래핀 시트/그래핀 성장용 금속 촉매 박막과 BOE 또는 불화 수소 용액과의 추가적 반응으로 남아있는 상기 그래핀 성장용 금속 촉매 박막을 완전히 제거한다(도 1h). 상기 그래핀 성장용 금속 촉매 박막(30)이 제거되어 부유된 그래핀 필름(50)을 목적 기판(70)으로 전사할 수 있다(도 1f; 도 2c).

[0064] 또 다른 구현예에 있어서, 폴리디메틸실록산(polydimethylsiloxane, PDMS) 종류와 같은 연질 기판을 이용하여 상기 그래핀 필름을 건식-전사할 수 있다. 상기 그래핀 성장용 금속 촉매 박막 상에 화학기상증착법에 의해 성장된 그래핀 필름에 상기 PDMS 스탬프(60)를 접촉시킨다(도 1d; 도 5d). 상기 그래핀 성장용 금속 촉매 박막(30)은 위에서 언급한 바와 같이 에천트를 이용하여 에칭되어 상기 PDMS 스탬프(60) 상에 그래핀 필름(50)이 부착된다(도 1e; 도 5e 참조). 미리 패턴화된 그래핀 성장용 금속 촉매 박막을 이용하여(도 5c 참조), 다양한 크기와 형상의 상기 그래핀 필름을 임의의 기판으로 전사할 수 있다(도 1f). 상기 건식-전사 과정은 추가 리소그래피(lithography) 공정 없이 큰 스케일의 그래핀 전극 및 디바이스를 제조함에 있어서 매우 유용할 것이다(도 5f 내지 5h).

[0065] 그래핀 시트 또는 패턴을 유연한 플라스틱 기판이나 신축성이 매우 좋은 고무 기판으로 전사할 수 있다. 예를

들어, 신축성 기관을 미리 잡아당긴 후에 전사하게 되면 매우 안정된 전기특성을 얻을 수 있다. 이는 서로 직각된 두 방향이나 모든 방향으로 균일하게 잡아당긴 후 전사한 경우가 더 안정되게 나타난다.

- [0066] 또한, 도 7의 사진에 나타낸 바와 같이, 반응기와 샘플의 상대적인 위치를 바꾸면 냉각속도를 쉽게 조절할 수 있다(도 7). 이러한 개념을 확장하면 그래핀 전극의 합성을 연속 공정화하는 것이 가능하다. 이와 관련하여, 기관이 성장 온도가 유지되는 반응기를 지나가면서 예열, 증착, 냉각이 한꺼번에 이루어지도록 할 수 있다.
- [0067] 또한, 본원의 예시적 구현예들에 있어서, 한쪽, 양쪽 또는 모든 방향으로 미리 신장된(pre-stretched) 신축성 기관 상에 상기와 같이 제조된 그래핀 필름 패턴을 전사하여 안정된 전기적 특성을 얻을 수 있다. 이에 의하여, 그래핀 필름 패턴이 전사된 신축성 기관을 이용하여 안정된 전기적 특성을 갖는 신축성 전극, 다양한 전기/전자 소자 등을 제조할 수 있다.
- [0068] 본원의 또 다른 측면은, 그래핀 성장용 금속 촉매 박막을 포함하는 그래핀 성장 지지체에 탄소 소스 및 열을 제공하여 상기 지지체 상에서 그래핀 시트를 성장시키는 단계; 상기 지지체 및 상기 그래핀 시트 중 적어도 하나를 냉각하여, 상기 그래핀 시트에 주름을 형성하는 단계;를 포함하며, 상기 지지체와 상기 그래핀의 열팽창율이 상이한, 변형 수용성 그래핀 시트의 제조 방법을 제공한다.
- [0069] 본원의 또 다른 측면은, 그래핀 성장용 금속 촉매를 포함하는 그래핀 성장 지지체 상에서 성장된 그래핀 시트로서, 상기 지지체가 분리되거나 또는 접하고 있는 그래핀 시트이고, 상기 그래핀 시트에는 주름이 형성되어 있으며, 상기 주름은 상기 지지체와 상기 그래핀 시트의 열팽창율 차이에 의하여 형성된 변형 수용성 그래핀 시트를 제공한다.
- [0070] 본원의 또 다른 측면은, 변형 수용성 그래핀 시트를 포함하는 소자로서, 상기 변형 수용성 그래핀 시트는, 그래핀 성장용 금속 촉매를 포함하는 그래핀 성장 지지체 상에서 성장된 그래핀 시트로서, 상기 지지체가 분리된 그래핀 시트이고, 상기 그래핀 시트에는 주름이 형성되어 있으며, 상기 주름은 상기 지지체와 상기 그래핀 시트의 열팽창율 차이에 의하여 형성된 소자를 제공한다.
- [0071] 본원의 예시적인 구현예들에서는, 그래핀 성장용 금속 촉매를 포함하는 그래핀의 성장 지지체 상에서 탄소 소스 및 열을 제공하여 그래핀 시트를 성장시킨 후, 상기 지지체 및 상기 그래핀 시트를 냉각한다. 여기서, 상기 지지체와 상기 그래핀 시트는 열팽창율 차이를 가지는 것이다. 따라서, 상기 그래핀 시트와 이에 접하는 상기 지지체를 함께 냉각하게 되면 서로 다른 정도로 열팽창된 그래핀 시트와 지지체가 서로 다른 정도로 수축하는 과정에서 그래핀 시트에 주름이 형성되도록 할 수 있다. 여기서, 그래핀 시트의 주름을 형성하기 위해서는 그래핀이 가지는 통상의 열팽창률 보다 열팽창률이 큰 촉매층을 포함한 지지체를 이용하게 된다.
- [0072] 상기 형성된 주름은 그래핀 시트에 변형 수용성을 부여할 수 있다. 예컨대, 주름이 형성되지 않은 그래핀 시트의 경우 외부의 힘(strain)의 인가에 의하여 각종 변형이 발생하고 이에 따라 균열(crack)이나 파손(fracture) 등의 기계적 손상이 발생하여, 예를 들어, 전기적 저항값 등이 증가할 수 있다. 상기 주름은 그래핀 시트에 있어서 상기 전기적 저항값 등의 증가를 방지하거나 그 증가 정도를 감소시키는 역할 즉, 변형 수용성을 제공할 수 있다.
- [0073] 나아가, 상기 주름이 형성된 그래핀 시트에 상승 및 하강을 반복하는 프로파일을 부여함으로써 변형 수용성을 더 증가시킬 수 있다. 상기 상승 및 하강을 반복하는 프로파일에 있어서 높이와 폭은 상기 주름의 높이와 폭보다 크다(예를 들어 대략 10 내지 30배의 차이).
- [0074] 예시적인 구현예들에서 사용되는 그래핀 성장용 금속 촉매의 비제한적인 예시로서, Ni, Co, Fe, Pt, Au, Al, Cr, Cu, Mg, Mn, Mo, Rh, Si, Ta, Ti, W, U, V, Zr, 황동(brass), 청동(bronze), 스테인레스 스틸(stainless steel) 및 Ge 로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상을 사용할 수 있다. 또한, 상기 그래핀 성장용 금속 촉매 막은 박막 또는 후막일 수 있다. 상기 그래핀 성장용 금속 촉매 막이 박막인 경우 그 두께는 1 nm 내지 1000 nm 일 수 있다. 상기 그래핀 성장용 금속 촉매 막이 후막인 경우 그 두께는 0.01 mm 내지 5 mm 일 수 있다.
- [0075] 여기서, 제조자는 그래핀 성장용 금속 촉매 막의 두께를 조절함으로써 그래핀의 두께를 조절할 수 있다. 즉, 제조자는 그래핀 성장용 금속 촉매 막의 형성 두께를 조절함으로써 그래핀의 층(layer)의 수 또는 두께를 원하는 정도로 형성할 수 있게 된다.
- [0076] 한편, 제조자는 H<sub>2</sub> 가스, 열처리 과정 등을 통하여, 그래핀 성장용 금속 촉매 막의 금속 결정(grain)의 크기를 성장시켜 결정 경계(grain boundary) 등의 결함(defect)을 줄임으로써, 형성되는 그래핀의 전기적, 광학적, 화

학적 특성 등을 향상시킬 수 있다.

- [0077] 그래핀 성장용 금속 촉매 막 또는 예컨대 실리콘옥사이드 등과 같은 기판 상에 형성된 그래핀 성장용 금속 촉매 막과 같은 그래핀 성장 지지체 상에서 탄소 소스 및 열을 제공하여 그래핀을 형성시키는 방법에는 여러 가지가 있다.
- [0078] 그러한 방법들의 비제한적인 예시로서, 예컨대 그래핀 성장용 금속 촉매 막의 존재 하에 기상 탄소 공급원을 투입하고 열처리 공정을 수행함으로써 그래핀을 성장시키는 화학기상증착(CVD) 방법을 들 수 있다. 구체적으로, 그래핀 성장용 금속 촉매를 막의 형태로 형성한 후 이를 챔버에 넣고 일산화탄소, 이산화탄소, 메탄, 에탄, 에틸렌, 에탄올, 아세틸렌, 프로판, 부탄, 부타디엔, 펜탄, 펜텐, 사이클로펜타디엔, 헥산, 사이클로헥산, 벤젠, 톨루엔 등과 같은 탄소 공급원을 기상으로 투입하면서 예컨대 300 내지 2000℃의 온도로 열처리 공정을 수행하면 상기 탄소 공급원에 존재하는 탄소 성분들이 결합하여 6각형의 판상 구조를 형성하면서 그래핀이 생성된다.
- [0079] 그 다음, 분당 30℃ 내지 600℃ 정도(30℃/min ~ 600℃/min)의 냉각 속도로 상온까지 냉각하면 균일한 배열 상태를 가지며 주름이 형성된 그래핀 시트를 얻을 수 있다. 이와 같은 주름은 그래핀과 그래핀 성장용 금속 촉매 간의 열팽창률 차이에 기인하여 형성되는 것이다. 예컨대, 그래핀의 열팽창율은 0.5 내지 0.75 x 10<sup>-5</sup>/K 정도이고, 그래핀 성장용 금속 촉매 중 Ni을 사용하는 경우 그 열팽창율은 1.4 x 10<sup>-5</sup>/K 정도이다.
- [0080] 여기서, 제조자는 냉각 속도를 조절함으로써 합성되는 그래핀의 층(layer)의 수를 조절할 수 있다. 즉, 제조자는 그래핀 및/또는 그래핀 성장용 금속 촉매 막에 대하여 직접 또는 간접적으로 냉각 속도를 조절함으로써, 그래핀의 층(layer)의 수(그래핀의 전체 두께)를 원하는 정도로 형성할 수 있게 된다.
- [0081] 한편, 상기 열처리 공정을 수행하기 위해서는 챔버에 열을 가하는 로(furnace)가 사용되는데, 본원에 따르면, 냉각 공정시 로(furnace)를 챔버에서 분리하는 방법을 사용할 수 있다. 이를 위해, 설계자는, 필요한 경우에 챔버로부터 로(furnace)를 용이하게 분리시켜 이동할 수 있도록, 로(furnace)와 챔버를 설계할 수 있다. 그렇게 되면 열처리 공정 시에는 챔버에 열을 가하였다가, 냉각 공정 시에는 로 자체를 챔버로부터 분리되도록 이동시킬 수 있으므로, 냉각 속도를 빠르게 조절할 수 있다.
- [0082] 또한, 상기의 경우와 반대로, 냉각 공정시 노로부터 챔버를 분리하는 방법을 사용할 수 있으며, 설계자는, 필요한 경우에 로(furnace)로부터 그래핀이 위치한 챔버를 용이하게 분리시켜 이동할 수 있도록 챔버와 로(furnace)를 설계할 수 있다. 그 경우에는 열처리 공정 시에는 챔버에 열을 가하였다가 냉각 공정 시에는 챔버를 로(furnace)로부터 분리되도록 이동시킬 수 있으므로, 냉각 속도를 빠르게 조절할 수 있다.
- [0083] 또한, 냉각 공정 시에 로와 챔버는 고정시키고 그래핀 성장이 일어나는 촉매 기판을 이동시켜 냉각속도를 조절할 수 있다. 이러한 방법을 이용하면 롤(roll) 형태의 촉매 기판을 반응기 안에 넣고 한쪽에서 풀어주면서 로의 반응영역을 지나 다른 쪽에서 감아주는 과정을 통해 연속적인 가열-성장-냉각을 통한 그래핀의 대량 생산이 가능하다.
- [0084] 다른 비제한적인 예시로서, 예컨대 그래핀 성장용 금속 촉매와 액상 탄소계 물질을 접촉시킨 후, 예비 열처리에 의해 액상 탄소계 물질로부터 분해된 탄소가 그래핀 성장용 금속 촉매 내부에 침투하는 이른바 침탄 공정을 수행한 후 열을 가하여 그래핀 성장용 금속 촉매 막 상에서 그래핀을 형성시킨 후, 이를 분당 30 내지 600℃(30℃/min 내지 600℃/min) 정도로 상온 정도의 온도로 냉각하면 균일한 배열 상태를 가지고 주름이 형성된 그래핀 시트를 얻을 수 있다. 앞서 설명한 바와 같이, 상기 주름은 그래핀과 그래핀 성장용 금속 촉매 간의 열팽창률 차이에 기인하여 형성되는 것이다. 상기 주름의 방향은 임의로 설정이 가능한 것으로 특정 방향으로 열팽창률을 달리하는 촉매층이나, 물리적으로 특정방향으로 인장된 캐리어상에 그래핀이 형성 또는 부착되는 경우에 조절이 가능하다.
- [0085] 상기 그래핀 성장용 금속 촉매와 액상 탄소계 물질의 접촉 공정은 침지 등의 공정으로 수행할 수 있다. 이와 같은 액상 탄소계 물질로서는 유기 용매를 예로 들 수 있으며, 탄소를 포함하며 상기 그래핀 성장용 금속 촉매에 의하여 열 분해될 수 있는 것이라면 어느 것이나 액상 탄소계 물질로서 제한 없이 사용할 수 있다. 그 비제한적인 예시로서, 끓는점이 60 내지 400℃인 극성 또는 비극성 유기용매를 사용할 수 있다. 이와 같은 유기용매로서는 알코올계 유기용매, 에테르계 유기용매, 케톤계 유기용매, 에스테르계 유기용매, 유기산 유기용매 등을 사용할 수 있다. 그래핀 성장용 금속 촉매와의 흡착이 용이하고, 반응성이 좋으며, 환원력이 우수하다는 측면에서 알코올계 및 에테르계 유기용매를 사용할 수 있다. 상기 액상 탄소계 물질을 사용하는 경우는, 예비 열처리 과정에 의해 침탄 과정을 진행할 수 있으며, 이와 같은 예비 열처리 과정에 의해 액상 탄소계 물질은 그래



핀 성장용 금속 촉매에 의해 열분해될 수 있다. 이와 같은 열분해를 위한 상기 예비 열처리 과정은 액상 탄소계 물질과 촉매의 충분한 혼합이 이루어질 수 있도록 교반하에 수행할 수 있으며, 100 내지 400℃의 온도에서 10분 내지 24 시간 동안 수행할 수 있다.

- [0086] 이상의 예시적인 방법 외에도 본원의 예시적인 구현예들에서는 그래핀 성장용 금속 촉매를 포함하는 그래핀 성장 지지체 상에서 그래핀 시트를 형성한 후 냉각하는 모든 방법을 이용할 수 있으며, 특정한 방법에 제한되지 않는다.
- [0087] 제조된 그래핀 시트는 복수 개의 탄소 원자들이 서로 공유결합(통상  $sp^2$  결합)으로 연결되어 폴리시클릭 방향족 분자를 형성하는 그래핀이 시트 형태를 형성한 것으로서, 해당 그래핀 시트에 국부적으로 접힌 주름이 발생할 것일 수 있다. 상기 그래핀 시트에서는 공유결합으로 연결된 탄소원자들이 기본 반복단위로서 6원환을 형성한다. 그러나, 상기 그래핀 시트가 5원환 및/또는 7원환을 더 포함하는 것도 가능하다. 상기 주름이 형성된 그래핀 시트의 구조는 그래핀 내에 포함될 수 있는 5원환 및/또는 7원환의 함량에 따라 달라질 수 있다. 일반적으로 상기 그래핀 시트의 측면 말단부는 수소원자로 포화된다.
- [0088] 예시적으로, 주름이 형성된 그래핀 시트는 횡방향 및 종방향 길이가 1 mm 이상 1,000 m 에 이르는 대면적의 그래핀 시트일 수 있다. 또한, 결합이 거의 없는 균질한 구조를 가지는 그래핀 시트일 수 있다. 이러한 그래핀 시트에서 주름의 폭과 넓이는 냉각 정도에 따라서 달라진다.
- [0089] 상기 제조된 그래핀 시트의 후면에 접하여 있는 그래핀 성장용 금속 촉매 막과 같은 그래핀 시트의 성장 지지체는 제거하거나 제거하지 않고 사용할 수 있다. 예컨대, 그래핀 시트를 기관이나 소자 또는 후술하는 바와 같은 판상 탄소계 상에 적용시 상기 지지체가 제거된 그래핀 시트를 기관 또는 소자에 전사하거나 필요하다면 상기 지지체를 제거하지 않고 바로 전사할 수 있다. 상기 지지체를 제거하는 방법으로서 산 용액이나 염 용액, 유기 산화용제 등을 이용한 습식 또는 건식 에칭 방법 등을 사용할 수 있다.
- [0090] 도 8a는 본원의 예시적 구현예에서 그래핀 시트에 형성된 개별 주름을 나타내는 개략도이고, 도 8b는 본원의 예시적 구현예에서 그래핀 시트에 형성된 주름을 전체적으로 보여주는 평면 개략도이다.
- [0091] 도 8a를 참조하면, 그래핀 시트에 주름이 형성되어 있다. 도 8b를 참조하면, 상기 주름이 그래핀 시트에서 불규칙하게 형성된 것을 알 수 있다. 앞서 설명한 바와 같이, 상기 주름은 그래핀 성장 지지체와 그래핀 시트 간의 열팽창률 차이에 기인하여 형성되는 것이다.
- [0092] 상기 주름은 그래핀 시트에 변형 수용성을 부여할 수 있다. 그래핀 시트가 완전히 평평한 상황에서 그래핀 시트에 구부림, 폼, 연장, 압축, 비틀, 휨, 구김 등과 같은 각종 변형을 유발하는 힘이 외부로부터 가해지는 경우 그래핀 시트에는 균열(crack)이나 파손(fracture)과 같은 기계적 손상이 발생할 수 있다. 이러한 기계적 손상은 전기적 저항값의 증가 등 전기적 특성의 손상으로 이어질 수 있다. 그래핀 시트의 형성시 그래핀 시트에 주름을 형성하는 경우, 외부로부터의 힘이 해당 그래핀 시트에 가해지더라도 해당 주름이 접히거나 퍼지는 등으로 대응할 수 있다. 이러한 대응 방식은 구부림, 폼, 연장, 압축, 비틀, 휨, 구김, 말기 등과 같은 그래핀 시트의 변형으로 인한 물성의 변화 가능성을 방지 또는 억제할 수 있다. 외부의 힘에 대한 주름의 국부적 대응은 시트 전체가 외부로부터의 힘에 대응하는 것과 대비된다. 상기 주름의 존재에 의하여 균열이나 파손과 같은 기계적 손상의 유발을 방지 또는 억제하기가 용이할 수 있고, 그래핀 시트의 전기적 특성의 변화를 방지 또는 억제하기가 용이할 수 있다.
- [0093] 상기 주름이 형성된 그래핀 시트는 예컨대 0% 초과 5 % 이하의 변형(예컨대, 5%의 연신 변형)을 수용하도록 해 줄 수 있다.
- [0094] 도 8c는 본원의 예시적 구현예에서 그래핀 시트에 형성된 개별 주름의 단면(AA' 단면)을 보여주는 개략도이다. 도 8c를 참조하면, 주름은 높이(h) 및 폭(w)을 가진다. 상기 높이(h)는 50 nm 내지 300 nm 이며, 폭(w)은 10 nm 내지 200 nm 일 수 있다. 주름은 냉각 속도 및/또는 그래핀의 두께에 따라서 상기 주름의 높이(h) 및 폭(w)은 상기 범위 내에서 달라질 수 있다. 참고로, 상기 주름의 높이(h) 및 폭(w)은 후술하는 바와 같은 추가 수용성을 부여하는 파도 형상이나 버클 형상과 같은 상승 및 하강 프로파일에 있어서의 높이 및 폭과 대비할 때 대략 10 내지 30 배 정도의 차이를 가질 수 있다. 이러한 차이는 탄소계에 미리 가해진 변형이나 그래핀의 두께 등에 따라서 달라질 수 있다.
- [0095] 상기 주름이나 파도 형상, 버클 형상에서의 높이 및 폭의 측정은 수 마이크로미터의 수준에서는 AFM(Atomic Force Microscopy)을 사용할 수 있으며 그 보다 큰 경우에는 옵티컬 프로파일러(optical profiler)를 사용할

수 있다.

- [0096] 본원의 예시적인 구현예들에서 그래핀 성장용 금속 촉매를 포함하는 그래핀 성장 지지체 상에서 그래핀 시트를 형성한 후 냉각 시, 냉각 속도를 조절함으로써 상기 주름의 형성 비율, 주름의 형상 불규칙성, 주름의 높이, 주름의 폭 등을 조절할 수 있다.
- [0097] 그래핀 성장 지지체와 그래핀 간의 열팽창율의 차이가 존재하는 경우에, 냉각 속도를 빨리 하면 급한 냉각에 기인하여 주름이 발생하는 비율이 커질 수 있고, 주름의 높이가 커지고 폭은 좁아질 수 있다. 반대로 냉각 속도가 작을수록 주름의 높이는 낮아지고 폭은 넓어질 수 있다.
- [0098] 예시적으로, 그래핀 성용 금속 촉매를 포함하는 그래핀 성장 지지체 상에서 그래핀 시트를 형성하여 냉각 시, 냉각 속도는 분당 30℃ 내지 200℃ 범위에서 조절할 수 있다. 상기 범위 보다 냉각 속도가 빠르면 지지체의 크랙(crack)이 발생할 우려가 있다. 또한, 상기 냉각 속도 범위 보다 속도가 느리면 주름 발생이 되지 않을 수 있다. 상기 냉각 속도 범위에서 주름은 높이와 폭은 앞서 설명한 바와 같이 각각 50 nm 내지 300 nm, 10 nm 내지 200 nm 가 될 수 있다.
- [0099] 본원의 예시적인 구현 예들에서 그래핀 성장용 금속 촉매를 포함하는 그래핀 성장 지지체 상에서 그래핀 시트를 형성하는 경우 그래핀 시트의 두께를 조절함으로써, 그래핀 시트의 주름 형성 비율, 주름의 형상 불규칙성, 주름의 높이, 주름의 폭 등을 조절할 수 있다.
- [0100] 그래핀 시트는 래핀의 단일층으로 이루어질 수도 있고 또는 이들이 여러 개 적층 됨으로써 복수 층(최대 300 층)을 형성하는 것이 가능한데, 그 두께에 따라 주름의 형성 비율, 주름 형상의 불규칙성, 주름의 높이나 폭을 조절할 수 있는 것이다.
- [0101] 예시적으로, 그래핀 시트의 두께는 1 내지 50 층 범위에서 조절할 수 있다. 상기 범위 보다 많은 층의 그래핀 이 형성되면 그래핀 자체의 물성이 아니라 그래파이트의 물성이 나올 수 있다. 또한 그래핀 층의 두께가 두꺼워 주름 생성이 어려워 질 수 있다. 상기 두께 범위에서 주름은 높이와 폭은 앞서 설명한 바와 같이 각각 50 nm 내지 300 nm, 10 nm 내지 200 nm 가 될 수 있다.
- [0102] 이하 상기 제조된 변형 수용성 그래핀 시트에 추가적으로 변형 수용성을 부여하는 방법을 설명한다.
- [0103] 상기 주름은 그래핀 시트에 변형 수용성을 부여한 것이다. 그런데, 이와 같은 주름에 더하여 상기 주름 보다 높이 및 폭의 정도가 큰 상승 및 하강을 반복하는 프로파일을 시트에 부여함으로써 상기 주름에 의하여 부여된 변형 수용성 외에 추가로 변형 수용성을 부여할 수 있다.
- [0104] 이와 같이 추가로 변형 수용성을 부여하는 방법으로서 예를 들어 연신된 판상의 탄성체를 이용할 수 있다.
- [0105] 즉, 앞서 설명한 바와 같이 1차적으로 주름을 통하여 변형 수용성을 가지게 된 그래핀 시트를 연신된 판상 탄성체와 접촉시킨 후 상기 탄성체를 연신 상태에서부터 다시 수축시킴으로써 그 수축에 대응하여 해당 주름을 가지는 그래핀 시트가 이번에는 그 주름을 가진 채 상기 주름 보다 큰 높이와 폭을 가지는 상승 및 하강 프로파일을 반복하도록 할 수 있다.
- [0106] 여기서, 상기 판상 탄성체는 예를 들어 1축 방향으로 연신 시킨 것을 사용할 수도 있고, 2축 방향으로 연신 시킨 것을 사용할 수도 있다. 1축 방향으로 연신된 판상 탄성체를 사용하는 경우에는 1축 방향으로 상승과 하강을 반복하는 프로파일을 가진 그래핀 시트를 얻을 수 있을 것이고, 2축 방향으로 연신된 판상 탄성체를 사용하는 경우에는 2축 방향으로 상승과 하강을 반복하는 프로파일을 가진 그래핀 시트를 얻을 수 있을 것이다. 또한, 상기 판상 탄성체로 3개 이상의 축들의 방향으로 연신시킨 것을 사용할 수도 있다. 예를 들어, 4개의 축의 방향으로 연신시킨 판상 탄성체를 이용할 수 있다. 또한, 예를 들어, 판상 탄성체의 모든 방향, 즉, 방사상의 모든 방향으로 연신시킨 판상 탄성체를 사용할 수도 있다. 그 경우에는 판상 탄성체에 접촉된 그래핀 시트는 등방성 팽창을 하게 되며, 등방성 팽창에 의해 그래핀 시트에 주름이 형성되게 되는데, 그 때의 주름의 패턴 형상은 가시 형상(herringbone shape)(도 15 참조)이 될 수 있다.
- [0107] 상기 탄성체의 비제한적인 예시로서, 예를 들어, 폴리디메틸실록산(PDMS)과 같은 실리콘계 또는 에틸렌 사슬을 가지는 고분자 탄성체를 사용할 수 있다.
- [0108] 상기 연신된 판상 탄성체를 이용하여 수축시킬 1차적으로 주름이 형성된 변형 수용성 그래핀 시트는 시트 상 그대로 이용할 수도 있고 리본 형태로 재단하여 이용할 수도 있다.
- [0109] 이에 따라, 상기 변형 수용성이 증가된 그래핀 시트는 1축 방향 또는 2축 방향으로 상승 및 하강을 반복하는 리

본 형태이거나, 또는 1축 방향 또는 2축 방향으로 상승 및 하강을 반복하는 시트 형태를 가질 수 있다.

- [0110] 도 9는 본원의 예시적인 구현예들에서 추가 변형 수용성을 부여하는 방법의 두 가지 예를 나타내는 개략도이다.
- [0111] 도 9a를 참조하면, 1차적으로 주름이 형성됨으로써 변형 수용성이 부여된 그래핀 시트가 기재(100) 상에서 리본 형상을 가지도록 놓여 있다. 참고로, 상기 기재(100)는 그래핀의 성장 지지체일 수도 있고 상기 그래핀 시트가 전사된 상기 성장 지지체와 다른 기판일 수도 있다. 도 9b의 경우도 같다.
- [0112] 상기 리본 형상의 그래핀 시트(51)를 1축으로 연신된(L+ΔL) 판상 탄성체(81) 상에 접촉시키고 전사한 후, 해당 탄성체를 다시 수축(L) 시키면 수축된 리본 형상의 그래핀 시트(51)도 함께 수축되면서, 수축된 탄성체(83)와 접촉하여 있는 리본 형상의 수축된 그래핀 시트(52)에 1축 방향에서 상승과 하강을 반복하는 프로파일이 나타날 수 있다. 상기 상승과 하강의 반복은 주기적인 것일 수도 있고 비주기적인 것일 수도 있다. 여기서, 상기 탄성체의 수축은 반드시 원상태로의 수축일 필요는 없으며, 연신 상태와 원상태 사이의 임의의 중간 상태로 수축시키는 것도 물론 가능하다.
- [0113] 도 9b를 참조하면, 1차적으로 주름이 형성됨으로써 시트 형상의 변형 수용성이 부여된 그래핀 시트(53)가 기재(100)상에 놓여 있다.
- [0114] 상기 시트 형상의 변형 수용성이 부여된 그래핀 시트(53)를 2축으로 연신된[(L+ΔL) x (L+ΔL)] 판상 탄성체(82) 상에 접촉시키고 전사한 후, 해당 탄성체를 다시 수축(LxL)시키면 상기 시트 형상의 그래핀 시트(53)도 함께 수축되면서, 수축된 탄성체(83)와 접촉하여 있는 수축된 시트 형상의 그래핀 시트(54)에도 2축 방향에서 상승과 하강을 반복하는 프로파일이 나타날 수 있다. 상기 상승과 하강의 반복은 주기적인 것일 수도 있고 비주기적인 것일 수도 있다. 여기서, 상기 탄성체의 수축 역시 반드시 원상태로의 수축일 필요는 없으며, 연신 상태와 원상태 사이의 임의의 중간 상태로 수축시키는 것도 물론 가능하다.
- [0115] 탄성체의 연신 후 수축에 의하여 부여된 상승과 하강을 반복하는 프로파일은 1차적으로 주름이 형성됨으로써 변형 수용성이 부여된 그래핀 시트에 추가적인 변형 수용성을 부여할 수 있다.
- [0116] 즉, 주름과 함께 그래핀 시트에 상승 및 하강을 반복하는 프로파일을 부여하는 경우, 외부로부터의 힘이 해당 그래핀 시트에 가해지면 해당 주름이 접히거나 펴지는 등으로 대응할 뿐만 아니라, 상기 상승과 하강 프로파일도 외부로부터의 힘에 대응하여 펴지거나 접히는 등으로 대응할 수 있다. 이에 따라, 균열이나 파손과 같은 기계적 손상의 유발을 방지 또는 억제하는 능력이 커질 수 있고, 그 결과 그래핀 시트의 전기적 특성의 변화를 방지 또는 억제하는 능력이 커질 수 있다. 즉, 위와 같은 상승 또는 하강을 반복하는 프로파일의 형성은 그래핀 시트에 변형 수용성을 추가로 부여하는 것이라고 할 수 있다.
- [0117] 상기와 같이 주름을 가지면서 상승 및 하강을 반복하는 프로파일이 부여된 그래핀 시트는 0% 초과 30% 이하의 변형(예컨대, 0% 초과 30% 이하의 연신 변형)을 수용하도록 해 줄 수 있다. 나아가, 상기 그래핀 시트는 5% 변형을 넘어 10% 내지 30%의 변형(예컨대, 10% 내지 30%의 연신 변형)을 수용하도록 해 줄 수 있다. 이러한 변형 수용성은 1차적으로 주름만을 형성하여 변형 수용성을 약 5% 이하 범위로 부여한 것과 대비하여 추가로 변형 수용성이 부여된 결과라고 할 수 있다.
- [0118] 이상과 같이 그래핀 시트에 변형 수용성을 부여하기 위해, 연신된 판상의 탄성체를 이용하여 열팽창계수의 차이로 그래핀 시트에 주름을 형성하는 방법을 설명하였지만, 본원은 이에 한정하는 것은 아니다. 즉, 본원에 따르면, 판상의 탄성체를 이용하지 않고 주름을 형성할 수 있다. 예를 들면, 그래핀을 전사시킬 기판에 힘을 가하여 연신된 상태에서 그래핀 시트를 전사시킨 후, 가한 힘을 제거하여 그래핀 시트에 주름을 형성시킴으로써 그래핀 시트에 변형 수용성을 부여할 수 있다. 즉, 그래핀이 전사될 기판의 적어도 일부를 잡아 당겨 연신하고, 그 기판에 그래핀을 전사함으로써 그래핀 시트에 주름을 형성시킬 수 있는데, 그렇게 형성된 주름은 그래핀 시트에 변형 수용성을 부여하게 된다.
- [0119] 한 예로, 그래핀 시트의 모든 방향 즉, 방사상의 모든 방향으로 그래핀 시트가 부착될 기판에 직접 힘을 가함으로써, 그래핀 시트를 연신시킬 수 있다. 구체적으로 그래핀 시트가 부착될 기판의 가장자리를 고정된 후, 그 기판의 중앙을 힘을 가하여 잡아 당기게 되면 기판을 연신시킬 수 있게 되는데, 그 경우에 기판은 등방성 팽창을 하게 된다. 그러한 기판의 등방성 팽창이 이루어진 상태에서 그래핀을 전사하고 기판에 가해진 힘을 제거하면, 그래핀 시트에 주름이 형성되게 된다. 그 때의 주름의 패턴 형상은 가시 형상(herringbone shape)(도 15 참조)이 될 수 있다.
- [0120] 도 10은 본원의 예시적인 구현예에서 상승과 하강을 반복하는 프로파일을 가지는 그래핀 시트의 두 가지 양상을

나타내는 개략도이다.

- [0121] 도 10을 참조하면, 탄성체(80) 상에서 그래핀 시트는 탄성체(80)와 함께 상승 및 하강을 반복하는 프로파일 즉, 파도 형상(wavy)을 가지거나(도 10a의 W), 탄성체(80)와 변곡점 부분에서만 접하면서 상승 및 하강을 반복하는 프로파일 즉, 버클 형상(buckle)(도 10b의 B)을 가진다.
- [0122] 이러한 상승 및 하강을 반복하는 프로파일은 외부로부터의 힘에 대응하여 좁혀지거나 혹은 극단적으로 완전히 퍼지는 등으로 대응함으로써 그래핀 시트에 주름과 별도로 변형 수용성을 추가로 부여할 수 있다. 이에 따라 그래핀 시트는 전기적 물성이나 기계적 물성 등의 변화를 방지 또는 감소시킬 수 있다. 참고로, 상기 버클 형상은 파도 형상의 경우와 대비하여 더 많은 변형 수용성을 부여할 수 있다. 상기 버클 형상은 상기 파도 형상 이상의 변형(예컨대 탄성체의 연신율을 더 크게 한 후 수축시킴)을 부여한 결과로 나타날 수 있다. 예를 들어, 변형이 10% 미만인 경우에는 주로 파도 상이 나타나기 시작할 수 있으며, 10%를 넘는 경우 주로 버클 형상이 나타나기 시작할 수 있다. 변형이 10% 근방인 경우에는 파도 형상 및 버클 형상이 같이 나타날 수 있다. 한편, 상기 10%를 넘는 높은 정도의 변형이 있는 경우 외에도, 탄성체 기관과의 접착력이 약할 경우에는 버클 형상이 나타날 수 있다.
- [0123] 여기서, 개별 파도나 버클은 높이 및 폭을 가진다. 상기 높이는 1  $\mu\text{m}$  내지 10  $\mu\text{m}$  이며, 폭은 1  $\mu\text{m}$  내지 30  $\mu\text{m}$  일 수 있다. 이러한 파도나 버클의 높이 및 폭은 앞서 주름의 높이인 50  $\mu\text{m}$  내지 300  $\mu\text{m}$ , 주름의 폭인 10  $\mu\text{m}$  내지 200  $\mu\text{m}$  와 대비된다. 상기 파도나 버클의 높이 및/또는 폭은 주름의 높이 및/또는 폭과 대비하여 대략 10 내지 30 배 정도의 차이를 가질 수 있다.
- [0124] 본원의 예시적인 구현예들에서는 유연한 탄성체를 기관으로 하여 이에 변형 수용성이 부여된 그래핀 시트를 접착시켜 변형 수용성 물질로서 사용할 수 있다. 여기서, 상기 변형 수용성이 부여된 그래핀 시트는 주름을 통하여 1차적으로 변형 수용성이 부여된 것이거나, 여기에 더하여 상기 상승 및 하강을 반복하는 프로파일을 통하여 추가적으로 변형 수용성이 부여된 예컨대 파도 상이나 버클 상을 가지는 그래핀 시트일 수 있다.
- [0125] 이와 같이 제조된 변형 수용성 그래핀 시트 또는 변형 수용성 물질은 각종 변형에 대응하여 전기적 성질이나 기계적 성질의 변화를 방지 또는 억제할 수 있다. 또한 그래핀은 투명성이 높으므로 유연성 등이 요구되는 각종 전기 전자 소자의 전극 물질로 활용될 수 있다.
- [0126] 예컨대, 압축 또는 연신 가능성(stretchable), 굽히거나 펴 가능성(bendable), 유연성(flexible) 등의 변형 가능성이 요구되는 차세대 전계 효과 트랜지스터나 다이오드 등의 각종 전자 전기 소자의 전극 물질이나 디스플레이의 픽셀, 바이오 테이프, 미래의 수술 장갑, 다관절 로봇의 표면 감지 센서, 반구형(hemispherical) 광전자소자와 같은 고기능 센서 등과 같은 다양한 소자에 활용됨으로써 외부의 변형에 의하더라도 저항 변화가 없거나 감소시키도록 하여 해당 소자의 성능을 유지시켜 줄 수 있다.
- [0127] 또한, 이와 같이 제조된 변형 수용성 그래핀 시트 또는 변형 수용성 물질은, 일 방향, 양 방향, 또는 모든 방향으로 압축 또는 연신시켜 적용될 수 있는데, 그 경우 도체-반도체 특성을 조절할 수 있게 된다. 두 방향 이상의 방향으로 압축된 그래핀은 접거나 휠 때에 저항이 거의 변하지 않으므로, 접힘, 당김 등의 기계적 변형이 필요한 유연성전자소자의 전극 소재로 활용될 수 있다.
- [0128] 또한, 이와 같이 제조된 변형 수용성 그래핀 시트 또는 변형 수용성 물질은, 신축 정도에 따른 저항을 조절할 수 있는데, 그러한 특성은 전자소자나 센서 등에 이용될 수 있다.
- [0129] 이하, 비제한적이고 예시적인 실시예를 통하여 예시적인 구현예 중 하나를 더욱 상세히 설명한다.

**실시예 1**

- [0130] 전자-빔 증착기를 이용하여 SiO<sub>2</sub>/Si 기관 상에 두께 300 nm 이하의 니켈 박막을 증착하였고, 그리고 나서 상기 샘플을 석영관(quartz tube) 내에서 아르곤 공기 하에 1,000℃까지 가열하였다. 반응 가스 혼합물(CH<sub>4</sub> : H<sub>2</sub> : Ar = 50 : 65 : 200 표준입방센치미터/분)을 흘려준 후, 아르곤을 흘려주는 것을 이용하여 ~10℃s<sup>-1</sup>의 속도로 빠르게 상기 샘플을 상온(~25℃)까지 냉각하였다. 이러한 빠른 냉각 속도가 다중층 그래핀의 형성을 억제하고, 후공정에서 상기 기관으로부터 그래핀 층을 효율적으로 분리하는데 중요하다는 것을 알아냈다.

- [0131] 상기 니켈 박막 상에 형성된 그래핀 필름(시트)의 주사전자현미경(SEM; Jeol, JSM6490) 이미지는 다른 수의 그래핀 층을 가진 영역 사이에서 명백한 대조를 보여준다(도 4a). 투과 전자 현미경(TEM; Jeol, JEM3010) 이미지(도 3b)는 상기 필름이 대부분 그래핀의 극소수 층 이하로 구성된다는 것을 보여준다. 300-nm 두께 SiO<sub>2</sub> 층을 가진 실리콘 기판으로 상기 필름의 전사 후, 광학 공초점 주사 라만 현미경(CRM 200, Witech) 이미지(도 4c 및 4d)는 동일 영역에 대하여 측정하였다. 도 4d에 있는 가장 밝은 영역은 단분자층에 해당되고, 가장 어두운 영역은 그래핀의 10개 층 이상으로 구성된다. 이중층 구조는 300-nm 두께 니켈층 상에서 7분 동안 성장된 상기 샘플에 대해 TEM 및 라만 이미지에서 우세한 것으로 보인다. 이에 따라, 다양한 응용을 위한 그래핀의 성장을 제어할 수 있으며, 상기 그래핀 층의 평균 개수, 도메인(domain) 크기 및 기판의 적용범위는 상기 성장 과정 동안 상기 니켈 두께 및 성장 시간을 변화함으로써 제어될 수 있다는 것을 알았다(도 3).
- [0132] 원자간력현미경(AFM; Nanoscopes IIIa 및 E, Digital Instruments) 이미지는 니켈 및 그래핀의 열 팽창 계수(thermal expansion coefficients) 차이에 의해 초래된 주름(ripple) 구조를 보여준다(도 4c의 inset 부분). 후에 논의할 것처럼, 이러한 주름은 상기 그래핀 필름을 기계적인 신장(stretching)에 대하여 더 안정적이게 하고, 상기 필름을 더 연신가능하게 할 수 있다. 다층 그래핀 샘플은 대면적 필름 구조를 지원하기 위한 기계적 힘의 관점에서 바람직하고, 반면에 얇은 그래핀 필름은 더 높은 광 투명성을 가지고 있다. 상기의 더 짧은 성장 시간을 가진 니켈층이 마이크로 전자 장치를 위한 우세한 단층 및 2층 그래핀 필름을 제공하였다(도 3c).
- [0133] 니켈 박막 에칭 및 이에 따라 분리된 그래핀 필름을 다른 기판으로 전사하는 것은 디바이스 응용에 중요하다. 보통, 니켈은 HNO<sub>3</sub>과 같은 강산에 의해 식각될 수 있으나, 이러한 산은 종종 수소 방울을 생성하고 상기 그래핀을 손상시킨다. 본 실시예에서는, 상기 니켈 박막을 제거하기 위하여 산화 에천트로서 염화철(III)(FeCl<sub>3</sub>) 수용액(1 M)을 사용하였다. 이러한 에칭 식각 반응의 알짜 이온 방정식(net ionic equation)은 다음과 같이 나타낼 수 있다:
- [0134] 
$$2\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{Ni}(\text{s}) \rightarrow 2\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + \text{Ni}^{2+}(\text{aq}).$$
- [0135] 이러한 산화 환원 과정은 천천히 기체 생성물 또는 침전물을 형성하지 않고 온화한 pH 범위에서 효과적으로 상기 니켈 박막을 서서히 에칭하였다. 수 분 후에, 상기 기판으로부터 분리된 그래핀 필름은 상기 용액의 표면 위로 부유되었고(도 5a 및 5b), 이러한 부유된 상기 그래핀 필름은 다른 목적 기판 위로 전사될 수 있다. 버퍼 산화물 에천트(buffered oxide etchant, BOE) 또는 불화 수소 용액의 사용하는 경우 이산화 실리콘 층을 제거하여 상기 패터화된 그래핀과 상기 니켈 박막이 같이 상기 용액 표면 위에 부유하였다. 상기 부유된 패터화된 그래핀/니켈 박막을 BOE 또는 불화 수소 용액과의 추가적 반응으로 남아있는 상기 니켈 박막을 완전히 제거하였다(도 2c). 이후, 상기 니켈 박막이 제거된 상기 부유된 그래핀 필름을 목적 기판으로 전사하였다.
- [0136] 한편, 폴리디메틸실록산(polydimethylsiloxane, PDMS) 종류와 같은 연질 기판을 이용하여 상기 그래핀 필름을 건식-전사하였다. 상기 니켈 박막 상에 화학기상증착법에 의해 성장된 그래핀 필름에 상기 PDMS 스탬프를 접촉시켰다(도 5d). 상기 니켈 박막은 위에서 언급한 바와 같이 FeCl<sub>3</sub>를 이용하여 식각되어 상기 PDMS 기판 위에 부착된 그래핀 필름을 남겼다(도 5e 참조). 미리 패터화된 니켈 박막을 이용하여(도 5c), 다양한 크기와 형상의 상기 그래핀 필름을 임의의 기판으로 전사하였다. 상기 건식-전사 과정은 추가 리소그래피(lithography) 공정 없이 대면적의 그래핀 전극 및 디바이스를 제조함에 있어서 매우 유용할 것이다(도 5f 내지 도 5h). 상기 전사된 그래핀 필름의 소수의 층은 60° 또는 120°의 각도를 가진 선형 균열 패턴을 보여주며, 이는 큰 결정성 도메인(crystalline domains)을 가진 특정 결정 에지(crystallographic edge)를 나타낸다(도 3b). 또한, 상기 니켈 박막 상의 그래핀 필름에 대하여 측정한 라만 스펙트럼은 강하게 억제된 결함(defect)-관련 D-밴드 피크를 보여주는데, 상기 D 피크는 상기 전사 과정 후에 단지 조금 증가하며(도 4c), 이는 상기 결과로 수득된 그래핀 필름의 전체적 좋은 품질을 보여준다. 상기 기판 제어를 이용한 상기 전사 과정의 추가 최적화는 99%에 근접하는 전사 수득률을 가능하게 한다.
- [0137] 거시적 수송 전극(transport electrode) 응용을 위하여,  $1 \times 1 \text{ cm}^2$  그래핀 필름의 광학적, 전기적 성질을 각각 자외선-가시선 분광법(ultraviolet-visible spectrometer) 및 4-탐침 Van der Pauw 방법(four-probe Van der Pauw methods)에 의해 측정하였다(도 6a 및 6b). 상기 부유된 그래핀 필름을 석영판으로 전사한 후 자외선-가시선 분광법(UV-3600, Shimadzu)을 사용하여 투과율을 측정하였다(도 6a). 상기 가시 광선 범위에서, 300-nm 두께 니켈 박막 상에서 7분 동안 성장된 상기 그래핀 필름의 투과율은 이전에 연구되었던 제조된 필름에 대해 발

견된 것과 유사한 값인 ~80% 이다. 개별 그래핀 층의 투과율이 ~2.3% 이기 때문에, 이러한 투과도 값은 그래핀 층의 평균 수가 6 내지 10 인 것을 나타낸다. 상기 투과율은 상기 성장 시간과 니켈 두께를 더 감소시켜 더 얇은 그래핀 필름을 생성함으로써 ~93%까지 상승될 수 있다(도 3). 자외선/오존 에칭(자외선/오존 cleaner, 60 W, BioForce) 또한 상기 투과율을 제어함에 있어 유용하다(도 6a, 상부 inset). 인듐 전극(Indium electrodes)이 접촉 저항을 최소화 하기 위해 상기 스캐어의 각 모서리 위에 증착되었다(도 6a, 하부 inset). 최소 시트 저항은 스캐어당 ~280 Ω이며, 그것은 제조된 필름 위에서 측정된 가장 낮은 시트 저항보다 ~30 배 더 작은 것 이다. 상기 시트 저항의 값은 자외선/오존 처리 시간과 함께 증가하고, 그래핀 층의 감소 수와 일치한다(도 6a).

[0138] 마이크로전자 응용을 위하여, 상기 그래핀 필름의 이동도(mobility)는 중요하다. 단일-도메인 그래핀 샘플의 본질적 이동성(intrinsic mobility)을 측정하기 위해, PDMS 스탬프로부터의 상기 그래핀 샘플을 300-nm 깊이로 열적 성장된 산화층을 가지는 열화된 도핑된 실리콘 웨이퍼로 전사시켰다. 단층 그래핀 샘플은 광학적 콘트라스트(contrast)로부터 쉽게 기판에 위치되었고, 라만 분광법으로 확인하였다. 전자-빔 리소그래피는 멀티-단자 장치를 만드는데 사용되었다(도 6b, 하부 inset). 두드러지게, 상기 멀티-단자 전기적 측정은 전자 이동도가  $\sim 5 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-2}$ 의 캐리어(carrier) 밀도에서  $\sim 3,750 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 이라는 것을 보여주었다(도 6b). 8.8 T의 높은 자기장에 대해, 단층 그래핀에 대응되는 반-정수 양자 홀 효과가 관찰되었으며(도 6b), 이는 상기 CVD-성장 그래핀의 품질이 우수하다는 것을 나타낸다.

### 실시예 2

[0139] 5 cm x 5 cm 의 크기를 갖는 실리콘 기판 위에 SiO<sub>2</sub> 300 nm 두께, Ni 10 nm 내지 600 nm 두께로 순차적으로 코팅시켜서 그래핀 성장 지지체를 형성하였다.

[0140] 이 지지체를 석영 튜브관의 로에 장입하였다. 먼저 Ni 표면의 산화막을 제거하고 Ni 촉매의 결정크기(grain size)를 키우기 위하여 900°C 내지 1100°C에서 H<sub>2</sub>/Ar=100/200 sccm 으로 1 시간 흘려 주었다. 그 다음 동일한 온도를 유지하면서 CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>/Ar=50/65/200 sccm 으로 30초 내지 20분간 흘려주어 그래핀 성장 지지체 상에서 그래핀 시트를 10 층 이하의 두께를 가지도록 제조하였다. 도 3을 참조하면 이렇게 촉매층 두께와 반응시간을 조절하여 그래핀의 층수를 조절할 수 있음을 알 수 있다. 반응시간이 짧을수록, 촉매층의 두께가 얇을수록 단층 그래핀의 분포가 증가한다.

[0141] 이후 Ar=200 sccm 으로 흘려주면서 100°C/분의 속도로 냉각하여 주름이 부여된 그래핀 시트를 형성시켰다. 여기서, 상기 그래핀 성장 지지체의 열팽창율은  $1.4 \times 10^{-5}/\text{K}$ 이고, 그래핀의 열팽창율은 0.5 내지  $0.75 \times 10^{-5}/\text{K}$ 이며, 서로 2 내지 3 배정도의 열팽창율 차이를 가진다.

[0142] 상기 얻어진 샘플을 Si/SiO<sub>2</sub>/Ni/그래핀 시트로 표현할 수 있다. 이 Si/SiO<sub>2</sub>/Ni/그래핀 시트 샘플을 FeCl<sub>3</sub> 1M 수용액이 담긴 수조에 담그어 Ni을 에칭시켰다. 물론 여기서 위와 같이 Ni을 바로 에칭하는 대신 SiO<sub>2</sub>를 먼저 에칭한 후 이어서 Ni을 에칭하는 방법을 사용하였다. 참고로, SiO<sub>2</sub> 에칭은 Ni 에칭 보다 상대적으로 에칭 시간이 길다.

[0143] Ni이 에칭되면서 그래핀 시트가 분리되었다. 그래핀 시트는 소수성이기 때문에 FeCl<sub>3</sub> 수용액 위로 떠 올랐다. 상기 그래핀 시트를 별도의 기판에 전사시킨 후 수조 밖으로 꺼내는 방식으로 상기 그래핀 시트를 회수하였다. 회수된 그래핀 시트에는 주름이 형성되는데, 형성된 주름은 높이가 50 nm 내지 70 nm 이고, 폭이 70 nm 내지 100 nm 의 범위를 가지는 것이었다. 참고로, 주름의 높이 및 폭은 AFM(Atomic Force Microscopy)으로 측정하였다. 이하의 실시예들의 경우에도 동일하다.

### 실시예 3

[0144] 냉각 속도를 조절함에 따라 주름 높이와 폭을 조절할 수 있음을 확인하고자, 실시예 2와 동일한 방식으로 제조하되 냉각 속도를 200°C/분로 달리하였다. 그 결과 주름의 높이와 폭이 각각 90 nm 내지 120 nm, 50 nm 내지 70 nm 정로 변화하였다.

**실시예 4**

[0145] 그래핀 시트의 두께를 조절함에 따라 주름 높이와 폭을 조절할 수 있음을 확인하고자, 실시예 2와 동일한 방식으로 제조하되 그래핀 시트의 두께를 20 층으로 달리하였다. 그 결과 주름의 높이와 폭이 각각 30 nm 내지 50 nm, 100 nm 내지 120 nm 정도로 변화였다.

**실시예 5**

[0146] 실시예 2에서 그래핀 시트를 별도의 기판으로 전사하여 수조 밖으로 꺼낸 뒤, 상기 기판 상의 그래핀 시트를 연신된 탄성체 기판인 폴리디메틸실록산(PDMS) 기판에 전사하였다. 상기 탄성체 기판은 원래 4 cm x 4 cm 인데 1축 방향에서 연장하여 4 cm x 5 cm 를 갖도록 연신하였다. 여기서 소수성 표면 특성을 가지는 연신된 탄성체 기판 예컨대 폴리디메틸실록산(PDMS) 기판을 사용하는 경우 FeCl<sub>3</sub> 수용액 표면으로 떠오른 그래핀 시트를 FeCl<sub>3</sub> 수용액 표면으로부터 상기 탄성체 기판 표면으로 바로 전사하는 방식을 사용할 수도 있다.

[0147] 상기 그래핀 시트가 전사된 후 상기 탄성체 기판을 다시 수축시켜 4 cm x 4 cm 로 만들었다. 상기 탄성체 기판을 연신 및 압축할 수 있는 장비를 직접 제작하여 상기 탄성체 기판을 수축시켰다.

[0148] 이에 따라 얻어진 그래핀 시트는 1축 방향으로 탄성체 기판 상에서 상승 및 하강을 반복하는 파도 상 또는 버클 상의 프로파일을 나타내었다. 여기서, 형성된 파도 또는 버클은 높이가 1 μm 내지 10 μm 이며, 폭은 1 μm 내지 30 μm 의 범위를 가지는 것이었다.

**실시예 6**

[0149] 실시예 5와 동일하게 하되 탄성체 기판을 원래 4 cm x 4 cm 에서 각각 1 cm씩 2축 연장하여 5 cm x 5 cm 를 갖도록 연신한 것을 사용하였다. 그래핀 시트가 전사된 후 상기 탄성체 기판을 다시 수축시켜 4 cm x 4 cm 로 만들었다.

[0150] 얻어진 그래핀 시트는 2축 방향으로 탄성체 기판 상에서 상승 및 하강을 반복하는 파도 상 또는 버클 상의 프로파일을 나타내었다. 여기서 형성된 파도 또는 버클도 높이가 1 μm 내지 10 μm 이며, 폭 1 μm 내지 30 μm 의 범위를 가지는 것이었다.

[0151] **[실험]**

[0152] 실시예 2의 그래핀 시트를 탄성체 기판인 폴리디메틸실록산 기판 상에 전사시켰다. 실시예 5 및 6의 경우 그래핀 시트에 탄성체 기판이 접합하여 있으므로 이를 그대로 사용하였다. 이들을 각 실시예에 따른 변형 수용성 물질이라고 명명한다.

[0153] 상기 실시예 2의 변형 수용성 물질에 대하여 직접 제작한 벤딩 장치에 넣어 벤딩에 따른 저항값을 측정하였다. 또한, 상기 실시예 1, 4 및 5에 대하여 직접 제작한 압축 또는 연신 기계 장치에 넣고 연신 시키면서 연신 비율에 따른 저항값을 측정하였다. 참고로, 연신율은 원래 길이에서 늘어난 길이의 비율을 측정하여 정하였으며 저항값 측정은 4-프로브(4-probe) 장치를 이용하여 측정하였다.

[0154] 도 11은 본 실시예 2에 따른 변형 수용성 물질을 1축(y축) 방향으로 벤딩 변형한 경우의 각 축(x, y축)에 따른 저항 변화(Rx, Ry)를 확인한 그래프이다. 해당 그래프의 X축은 해당 변형 수용성 물질을 벤딩하는 경우에 굽어진 부분의 반지름인 벤딩 반지름(mm)을 나타내고 Y축은 저항(kΩ)을 나타낸다.

[0155] 도 11을 참조하면, 벤딩 반지름을 3.5 mm로 한 경우에 저항 차이가 별로 없음을 알 수 있다. 벤딩 반지름이 2.3 mm에서 저항이 조금 증가하였으며 0.8 mm까지 증가하다가 다시 퍼진 경우에 본래 저항으로 돌아왔다.

[0156] 도 12는 본 실시예 2에 따른 변형 수용성 물질을 1축(y축) 방향으로 연신하면서 y축에 따른 저항 변화를 확인한 그래프이다. 해당 그래프의 X축은 연신 변형(stretching) 비율(%)을 나타내며 Y축은 저항(kΩ)을 나타낸다. 도 12를 참조하면, 연신 변형 비율이 5% 까지인 경우 연신 변형으로부터 원래로 회복된 경우에 가역적으로 저항

값을 회복하는 것을 볼 수 있다.

- [0157] 도 13은 본 실시예 5에 따른 변형 수용성 물질을 1축(y축) 방향으로 연신하면서 y축에 따른 저항 변화를 확인한 그래프이다. 해당 그래프의 X축은 연신 변형(stretching) 비율(%)을 나타내며 Y축은 저항(k $\Omega$ )을 나타낸다. 도 13을 참조하면, 연신율이 14%에 이르는 경우에도 저항값 변화가 작은 것을 알 수 있다. 또한 연신율이 21%로 늘어나는 경우 다소 저항값이 상승하였지만 연신으로부터 회복하는 경우 다시 저항값이 원래대로 돌아오는 것을 확인할 수 있었다.
- [0158] 도 14는 본 실시예 6에 따른 변형 수용성 물질을 2축(x축, y축) 연신한 경우의 각 축(x, y축)의 저항 변화(Rx, Ry)를 확인한 그래프이다. 해당 그래프의 X축은 연신 변형(stretching) 비율(%)을 나타내며 Y축은 저항( $\Omega$ )을 나타낸다. 도 14를 참조하면, Rx뿐만 아니라 Ry 모두 연신 변형(stretching) 비율 10%까지는 저항값의 변화가 거의 없으며 10%를 넘는 경우에도 저항값의 변화가 크지 않음을 확인할 수 있다. 또한, 연신 변형 비율이 30%에 이르는 경우에도 저항값의 변화가 그리 크지 않은 것을 알 수 있다.
- [0159] 도 3에서 a는 반응시간 및 촉매 두께에 따른 그래핀 필름의 광학현미경 사진으로서 촉매두께가 얇을수록, 반응시간이 짧을수록 얇은 그래핀이 형성되는 것을 알 수 있다. b는 최적의 조건에서 성장된 그래핀이 전사후에 100  $\mu$ m 이상의 매우 큰 결정(grain) 크기를 보이는 광학현미경 사진이다. c는 서로 다른 반응시간 및 촉매 두께의 조건에서 성장한 그래핀 층수를 비교한 것이다. 촉매가 얇을수록 반응시간이 짧을수록 단층 그래핀의 면적이 넓어지는 것을 볼 수 있다.
- [0160]
- [0161] 전술한 본원의 설명은 예시를 위한 것이며, 본원이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본원의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수 있다.
- [0162] 본원의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본원의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

**부호의 설명**

- [0163] 10: 기관
- 20: 희생층
- 30: 그래핀 성장용 금속 촉매 박막
- 40: 탄소층
- 50: 그래핀 필름(또는 시트)
- 51: 리본 형상의 변형 수용성 그래핀 시트
- 52: 수축된 리본 형상의 변형 수용성 그래핀 시트
- 53: 시트모양의 변형 수용성 그래핀 필름
- 54: 수축된 시트모양의 변형 수용성 그래핀 필름
- 60: 스탬프
- 70: 목적 기관
- 80: 탄성체
- 81: 1축으로 연신된 판상 탄성체
- 82: 2축으로 연신된 판상 탄성체

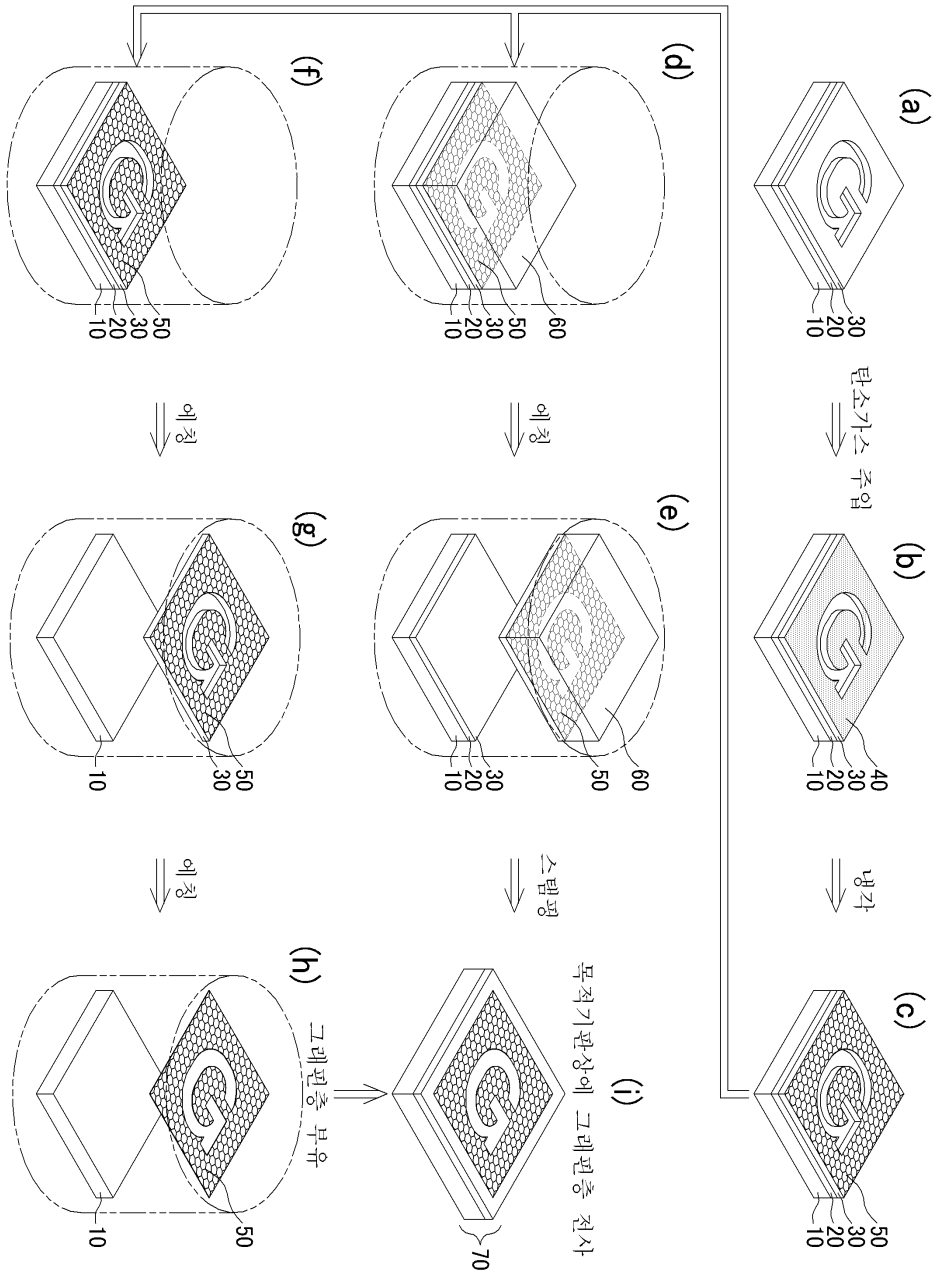


83: 수축된 판상 탄소체

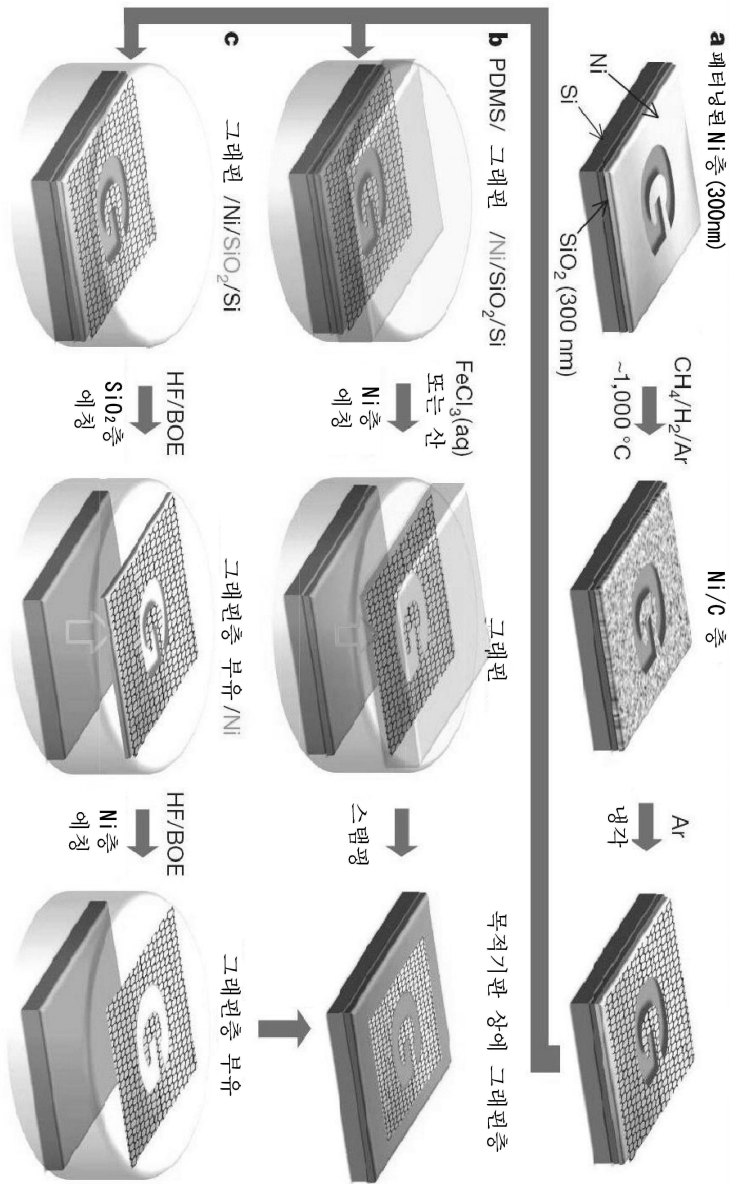
100: 기재

도면

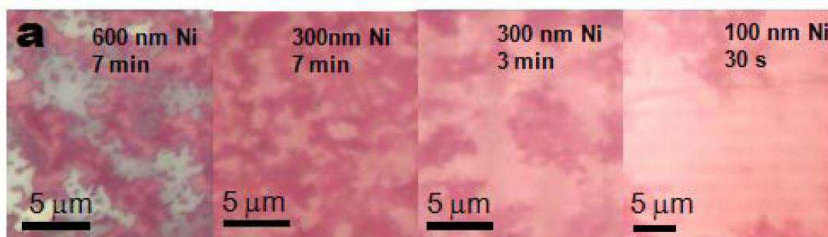
도면1



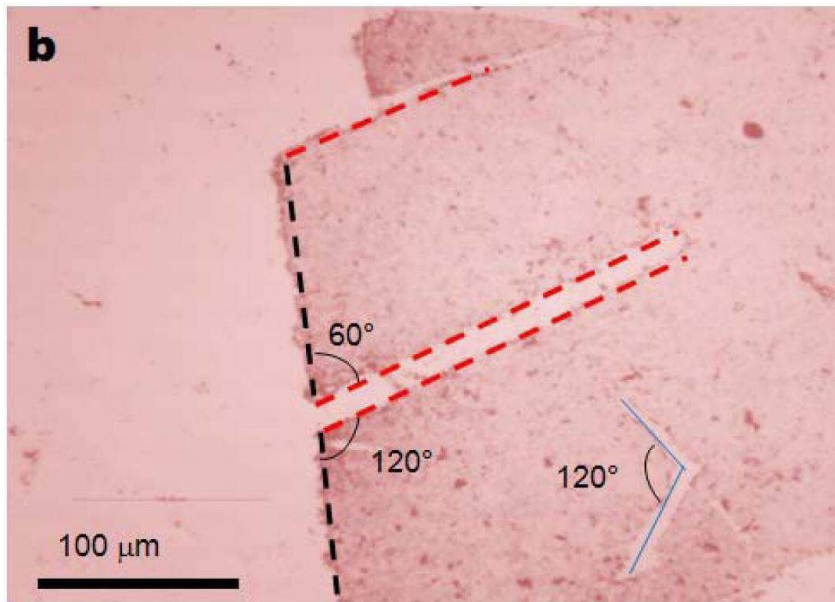
도면2



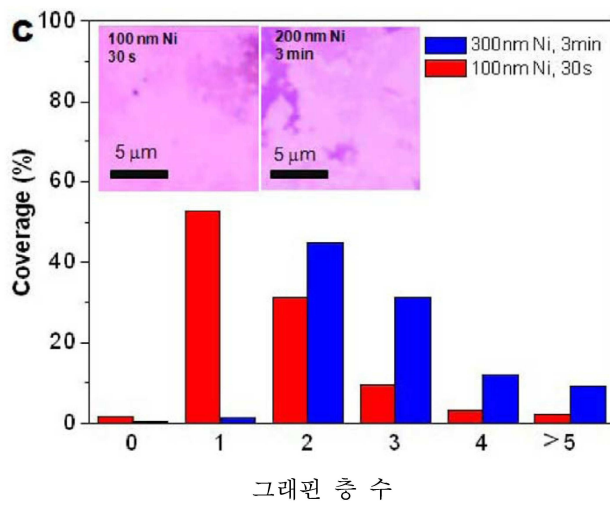
도면3a



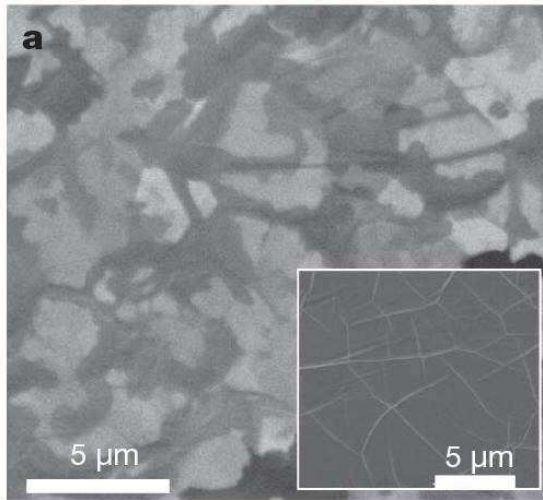
도면3b



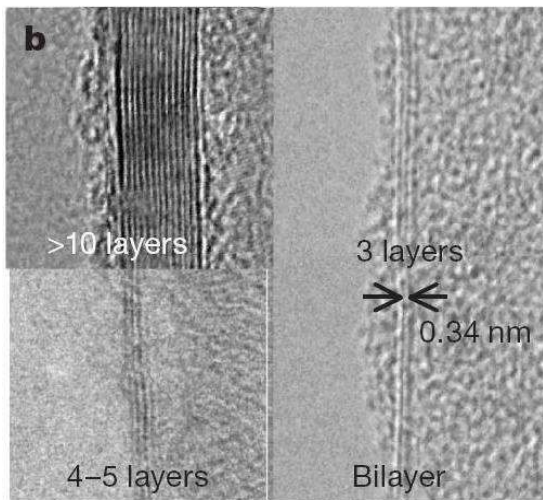
도면3c



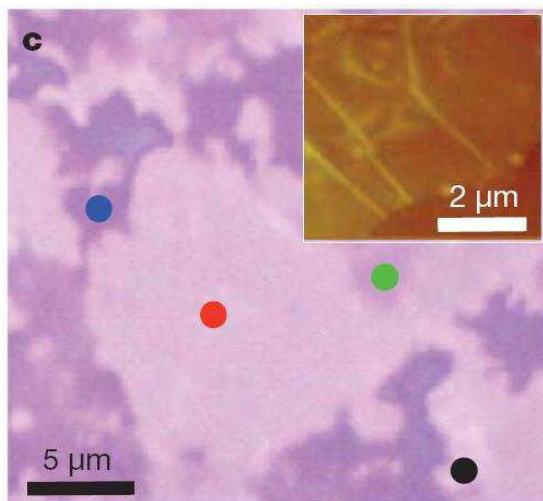
도면4a



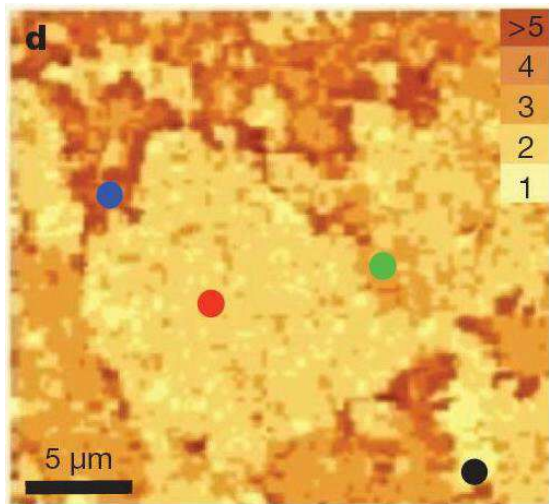
도면4b



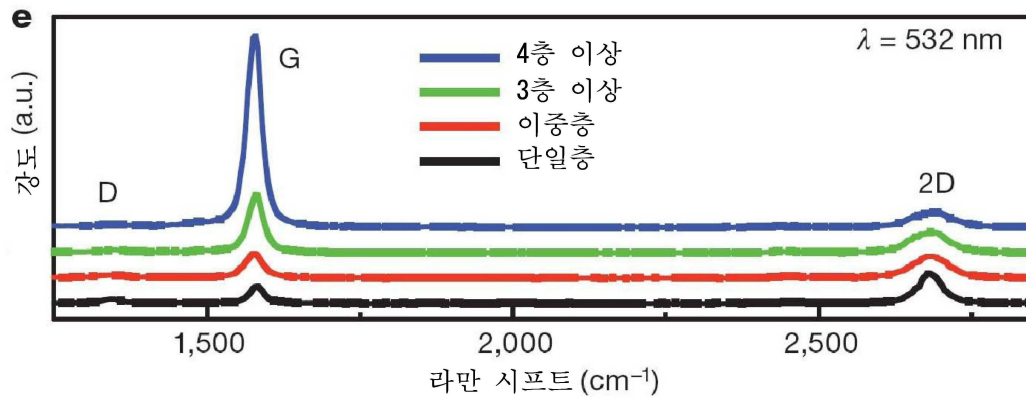
도면4c



도면4d



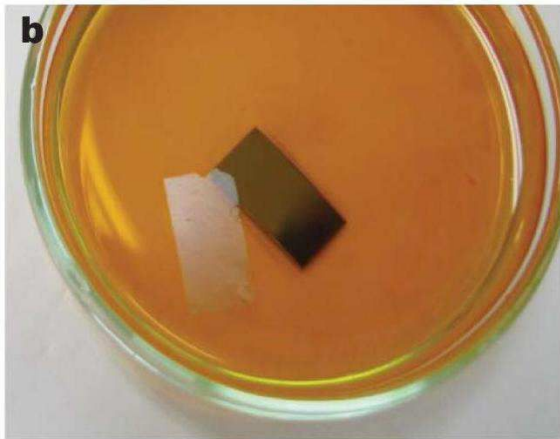
도면4e



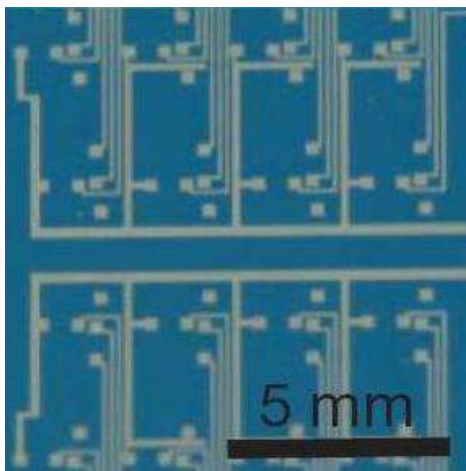
도면5a



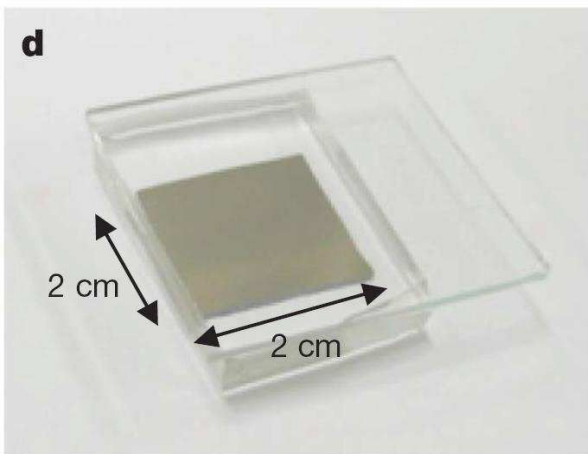
도면5b



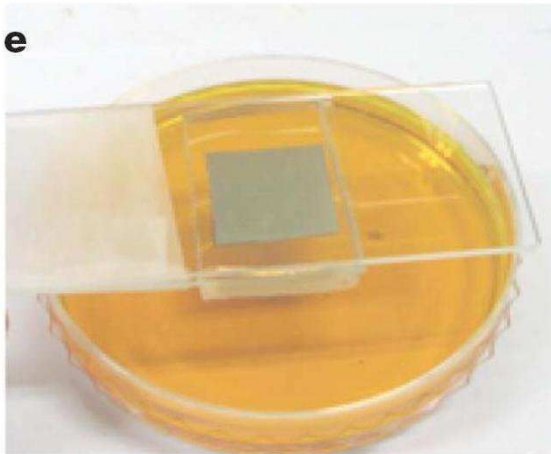
도면5c



도면5d



도면5e



도면5f



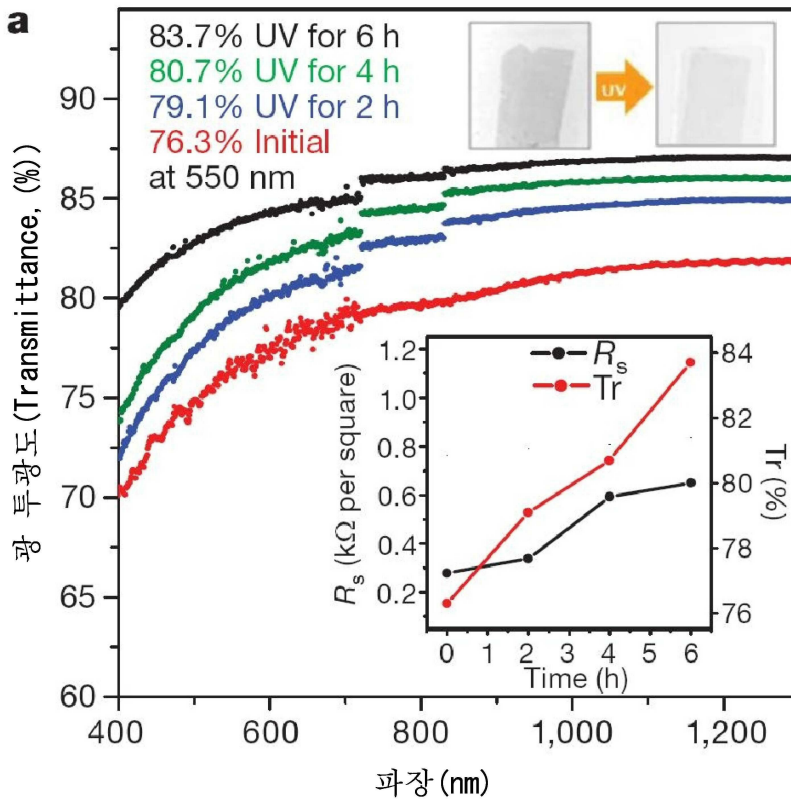
도면5g



도면5h

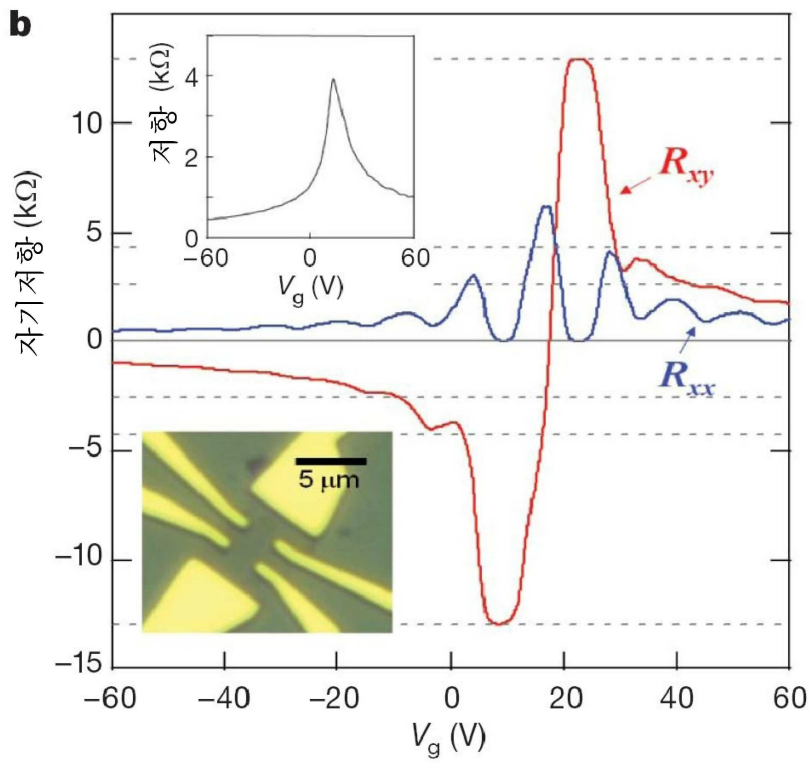


도면6a

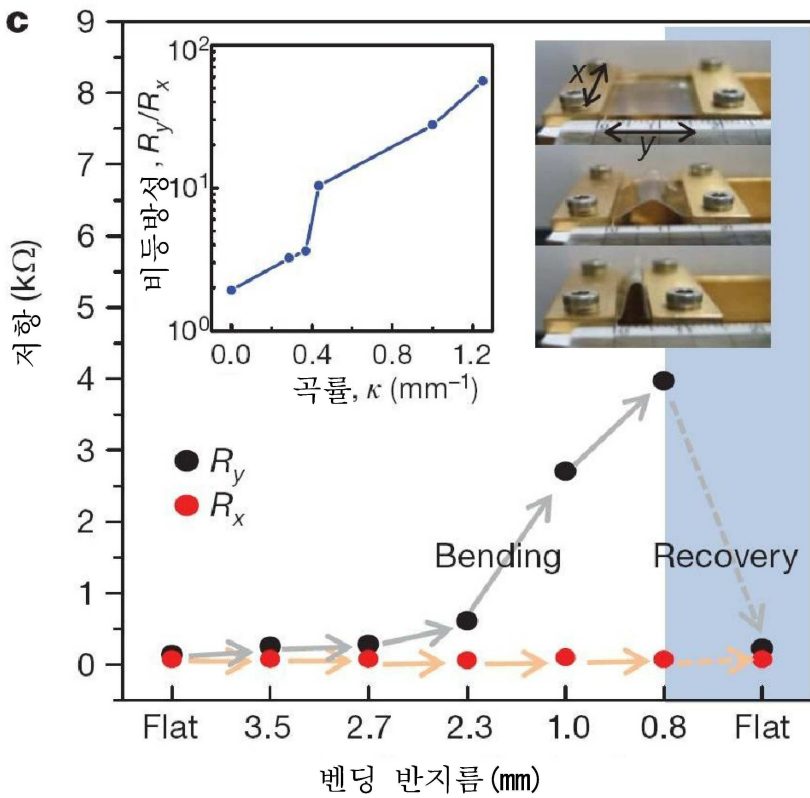




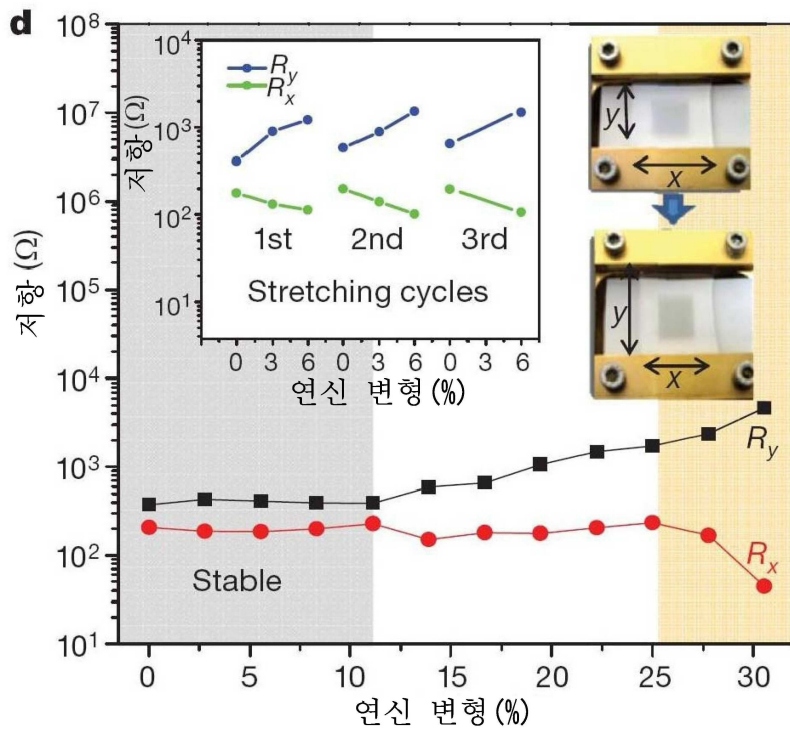
도면6b



도면6c



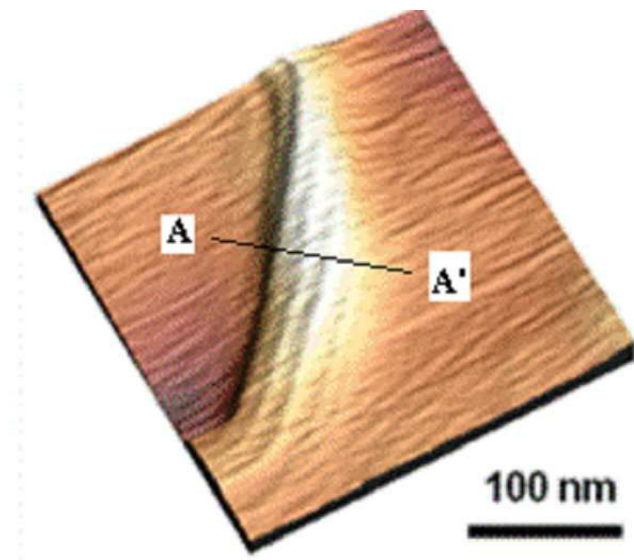
도면6d



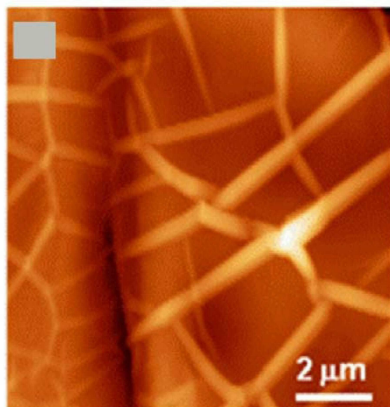
도면7



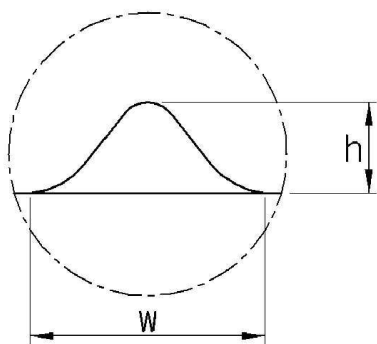
도면8a



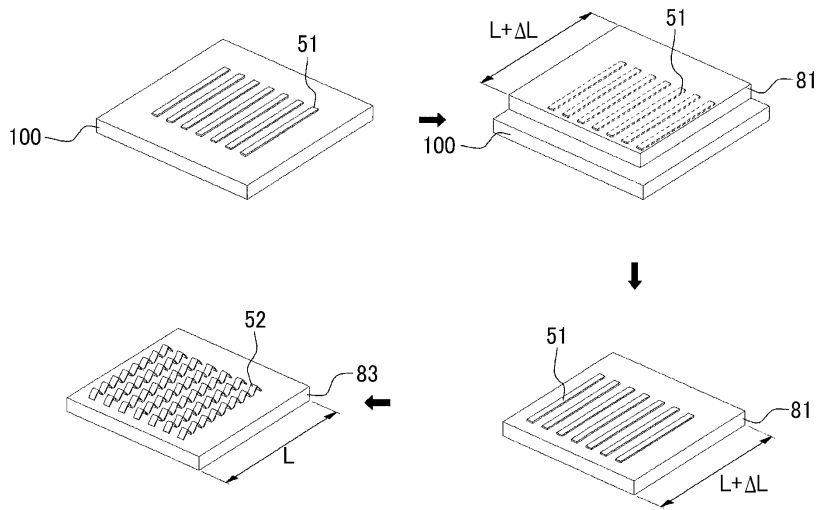
도면8b



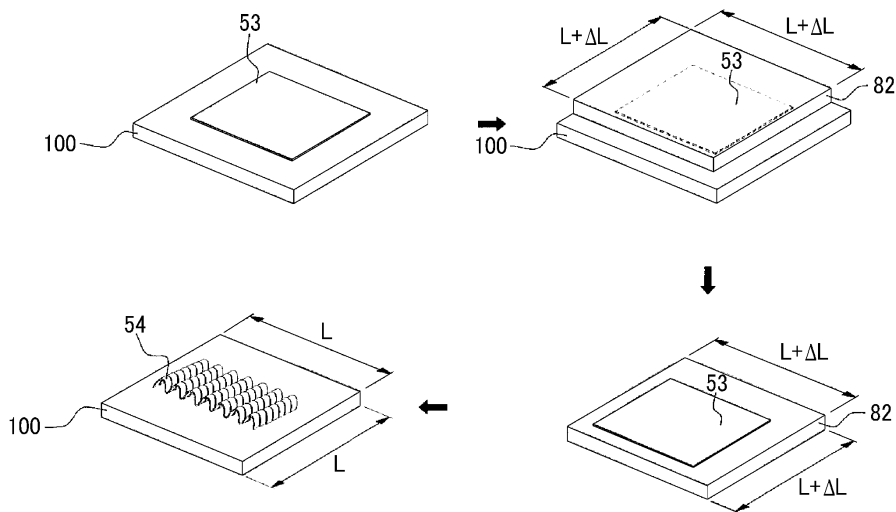
도면8c



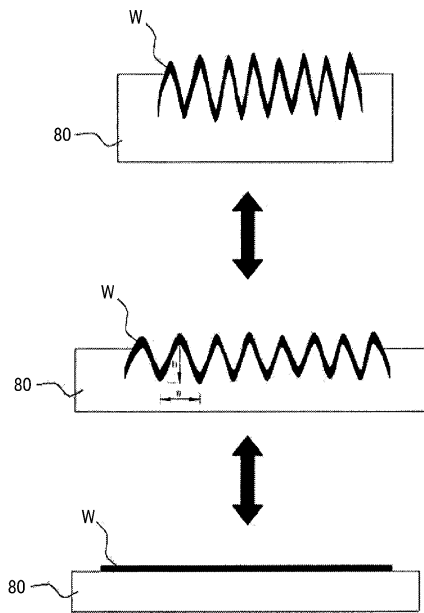
도면9a



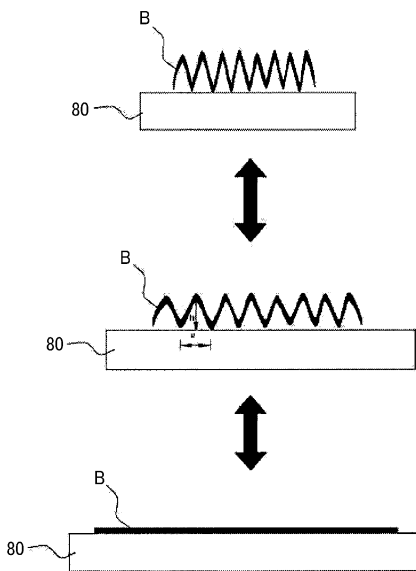
도면9b



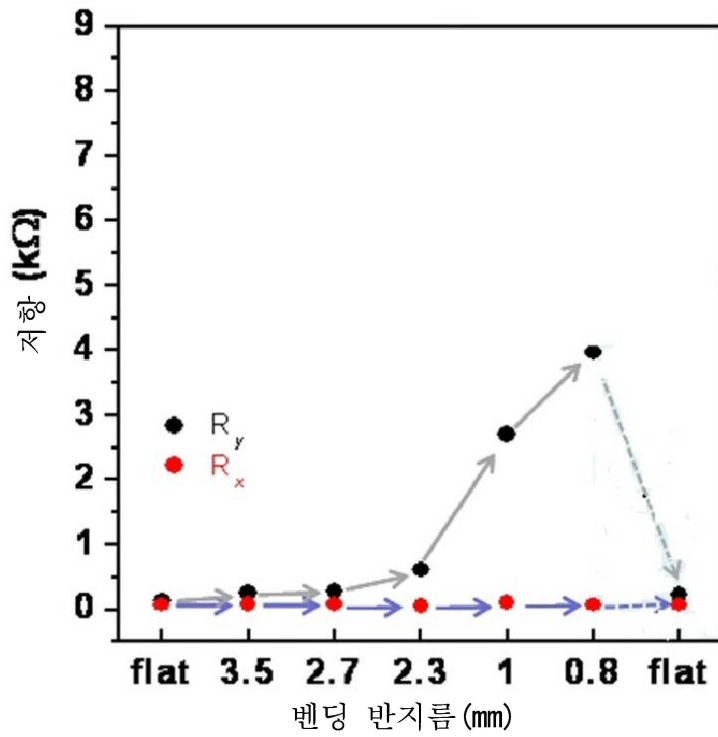
도면10a



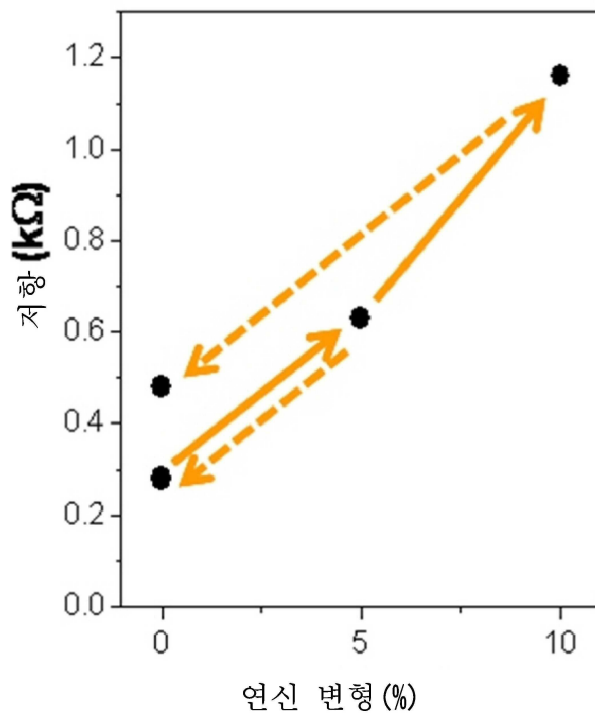
도면10b



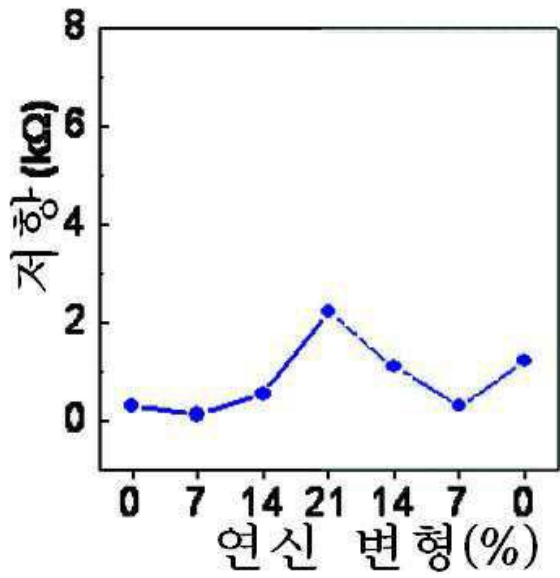
도면11



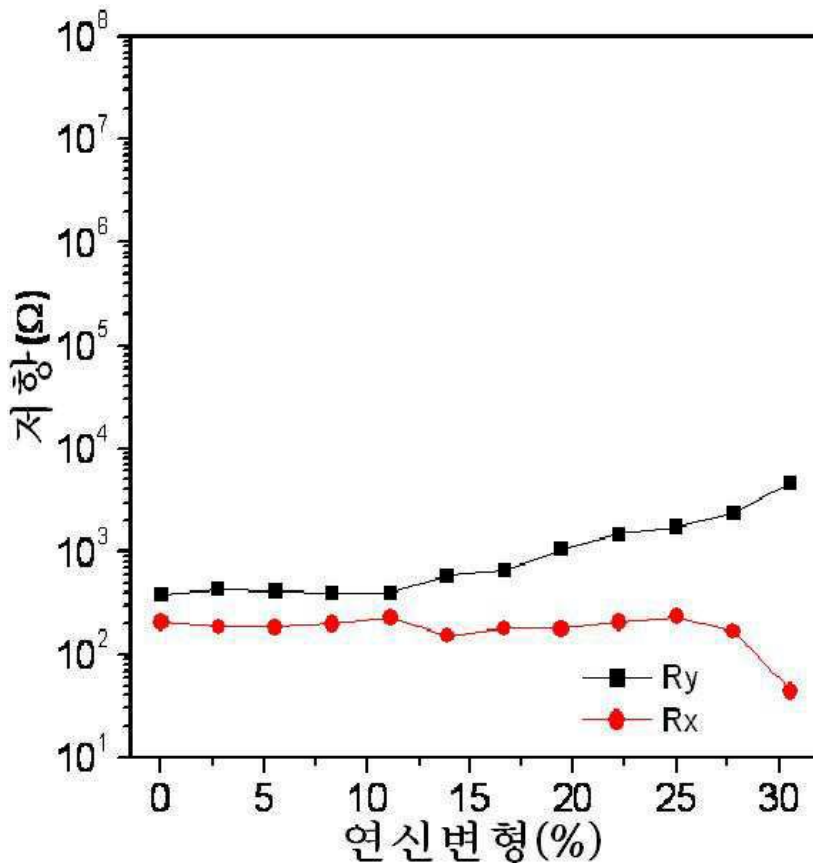
도면12



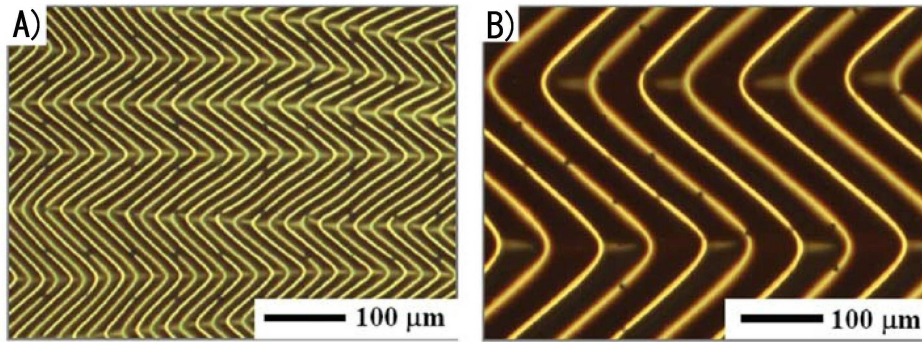
도면13



도면14



도면15



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 제37항, 4째줄

【변경전】

상기 판성 탄성체

【변경후】

상기 판상 탄성체

【직권보정 2】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 제31항, 4째줄

【변경전】

상기 판성 탄성체

【변경후】

상기 판상 탄성체