



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년05월08일
(11) 등록번호 10-1262327
(24) 등록일자 2013년05월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B41M 5/03 (2006.01) B41M 5/10 (2006.01)
B82B 3/00 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2010-0101550
(22) 출원일자 2010년10월18일
심사청구일자 2010년10월18일
(65) 공개번호 10-2011-0042023
(43) 공개일자 2011년04월22일
(30) 우선권주장
1020090098544 2009년10월16일 대한민국(KR)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020070027549 A
KR1020070100617 A
KR1020090028007 A
전체 청구항 수 : 총 28 항

(73) 특허권자
그래핀스퀘어 주식회사
서울특별시 강남구 봉은사로72길 18 ,301(삼성동)
(72) 발명자
홍병희
서울특별시 강남구 봉은사로72길 18, 202호 (삼성동)
안중현
경기도 수원시 장안구 장안로 232, 동신아파트 110동 601호 (정자동)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인엠에이피에스

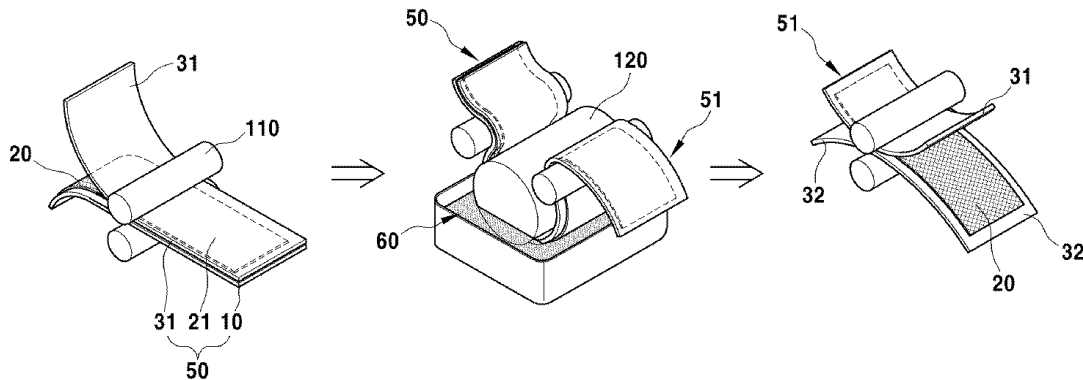
심사관 : 홍종선

(54) 발명의 명칭 그래핀의 롤투롤 전사 방법, 그래핀의 롤투롤 전사 장치 및 그래핀 롤

(57) 요약

본원은 그래핀의 롤투롤 전사 방법, 그래핀의 롤투롤 전사 장치, 롤투롤 전사 공정에 의해 제조되는 그래핀 롤(roll) 및 그의 용도에 관한 것이다.

대표도



(72) 발명자

배수강

경기도 수원시 장안구 서부로 2066, 성균관대학교
제2종합연구동 83602호 (천천동)

김형근

경기도 화성시 팔탄면 고주골길 46

특허청구의 범위

청구항 1

제 1 롤러부에 의해, 기재 상에 형성된 그래핀 층과 상기 그래핀 층 상에 접촉된 제 1 유연성 기재로부터 기재-그래핀 층-제 1 유연성 기재를 포함하는 적층체를 형성하고;

제 2 롤러부를 이용하여, 상기 적층체를 에칭 용액 내로 함침시켜 통과하도록 함으로써 상기 적층체로부터 상기 기재를 제거함과 동시에 상기 그래핀 층을 상기 제 1 유연성 기재 상에 전사하는 것을 포함하는,

그래핀의 롤투를 전사 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 제 1 유연성 기재 상에 그래핀 층을 제 3 롤러부에 의해 제 2 유연성 기재 상에 전사시키는 것을 추가 포함하는,

그래핀의 롤투를 전사 방법.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 제 2 유연성 기재 상에 상기 그래핀 층을 전사하는 것은, 상기 그래핀 층이 전사된 제 1 유연성 기재 및 상기 그래핀 층 상에 접촉된 제 2 유연성 기재를 전사 롤러(transfer roller)로 롤링하여 수행되는 것인,

그래핀의 롤투를 전사 방법.

청구항 4

제 2 항에 있어서,

상기 제 2 유연성 기재 상에 상기 그래핀 층을 전사와 동시에 열처리하는 것을 추가 포함하는, 그래핀의 롤투를 전사 방법.

청구항 5

제 2 항에 있어서,

상기 제 1 유연성 기재 상에 전사된 그래핀 층 또는 상기 제 2 유연성 기재 상에 전사된 그래핀 층 상에 제 4 롤러부에 의하여 보호층을 형성하는 것을 추가 포함하는,

그래핀의 롤투를 전사 방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 제 1 유연성 기재 상에 전사된 그래핀 층을 세정, 건조, 또는 세정 및 건조하는 공정을 추가 포함하는,

그래핀의 물투물 전사 방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 기재는 투명성, 유연성 및 연신 가능성 중 하나 이상의 특성을 가지는 것인, 그래핀의 물투물 전사 방법.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 기재는 롤(roll), 호일, 판, 시트 또는 와이어 형태를 가지는 것인, 그래핀의 물투물 전사 방법.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 기재 상에 형성된 그래핀 층은, 상기 기재에 탄소 소스를 포함하는 반응 가스 및 열을 제공하여 반응시킴으로써 그래핀을 성장시킴으로써 형성되는 것인, 그래핀의 물투물 전사 방법.

청구항 10

제 2 항에 있어서,

상기 제 1 유연성 기재 및 상기 제 2 유연성 기재 각각은 투명성, 유연성 및 연신 가능성 중 하나 이상의 특성을 가지는 것인,

그래핀의 물투물 전사 방법.

청구항 11

제 2 항에 있어서,

상기 제 1 유연성 기재 및 상기 제 2 유연성 기재 각각은 폴리머를 포함하는 것인, 그래핀의 물투물 전사 방법.

청구항 12

제 1 항에 있어서,

상기 제 1 유연성 기재는 열 박리성 폴리머를 포함하는 것인, 그래핀의 물투물 전사 방법.

청구항 13

제 1 항에 있어서,

상기 그래핀 층과 접촉되는 제 1 유연성 기재 상에 점착층이 형성되어 있는 것인, 그래핀의 물투물 전사 방법.

청구항 14

제 13 항에 있어서,

상기 점착층은 점착 테이프(adhesive tape), 풀(glue), 에폭시수지(epoxy resin), 광연화용 테이프(UV, 가시광선, UV/EB), 열박리성 테이프 또는 수용성 테이프로 형성되는 것인, 그래핀의 롤투롤 전사 방법.

청구항 15

제 1 항에 있어서,

상기 기재는 실리콘, Ni, Co, Fe, Pt, Au, Al, Cr, Cu, Mg, Mn, Mo, Rh, Si, Ta, Ti, W, U, V, Zr, 황동(brass), 청동(bronze), 백동(white brass), 스테인레스 스틸(stainless steel) 및 Ge 로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 금속 또는 합금을 포함하는 것인, 그래핀의 롤투롤 전사 방법.

청구항 16

제 1 항에 있어서,

상기 기재는 촉매층을 추가 포함하는 것인, 그래핀의 롤투롤 전사 방법.

청구항 17

제 16 항에 있어서,

상기 촉매층은 Ni, Co, Fe, Pt, Au, Al, Cr, Cu, Mg, Mn, Mo, Rh, Si, Ta, Ti, W, U, V, Zr, 황동(brass), 청동(bronze), 백동(white brass), 스테인레스 스틸(stainless steel) 및 Ge 로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 금속 또는 합금을 포함하는 것인,

그래핀의 롤투롤 전사 방법.

청구항 18

기재-그래핀 층-제 1 유연성 기재를 포함하는 적층체를 형성하기 위한 제 1 롤러부; 및

상기 제 1 롤러부에 의하여 공급되는 상기 적층체를 에칭 용액 내로 함침시켜 상기 적층체로부터 상기 기재를 제거함과 동시에 상기 그래핀 층을 상기 제 1 유연성 기재 상에 전사하기 위한 제 2 롤러부;

를 포함하는, 그래핀의 롤투롤 전사 장치.

청구항 19

제 18 항에 있어서,

상기 제 1 유연성 기재 상에 전사된 그래핀 층을 제 2 유연성 기재 상에 전사시키는 제 3 롤러부를 추가 포함하는,

그래핀의 롤투롤 전사 장치.

청구항 20

제 19 항에 있어서,

상기 제 1 유연성 기재 상에 형성된 그래핀 층 상에 또는 상기 제 2 유연성 기재 상에 형성된 그래핀 층 상에 보호층을 형성하기 위한 제 4 롤러부 추가 포함하는, 그래핀의 롤투롤 전사 장치.

청구항 21

제 19 항에 있어서,

상기 제 2 롤러부와 상기 제 3 롤러부 사이에 상기 적층체의 세정, 건조, 또는 세정 및 건조 공정을 수행하기 위한 제 5 롤러부를 추가 포함하는,

그래핀의 롤투롤 전사 장치.

청구항 22

유연성 기재 상에 형성된 그래핀 층을 포함하는, 그래핀 롤(roll).

청구항 23

제 22 항에 있어서,

상기 그래핀 롤은 제 1 항 내지 제 17 항 중 어느 한 항의 방법에 따른 그래핀의 롤투롤 전사 방법에 의하여 제조되는 것인, 그래핀 롤.

청구항 24

제 22 항에 있어서,

상기 그래핀 층 상에 형성된 보호층을 추가 포함하는 것인, 그래핀 롤.

청구항 25

제 22 항에 따른 그래핀 롤을 이용하여 제조되는 소자.

청구항 26

제 25 항에 있어서,

상기 그래핀 롤은 제 1 항 내지 17 항 중 어느 한 항의 방법에 따른 그래핀의 롤투롤 전사 방법에 의하여 제조되는 것인, 소자.

청구항 27

제 25 항에 있어서,

투명성, 유연성 및 연신 가능성 중 하나 이상의 특성을 가지는 기재 상에 형성되는 소자.

청구항 28

제 25 항에 있어서,

상기 그래핀이 전극 물질로서 포함되는 것인, 소자

명세서

기술분야

[0001] 본원은 그래핀의 롤투롤(roll-to-roll) 전사 방법, 그래핀의 롤투롤 전사 장치, 롤투롤 전사 공정에 의해 제조되는 그래핀 롤(roll) 및 그의 용도에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 탄소 원자들로 구성된 저차원 나노물질로는 풀러렌(fullerene), 탄소나노튜브(Carbon Nanotube), 그래핀(graphene), 흑연(Graphite) 등이 존재한다. 즉, 탄소 원자들이 6각형 모양의 배열을 이루면서 공 모양이 되면 0 차원 구조인 풀러렌, 1 차원적으로 말리면 탄소나노튜브, 2 차원 상으로 원자 한 층으로 이루어지면 그래핀, 3 차원으로 쌓이면 흑연으로 구분할 수 있다.

[0003] 특히, 그래핀은 전기적, 기계적, 화학적인 특성이 매우 안정적이고 뛰어난 것 아니라 우수한 전도성 물질로서 실리콘보다 100 배 빠르게 전자를 이동시키며 구리보다도 약 100 배 가량 더 많은 전류를 흐르게 할 수 있는데, 이는 2004년 흑연으로부터 그래핀을 분리하는 방법이 발견되면서 실험을 통하여 증명되었으며 현재까지 많은 연구가 진행되고 있다.

[0004] 여기서, 그래핀 층은 웨이퍼 기반이나 금속 기반을 통하여 대면적 합성이 이뤄지므로 현재 전자기기로의 응용을 위해서는 전자 기기 전극 기판에 전사시키는 공정이 필요하다. 현재 일반적인 대면적 그래핀 층의 전사 방법으로는 그래핀 층이 성장이 된 웨이퍼를 PDMS 기판과 접촉시켜 에칭액에 담근 상태에서 촉매의 에칭을 통한 PDMS(Polydimethylsiloxane)로의 그래핀 층을 전사시키는 방법이 있다. 이러한 PDMS의 그래핀 층을 여러 가지 전자 기기의 기판인 PET(Polyethylen Terephthalate), Polyimide film, PEN(Polyethylene naphthalate), PC(Polycarbonate), Glass 등으로 전사하는 공정을 통해 그래핀 층의 대면적 전사가 이루어지고 있다. 이러한 그래핀 층의 전사 방법은 에칭액을 통해 촉매의 에칭이 이뤄지므로 에칭 시간의 소요가 많으며 대면적의 경우(4 인치급 이상) 적어도 하루 이상의 촉매 에칭을 통한 대면적 그래핀 층의 전사 공정이 필요하다. 이러한 장시간의 에칭 공정의 문제는 산업상 그래핀 층을 생산하게 될 경우 대량의 필름 생산에 대해 시간-비효율성, 고비용 문제로 작용하여 실제 생산에 적용하기 어려운 문제를 발생시킬 수 있다. 따라서 산업상 그래핀 층을 적용을 위해서는 단시간 내 저비용으로 전사 공정이 이루어질 수 있는 그래핀 대면적 필름의 전사 공법이 매우 요구되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 이에, 본원은 유연성 및/또는 연신 가능한 다양한 기판에 대면적 그래핀 층을 저비용으로 용이하게 전사할 수 있는, 그래핀의 롤투롤(roll-to-roll) 전사 방법, 그래핀의 롤투롤 전사 장치, 롤투롤 전사 공정에 의해 제조되는 그래핀 롤(roll) 및 그의 용도를 제공하고자 한다.

[0006] 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

[0007] 본원의 일 측면은, 제 1 롤러부에 의해, 기재 상에 형성된 그래핀 층과 상기 그래핀 층 상에 접촉된 제 1 유연성 기재로부터 기재-그래핀 층-제 1 유연성 기재를 포함하는 적층체를 형성하고; 제 2 롤러부를 이용하여, 상기 적층체를 에칭 용액 내로 함침시켜 통과하도록 함으로써 상기 적층체로부터 상기 기재를 제거함과 동시에 상기 그래핀 층을 상기 제 1 유연성 기재 상에 전사하는 것을 포함하는, 그래핀의 롤투롤 전사 방법을 제공한다.

[0008] 본원의 다른 측면은, 기재-그래핀 층-제 1 유연성 기재를 포함하는 적층체를 형성하기 위한 제 1 롤러부; 및 상기 제 1 롤러부에 의하여 공급되는 상기 적층체를 에칭 용액 내로 함침시켜 상기 적층체로부터 상기 기재를 제거함과 동시에 상기 그래핀 층을 상기 제 1 유연성 기재 상에 전사하기 위한 제 2 롤러부; 를 포함하는, 그래핀의 롤투롤 전사 장치를 제공한다.

[0009] 본원의 또 다른 측면은, 롤투롤 전사 공정에 의하여 유연성 기재 상에 형성된 그래핀 층을 포함하는, 그래핀 롤(roll)을 제공한다.

[0010] 본원의 또 다른 측면은 유연성 기재 상에 형성된 그래핀 층을 포함하는, 그래핀 롤(roll)을 이용하여 제조되는

소자를 제공한다.

발명의 효과

[0011] 본원에 따르면, 롤투를 에칭 및/또는 전사 공정에 의하여 대면적 그래핀 층을 유연성 기재 상에 단시간 내에 저비용으로 용이하게 전사할 수 있다. 또한 상기 유연성 기재 상에 그래핀 층을 롤투를 공정에 의해 전사하는 기술은 각종 소자, 유연성 전자 기기 등을 제조하는 공정에 유용하게 적용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0012] 도 1은 본원의 일 구현예에 따른 대면적 그래핀 층을 제 2 유연성 기재 상에 전사하는 공정 및 이와 관련한 전사 장치를 보여 주는 도식도이다.

도 2는 본원의 일 구현예에 따른 그래핀의 롤투를 전사 장치를 보여 주는 도식도이다.

도 3은 본원의 일 구현예에 따른 세정 및/또는 건조 공정을 추가 포함하는 그래핀의 롤투를 전사 장치를 보여 주는 도식도이다.

도 4는 본원의 일 구현예에 따른 보호층 형성을 추가 포함하는 그래핀의 롤투를 전사 장치를 보여 주는 도식도이다.

도 5는 본원의 일 구현예에 따른 그래핀 롤의 단면을 나타낸 그림이다.

도 6은 본원의 일 구현예에 따른 시트 형태의 그래핀의 단면을 나타낸 그림이다.

도 7은 본원의 실시예 1에 따른 대면적 그래핀 층의 성장 및 전사 과정을 보여 주는 사진이다.

도 8은 본원의 실시예 1에 따른 롤 형태의 Cu 호일 상에서 그래핀 성장의 공정에 대한 도식도이다.

도 9는 본원의 실시예 1에 따른 Cu 호일 상에 성장된 그래핀 필름의 광학 특성을 보여 주는 그래프이다.

도 10은 본원의 실시예 2에 따른 Cu 호일 상에 성장된 그래핀 층의 광학 특성을 보여 주는 그래프이다. a) 그래프는 그래핀이 1~4층으로 적층 되었을때의 라만 스펙트럼을 보여주고 있으며, b)는 그에 따른 투과도를 나타내는 그래프이다.

도 11은 본원의 실시예 2에 따른 Cu 호일 상에 성장된 그래핀 층의 전기적 특성을 보여 주는 그래프이다. a) 그래프는 그래핀 1~4층을 롤투를 방법을 이용하여 전사하였을 때 저항 변화를 나타내는 그래프이며, b)는 기존의 투명 전극 소재들과의 비교를 위해 도식화한 그래프이다. c) 양자홀 효과가 나타남을 확인시켜주는 그래프로써 그래핀의 품질이 우수함을 입증하여 주는 그래프이다. d) 그래프를 통해 그래핀의 유연성이 뛰어난을 보여주는 그래프이다.

도 12는 본원의 실시예 2에 따른 다양한 두께의 Cu 호일 상에 그래핀 층이 성장되었을때의 그래인(grain) 크기를 보여주는 사진이다. 고온에서 그래핀이 성장됨으로써 구리의 그래인(grain) 역시도 커짐을 확인할 수 있다.

도 13은 본원의 실시예 2에 따른 Cu 호일 상에 성장된 그래핀을 롤투를 방법을 통해 유연한 PET 기판으로 전사한 후의 전자현미경(SEM) 사진이다.

도 14는 본원의 실시예 2에 따른 Cu 호일 상에 성장된 그래핀을 유연한 PET 기판으로 전사한 후의 원자힘 현미경(AFM) 사진이다.

도 15는 본원의 실시예 2에 따른 Cu 호일 상에 성장된 그래핀을 TEM grid로 옮긴 후 투과전자현미경(TEM)을 통해 성장된 그래핀의 층수를 확인한 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0013] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본원이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 구현예 및 실시예를 상세히 설명한다.

[0014] 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.

- [0015] 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.
- [0016] 본 명세서에서 사용되는 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.
- [0017] 본 명세서에서 사용되는 "그래핀 층"이라는 용어는 복수개의 탄소원자들이 서로 공유결합으로 연결되어 폴리시클릭 방향족 분자를 형성하는 그래핀이 층 또는 시트 형태를 형성한 것으로서, 상기 공유결합으로 연결된 탄소원자들은 기본 반복단위로서 6 원환을 형성하나, 5 원환 및/또는 7 원환을 더 포함하는 것도 가능하다. 따라서 상기 그래핀 층은 서로 공유 결합된 탄소원자들(통상 sp^2 결합)의 단일층으로서 보이게 된다. 상기 그래핀 층은 다양한 구조를 가질 수 있으며, 이와 같은 구조는 그래핀 내에 포함될 수 있는 5 원환 및/또는 7 원환의 함량에 따라 달라질 수 있다. 상기 그래핀 층은 상술한 바와 같이 그래핀의 단일층으로 이루어질 수 있으나, 이들이 여러 개 서로 적층되어 복수층을 형성하는 것도 가능하며, 통상 상기 그래핀의 측면 말단부는 수소원자로 포화될 수 있다.
- [0018] 본 명세서에서 사용되는 "롤러부" 라는 용어는 한 개 또는 복수개의 롤러로 이루어진 물투물 형태의 장치를 의미하며, 롤러의 형상 및/또는 크기 및/또는 배치형태 등에 의해 제한되는 것은 아니다.
- [0019] 본원의 일 측면에 따른 그래핀의 물투물 전사 방법은 제 1 롤러부에 의해, 기재 상에 형성된 그래핀 층과 상기 그래핀 층 상에 접촉된 제 1 유연성 기재로부터 기재-그래핀 층-제 1 유연성 기재의 적층체를 형성하고; 제 2 롤러부를 이용하여, 상기 적층체를 에칭 용액 내로 함침시켜 통과하도록 함으로써 상기 적층체로부터 상기 기재를 제거함과 동시에 상기 그래핀 층을 상기 제 1 유연성 기재 상에 전사하는 것을 포함한다.
- [0020] 예시적 구현예에서, 상기 그래핀의 물투물 전사 방법은, 상기 제 1 유연성 기재 상에 그래핀 층을 제 3 롤러부에 의해 제 2 유연성 기재 상에 전사시키는 것을 추가 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0021] 일 구현예에 있어서, 상기 제 2 유연성 기재 상에 상기 그래핀 층을 전사와 동시에 열처리하는 것을 추가 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0022] 예시적 구현예에서, 제 1 롤러부 내지 제 5 롤러부는 한 개 또는 복수개의 롤러를 포함할 수 있으며, 상기 제 1 내지 제 5 롤러부가 복수개인 경우, 각 롤러의 위치 및 형태는 당업계에서 물투물 공정을 수행하기 위해 통상 사용될 수 있는 것이라면, 제한 없이 사용할 수 있다.
- [0023] 예시적 구현예에서, 상기 제 1 롤러부는 접촉 롤러일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0024] 예시적 구현예에서, 제 2 롤러부 및 제 3 롤러부는 전사 롤러(transfer roller)일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0025] 예시적 구현예에 있어서, 상기 제 2 유연성 기재 상에 상기 그래핀 층을 전사하는 것은, 상기 그래핀 층이 전사된 제 1 유연성 기재 및 상기 그래핀 층 상에 접촉된 제 2 유연성 기재를 전사 롤러(transfer roller)로 롤링하여 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0026] 예시적 구현예에서, 상기 제 1 유연성 기재 상에 전사된 그래핀 층 또는 상기 제 2 유연성 기재 상에 전사된 그래핀 층 상에 제 4 롤러부에 의하여 보호층을 추가 형성하는 것을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0027] 예시적 구현예에서, 그래핀의 물투물 전사 방법은 상기 제 1 유연성 기재 상에 전사된 그래핀 층을 세정 및/또는 건조하는 공정을 추가 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0028] 예시적 구현예에서, 상기 제 1 유연성 기재는 및 상기 제 2 유연성 기재 각각은 투명성, 유연성 및 연신 가능성 중 하나 이상의 특성을 가지는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0029] 예시적 구현예에서, 상기 기재 상에 형성된 그래핀 층은, 상기 기재에 탄소 소스를 포함하는 반응 가스 및 열을

제공하여 반응시킴으로써 그래핀을 성장시킴으로써 형성되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 여기서 상기 그래핀 층의 성장은 상압, 저압 또는 진공 조건에서 수행될 수 있다. 상기 공정이 상압 조건에서 공정이 진행될 경우, 저비용으로 간단한 공정에 의하여 대면적 그래핀 층을 제공할 수 있다. 또한 상기 공정이 저압 또는 진공 조건에서 수행되는 경우, 고품질의 그래핀 층을 제공할 수 있다.

[0030] 예시적 구현예에서, 상기 기재는 투명성, 유연성 및 연신 가능성 중 하나 이상의 특성을 가지는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0031] 예시적인 구현예에서, 상기 기재는 실리콘, Ni, Co, Fe, Pt, Au, Al, Cr, Cu, Mg, Mn, Mo, Rh, Si, Ta, Ti, W, U, V, Zr, 황동(brass), 청동(bronze), 백동(white brass), 스테인레스 스틸(stainless steel) 및 Ge 로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 금속 또는 합금을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0032] 예시적 구현예에 있어서, 상기 기재는 촉매층을 추가 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 촉매층은 그래핀 성장을 위한 촉매로서, Ni, Co, Fe, Pt, Au, Al, Cr, Cu, Mg, Mn, Mo, Rh, Si, Ta, Ti, W, U, V, Zr, 황동(brass), 청동(bronze), 백동(white brass), 스테인레스 스틸(stainless steel) 및 Ge 로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 금속 또는 합금을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0033] 예시적인 구현예에서, 상기 기재는 롤(roll), 호일, 판, 판, 시트 또는 와이어 형태를 가지는 것일 수 있으며, 보다 바람직하게는 롤(roll) 또는 호일 형태일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0034] 예시적인 구현예에서, 상기 제 1 유연성 기재 및/또는 상기 제 2 유연성 기재 각각은 폴리머를 포함하는 것일 수 있으며, 예를 들어, 열 박리성 폴리머를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 열 박리성 폴리머는 당업계에 공지된 것들로부터 당업자가 적의 선택할 수 있을 것이다. 예를 들어, 상기 제 1 유연성 기재로서 PDMS, 각종 공지의 폴리 우레탄계 필름 등을 사용할 수 있으며, 또는, 환경 친화적 접착제인 수계 점착제, 수용성 점착제, 초산 비닐 에멀전 점착제, 핫멜트 점착제, 광경화용(UV, 가시광, 전자선, UV/EB 경화용) 점착제, 광연화용(UV, 가시광, 전자선, UV/EB) 테이프 등을 사용할 수 있고, 또는, 고내열 점착제인 PBI(Polybenzimidazole), PI(Polyimide), Silicone/imide, BMI((Bismaleimide), 변성 에폭시수지(epoxy resin)등을 사용할 수 있으며, 또는 일반적 접착 테이프도 사용이 가능하다.

[0035] 예시적인 구현예에서, 상기 그래핀 층과 접촉되는 제 1 유연성 기재 상에 점착층이 형성되어 있을 수 있으며, 이 경우, 상기 점착층은 접착 테이프(adhesive tape), 풀(glue), 에폭시수지(epoxy resin), 광연화용 테이프(UV 가시광, 전자선, UV/EB), 열박리성 테이프 또는 수용성 테이프를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 점착층은 그래핀의 접착 및/또는 분리를 용이하게 하여 준다.

[0036] 예시적인 구현예에서, 제 1 유연성 기재 및/또는 제 2 유연성 기재로서 롤투를 공정이 적용될 수 있는 기관을 사용할 수 있으며, 예를 들어, 여러 가지 전자 기기의 기관인 PET(Polyethylen Terephthalate), Polyimide film, PEN(Polyethylene naphthalate), PC(Polycarbonate), Glass, 플라스틱, 고무 등을 사용하여 대면적 그래핀 층을 전사할 수 있다.

[0037] 예시적인 구현예에서, 상기 에칭 용액은 상기 촉매를 포함하는 금속 호일 층을 선택적으로 에칭하여 제거할 수 있는 용액을 사용한다. 예를 들어, 상기 에칭 용액은 암모늄 퍼설페이트($(NH_4)_2S_2O_8$), HF, BOE, $Fe(NO_3)_3$, 염화 철(Iron(III) Chloride, $FeCl_3$) 또는, $CuCl_2$ 등을 포함하는 용액일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0038] 상기한 바와 같이 그래핀의 롤투를 전사 방법은 다양한 기관에 저비용 및 간단한 공정으로 그래핀 층을 전사할 수 있고, 그래핀은 투명성이 높으므로 각종 전기 전자 소자의 제조에 적용될 수 있으며 특히 각종 전기 전자 소자의 전극 제조에 유용하게 적용될 수 있다. 예를 들어, 유연성 및/또는 연신 가능성이 요구되는 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.

[0039] 본원의 다른 측면에 따른 그래핀의 롤투를 전사 장치는 기재-그래핀 층-제 1 유연성 기재의 적층체를 공급하기 위한 제 1 롤러부; 및 상기 제 1 롤러부에 의하여 공급되는 적층체를 에칭 용액 내로 함침시켜 상기 적층체로부터 상기 기재를 제거함과 동시에 상기 그래핀 층을 상기 제 1 유연성 기재 상에 전사하기 위한 제 2 롤러부; 를 포함한다.

- [0040] 예시적 구현예에 있어서, 상기 그래핀의 롤투를 전사 장치는 상기 제 1 유연성 기재 상에 전사된 그래핀 층을 제 2 유연성 기재 상에 전사시키는 제 3 롤러부를 것을 추가 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0041] 예시적 구현예에 있어서, 상기 그래핀의 롤투를 전사 장치는 상기 제 2 롤러부와 상기 제 3 롤러부 사이에 상기 적층체의 세정 및/또는 건조 공정을 공정을 수행하기 위한 제 5 롤러부를 추가 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0042] 예시적 구현예에 있어서, 상기 그래핀의 롤투를 전사 장치는 상기 제 1 유연성 기재 상에 형성된 그래핀 층 상에 또는 상기 제 2 유연성 기재 상에 형성된 그래핀 층 상에 보호층을 형성하기 위한 제 4 롤러부 추가 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0043] 그 밖에, 그래핀의 롤투를 전사 장치는 상기 그래핀의 롤투를 전사 방법에 기술된 내용을 모두 포함할 수 있으며, 편의상 중복기재를 생략한다.
- [0044] 본원의 또 다른 측면은, 롤투를 전사 공정에 의하여 유연성 기재 상에 형성된 그래핀 층을 포함하는, 그래핀 롤(roll)을 제공한다.
- [0045] 예시적인 구현예에서, 상기 그래핀 층은 1 층 내지 50 층의 그래핀을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0046] 예시적인 구현예에서, 상기 그래핀 롤은 보호층을 추가 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0047] 예시적 구현예에 있어서, 상기 그래핀 롤은 본원에 따른 그래핀의 롤투를 전사 방법에 의하여 제조되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 그 밖에, 상기 그래핀 롤은 상기 언급한 그래핀의 롤투를 전사 방법 또는 그래핀의 롤투를 전사 장치에 기술된 내용을 모두 포함할 수 있으며, 편의상 중복기재를 생략한다.
- [0048] 본원의 또 다른 측면에 있어서, 본원에 따른, 기재 상에 형성된 그래핀 롤을 이용하여 제조되는 소자를 제공할 수 있다.
- [0049] 예시적 구현예에서, 상기 그래핀 롤을 이용하여 제조되는 소자는 본원의 그래핀의 롤투를 전사 방법 중 어느 한 방법에 따라 제조되는 그래핀 롤을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0050] 예시적 구현예에서, 상기 소자는, 투명성, 유연성 및 연신 가능성 중 하나 이상의 특성을 가지는 기재 상에 형성되는 것을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0051] 예시적 구현예에서, 상기 소자는 상기 그래핀이 전극 물질로서 포함되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 그 밖에, 상기 소자는 상기 언급한 그래핀의 롤투를 전사 방법 또는 그래핀의 롤투를 전사 장치에 기술된 내용을 모두 포함할 수 있으며, 편의상 중복기재를 생략한다.
- [0052] 이하, 본원의 그래핀의 롤투를 전사 방법, 전사 장치 및 이를 이용하는 제조되는 그래핀 롤(roll) 등에 대한 구현예 및 실시예를 도면을 이용하여 자세히 설명한다. 그러나, 본원이 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0053] 도 1은 본원의 일 구현예에 따른 대면적 그래핀 층(20)을 제 1 유연성 기재(31) 및/또는 제 2 유연성 기재(32) 상에 전사하는 공정 및 이와 관련한 전사 장치를 보여 주는 도식도이다.
- [0054] 보다 구체적으로, 상기 공정은 기재(10) 상에 형성된 그래핀 층(20)과 상기 그래핀 층 상에 제 1 유연성 기재(31)를 접촉시켜 제 1 롤러부(110)를 통과시킴으로써 금속 기재-그래핀 층-제 1 유연성 기재의 적층체(50)를 형성하는 단계(S1); 상기 적층체(50)를 제 2 롤러부(120)를 이용하여 예칭 용액(60) 내로 함침시켜 통과하도록 함으로써 상기 적층체로부터 상기 기재를 제거함과 동시에 상기 그래핀 층을 상기 제 1 유연성 기재 상에 전사하는 단계(S2); 및 상기 제 1 유연성 기재 상에 그래핀 층을 제 3 롤러부(130)에 의해 제 2 유연성 기재(32) 상에 전사시키는 단계(S3)를 포함한다. 여기서, 상기 제 1 롤러부(110)는 접촉 롤러일 수 있으며, 상기 제 2 롤러부 및 상기 제 3 롤러부(130)는 전사 롤러(transfer roller)일 수 있다.
- [0055] 여기서, 상기 기재는 기재만으로 존재하거나, 촉매층(미도시)을 추가 포함할 수 있다. 상기 기재의 재료는 특별히 제한 되지 않으며, 예를 들어, 실리콘, Ni, Co, Fe, Pt, Au, Al, Cr, Cu, Mg, Mn, Mo, Rh, Si, Ta, Ti, W, U, V, Zr, 황동(brass), 청동(bronze), 백동(white brass), 스테인레스 스틸(stainless steel) 및 Ge 로 이

루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 금속 또는 합금을 포함할 수 있다. 상기 기체가 금속인 경우, 상기 금속 기체는 그래핀 층이 형성되기 위한 촉매 역할을 할 수 있다. 다만, 상기 기체가 반드시 금속일 필요는 없다. 예를 들어, 상기 기체로 실리콘을 사용할 수 있으며, 상기 실리콘 기체 상에 촉매층의 형성을 위해 실리콘 기체를 산화시켜 실리콘 산화물층이 추가 형성된 기체를 사용할 수 있다.

[0056] 또한, 상기 기체(10) 상에 그래핀 층(20)의 성장을 용이하게 하기 위하여 촉매층을 추가로 형성할 수 있다. 상기 촉매층은 재료, 두께, 및 형태에 있어, 제한 없이 사용될 수 있다. 예를 들어, 상기 촉매층은 Ni, Co, Fe, Pt, Au, Al, Cr, Cu, Mg, Mn, Mo, Rh, Si, Ta, Ti, W, U, V, Zr, 황동(brass), 청동(bronze), 백동, 스테인레스 스틸(stainless steel) 및 Ge 로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 금속 또는 합금일 수 있으며, 상기 기체와 동일하거나 상이한 재료에 의해 형성될 수 있다. 또한, 상기 촉매층의 두께는 제한되지 않으며, 박막 또는 후막일 수 있다.

[0057] 기체(10) 상에 그래핀 층(20)을 형성하는 방법은 당업계에서 그래핀 성장을 위해 통상적으로 사용하는 화학기상 증착법이라면 제한없이 사용 가능하며, 예를 들어, 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) 또는 플라즈마 화학기상증착(Plasma-enhanced chemical vapor deposition; PECVD)을 포함할 수 있으나, 이제 제한되는 것은 아니다.

[0058] 상기 그래핀 층(20)을 성장시키는 공정은 상압, 저압 또는 진공 하에서 수행 가능하다. 예를 들어, 상압 조건 하에서 상기 공정을 수행하는 경우 헬륨(He) 등을 캐리어 가스로 사용함으로써 고온에서 무거운 아르곤(Ar)과의 충돌에 의해 야기되는 그래핀의 손상(damage)을 최소화시킬 수 있다. 또한, 상압 조건 하에서 상기 공정을 수행하는 경우, 저비용으로 간단한 공정에 의하여 대면적 그래핀 층을 제조할 수 있는 이점이 있다. 또한, 상기 공정이 저압 또는 진공 조건에서 수행되는 경우, 수소(H₂)를 분위기 가스로 사용하며, 온도를 올리면서 처리하여 주면 금속 촉매의 산화된 표면을 환원시킴으로써 고품질의 그래핀을 합성할 수 있다.

[0059] 상기 언급한 방법에 의해 형성되는 그래핀 층(20)은 횡방향 또는 종방향 길이가 약 1 mm 이상 내지 약 1000 m 에 이르는 대면적일 수 있다. 또한, 결함이 거의 없는 균질한 구조를 갖는 그래핀 층을 포함한다. 상기 언급한 방법에 의해 제조되는 그래핀 층은 그래핀의 단일층 또는 복수층을 포함할 수 있다. 비제한적 예로서, 상기 그래핀 층의 두께는 1 층 내지 50 층 범위에서 조절할 수 있다.

[0060] 기체(10) 상에 그래핀 층(20)을 형성하는 일 구현예에 있어서, 금속 기체를 물 형태로 관 형태의 로(furnace)에 넣고 탄소 소스를 포함하는 반응가스를 공급하고 상압에서 열처리 함으로써 그래핀 층을 성장시키고, 상기 금속 기체 상에 형성된 그래핀 층(20)을 제 1 롤러부(110)에 의해 제 1 유연성 기체(31)에 접촉시킴으로써 금속 기체-그래핀 층-제 1 유연성 기체의 적층체(50)를 형성할 수 있다. 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℃의 온도로 열처리하면 상기 탄소 소스에 존재하는 탄소 성분들이 결합하여 6각형의 판상 구조를 형성하면서 그래핀 층이 성장된다.

[0061] 구체적으로, 제 1 유연성 기체(31)는 상기 언급한 기체에 형성된 그래핀 층 상에 접촉되어, 제 1 롤러부(110)로 공급된다. 상기 제 1 유연성 기체는 상기 기체로부터 그래핀 층의 전사를 용이하게 하기 위하여 그의 표면에 형성된 점착층을 추가로 포함할 수 있다. 상기 점착층의 재료는 특별히 제한되지 않으며, 전사를 용이하게 하기 위해 당업자가 통상적으로 사용할 수 있는 것이라면, 제한 없이 사용가능하다. 예를 들어, 상기 점착층은 점착 테이프(adhesive tape), 풀(glue), 에폭시수지(epoxy resin), 광연화용 테이프(UV 가시광, 전자선, UV/EB), 열박리성 테이프 또는 수용성 테이프 등을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[0062] 상기 언급한 화학기상증착 방법은, 일반적으로, 그래핀의 대면적 성장에 유리하지만, 촉매층을 제거하기 위한 에칭 공정뿐만 아니라 약 900℃ 이상의 고온을 견딜 수 있는 단단한 기판이 요구되어 성장된 기판 상에 그래핀의 직접적인 이용 또는 저온에서 폴리머 기판의 이용을 제한할 수 있다. 그러므로, 본원에 있어서, 롤투를 공정을 이용하여 유연성 기체 상에 그래핀 층을 전사하는 공정은 폴리머에 기반하는 유연성/연신 가능성이 있는 전자 제품을 위해 특별히 요구되는 본질적으로 요구되는 과정이다. 그러나, 상기 그래핀 층의 전사는 CVD 로 (furnace) 내부에 반응 온도의 불균등성(inhomogeneity) 뿐 아니라, 단단한 기판의 크기 제한 때문에 수 인치 스케일 내로 제한되어 왔는 바, 본원에서는 롤투를 형태의 전사 장치를 이용하여 대면적의 그래핀 층을 용이하

게 전사하고자 한다. 이하에서는, 롤투롤 공정을 이용하여 그래핀 층을 전사하는 과정을 보다 구체적으로 설명한다.

- [0063] 상기와 같은 방법으로, 기재(10) 상에 그래핀 층(20)과 제 1 유연성 기재(31)를 접촉시켜 제 1 롤러부(110)를 통과시킴으로써, 금속 기재-그래 층-제 1 유연성 기재의 적층체(50)를 형성(S1)한다. 상기 적층체는 이후 제 2 롤러부(120)로 공급되기 전에 전처리 공정으로 냉각 또는 플라즈마 공정이 추가로 수행될 수 있다. 상기 제 1 롤러부(110)는 도 1에서와 같이 서로 마주보는 하부 롤러 및 상부 롤러 한 쌍으로 구성될 수도 있으나, 필요에 따라 복수개의 롤러를 추가로 포함할 수 있다. 예를 들어, S1 단계의 공정이 길어지는 경우, 도입되는 금속 기재 상에 그래핀 층과 제 1 유연성 기재, 또는 적층체가 아래 방향으로 휨 또는 처지는 현상을 방지하기 위하여, 복수개의 롤러를 추가로 포함할 수 있다.
- [0064] 이어서, 상기 적층체(50)를 제 2 롤러부(120)를 이용하여 에칭 용액(60) 내로 함침시켜 통과하도록 함으로써 상기 적층체로부터 상기 기재를 제거함과 동시에 상기 그래핀 층을 상기 제 1 유연성 기재(51) 상에 전사하는 단계(S2)를 거친다. 상기 에칭 용액은 기재 또는 촉매층을 포함하는 기재만을 선택적으로 에칭할 수 있는 수용액으로서, 예를 들어, 암모늄 퍼설페이트($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$), HF, BOE, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, 또는, 염화 철(Iron(III) Chloride, FeCl_3), 또는 CuCl_2 등을 포함하는 용액일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 에칭 용액은 기재의 종류에 따라 선택하여 사용할 수 있다. 예를 들어, 상기 기재가 Ni, 또는 Cu인 경우 FeCl_3 에 의해 에칭 공정이 수행될 수 있다. 또한 상기 언급한 에칭 방법 외에도 반응 이온 식각, 이온밀링, 애싱(ashing)등으로 상기 기재를 제거할 수 있다.
- [0065] 상기 에칭에 의해 금속 기재를 제거하는 공정은 필요에 따라 한 번 또는 복수회 반복할 수 있다. 예컨대, 도 1에서와 같이 에칭 공정을 한 번 수행하거나, 도 2에서와 같이 제 2 롤러부(120)에 의해 에칭 공정을 여러 번 수행할 수 있다. 도 2를 참조하면, 상기 에칭 공정은 챔버 안에 복수개의 롤러를 상하부에 반복 배치함으로써 상기 적층체가 에칭 용액 상에 복수회 함침시켜 통과되도록 할 수 있다. 상기 에칭 공정을 복수회 반복함으로써 적층체가 포함하고 있는 기재 또는 촉매층을 포함하는 기재를 보다 완벽하게 제거할 수 있다.
- [0066] 또한, 도 2에서와 같이 상기 에칭 공정을 복수회 반복하는 경우, 서로 다른 농도를 가지는 에칭 용액을 사용할 수 있으며, 이에 의해 에칭 용액의 농도에 따라 에칭 정도를 조절할 수 있다. 예를 들어, 제 2 롤러부(120)의 도입부에서 많은 양의 금속 기재를 한번에 제거해야 하는 경우에는 고농도의 에칭 용액을 사용할 수 있으며, 미량의 금속 용액을 추가적으로 제거해야 하는 제 2 롤러부의 말단부에서는 저농도의 에칭 용액을 사용할 수 있다.
- [0067] 상기와 같은 에칭 공정에 의하여 상기 적층체에서 상기 기재는 제거되고, 상기 기재 상에 형성되어 있던 그래핀 층은 상기 금속 기재의 제거에 의해 제 1 유연성 기재로 전사된다.
- [0068] 도 2에서와 같이 상기 제 2 롤러부(120)가 챔버 형태인 경우, 챔버 내의 온도를 조절하는 제어장치 및/또는 에칭 용액의 농도를 조절하는 제어장치를 추가로 구비할 수 있다.
- [0069] 상기 언급한 방법에 의해 제 1 유연성 기재(31) 상에 형성된 그래핀 층을 제 3 롤러부(130)에 공급하기 전에 상기 제 1 유연성 기재(31) 상에 전사된 그래핀 층을 세정 및/또는 건조하는 공정을 추가로 수행할 수 있다. 상기 세정 및/또는 건조 공정은 모두 롤투롤 공정에 의하여 수행될 수 있다. 예컨대, 도 3에서 도시된 바와 같이, 상기 각 공정은 복수개의 롤러를 포함하는 제 5 롤러부(150)에서 수행될 수 있다. 상기 세정 공정은 그래핀 층으로부터 화학적 잔류물(chemical residues)를 제거하기 위해 IPA(이소프로필알콜), 탈이온수 등을 사용하여 수행될 수 있다.
- [0070] 마지막으로, 상기 제 1 유연성 기재(31) 상에 그래핀 층을 제 3 롤러부(130)에 의해 제 2 유연성 기재(32) 상에 전사시키는 단계(S3)가 수행된다. 보다 구체적으로, 상기 그래핀 층이 전사된 제 1 유연성 기재(31) 및 상기 그래핀 층(20) 상에 접촉된 제 2 유연성 기재(32)를 전사 롤러(transfer roller)로 롤링하여 상기 그래핀 층을 상기 제 2 유연성 기재 상에 전사시킬 수 있다. 상기 롤링과 동시에 열처리를 수행하여 상기 제 1 유연성 기재로부터 상기 그래핀 층을 용이하게 탈착시키는 것을 포함할 수 있다. 따라서, 상기 공정을 통하여 상기 그래핀 성장 지지체로부터 제 2 유연성 기재 상에 대면적의 그래핀 층을 전사할 수 있으며, 보다 용이하게 단시간 내 저비용으로 전사 공정을 수행할 수 있다.
- [0071] 상기 언급한 롤투롤 전사 방법에 의해 유연성 기재(30) 상에 형성된 그래핀 층을 보호하기 위하여 보호층(60)을 형성할 수 있다. 상기 보호층(60) 역시 롤투롤 공정에 의해 수행될 수 있다.

- [0072] 예컨대, 도 4a 를 참조하면 상기 보호층(60)은 제 1 유연성 기재(31) 상에 전사된 그래핀 층(20) 상에 형성될 수 있다. 또한 도 4b를 참조하면 상기 보호층은 제 2 유연성 기재(32) 상에 전사된 그래핀 층 상에 형성될 수 있다. 상기 보호층(60)은 유연성 기재 상에 형성된 그래핀 층을 보호하기 위해 사용되며, 그 재료에 있어 특별히 제한되지 않는다. 예를 들어, 상기 보호층은 PMMA (poly methyl methacrylate), PR (photoresist), ER (electron resist), SiO_x, 또는 AlO_x 등을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [0073] 도 5는 상기한 방법에 의해 제조되는, 유연성 기재(30) 상에 형성된 그래핀 층(20)의 단면을 나타낸 모습이다. 도 5a 내지 도 5c를 참조하면, 상기 유연성 기재(30) 상에 형성된 그래핀 층은 롤(roll) 형태를 가진다. 보다 구체적으로, 도 5a에서는 롤 형태의 제 2 유연성 기재(32) 상에 그래핀 층(20)을 도시하며, 이는 도 2에서 도시하는 구현예에 의해 제조될 수 있다. 또한 도 5c에서와 같이 상기 그래핀 층 상에 추가로 보호층(60)이 형성되어 있을 수 있다.
- [0074] 도 5b에서와 같이 상기 그래핀 롤은 제 2 유연성 기재 뿐만 아니라 제 1 유연성 기재 상(31)에 형성되어 있는 그래핀 층일 수 있다.
- [0075] 도 5에서는 유연성 기재 상에 형성된 그래핀 층이 그래핀 롤(roll) 형태인 것만을 도시하였으나, 도 6에서와 같이 시트 형태일 수 있다. 즉, 상기 그래핀 층은 시트 형태의 유연성 기재 상에 형성되어 있을 수 있다. 예를 들어, 상기 그래핀 층(20)은 제 1 유연성 기재(31) 또는 제 2 유연성 기재(32) 상에 형성될 수 있으며, 상기 그래핀 층 상에 보호층(60)을 추가로 포함할 수 있다. 또한, 도 5 내지 도 6에서는 도시 하지 않았으나, 유연성 기재 상에 형성된 그래핀 층은 호일, 판, 판 또는 와이어 등 다양한 형태를 가질 수 있으며, 그 형태에 제한되지 않는다.
- [0076] 도 7는 본원의 예시적 구현예에서 성장 및 전사된 대면적 그래핀 층을 보여 주는 사진이다. 도 7a는 롤 형태의 그래핀 성장 지지체 호일을 판 형태의 CVD 로(furnace) 내에 위치시킨 것이며, 단면은 1000℃에서 CH₄ 및 H₂ 가스와 반응하는 금속 호일을 보여 준다. 도 7b는 본원의 예시적 구현예에서 그래핀 성장 지지체 호일 상에 성장된 그래핀 층 상에 유연성이 있는 지지체를 롤투롤 접착하는 공정을 보여 주며, 도 7c는 A4 크기의 PET 시트 상에 전사된 투명 대면적 그래핀 층이며 및 가장 자리 영역을 확대한 사진이다. 도 7d는 유연성 기판에 그래핀을 전사한 후 스크린 프린팅 기술을 이용하여 은 전극을 도포하는 과정을 나타내는 사진이다. 도 7e는 그래핀을 이용하여 만든 터치 스크린을 나타내며 7f는 그래핀 기반의 터치 스크린의 동작 여부를 보여주는 사진이다.
- [0077] 이하, 본원에 대하여 실시예를 이용하여 더욱 구체적으로 설명하지만, 본원이 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0078] 도 7은 본원의 실시예들에 있어서 그래핀의 롤-기반 합성 및 전사 공정을 나타내는 사진이다: a) 8-인치 석영 반응기에 삽입되는 7.5-인치 석영관 주변을 감싸는 구리 호일. 하부 이미지는 상기 구리 호일이 고온에서 CH₄ 및 H₂ 가스와 반응하는 단계를 보여준다; b) 120℃ 에서 열 박리 테이프에서 PET 필름으로 그래핀 필름의 롤투롤 전사; c) 35-인치 PET 시트 상에 전사된 투명 초대면적 그래핀 필름; d) 그래핀/PET 필름 상에 은 페이스트 전극의 스크린 프린팅 공정. 삽입도는 상기 조립 전에 은 전극으로 패터닝된 3.1-인치 그래핀/PET 패널을 나타낸다; e) 뛰어난 유연성을 보여주는 조립된 그래핀/PET 터치 패널; f) 제어 소프트웨어를 가진 컴퓨터에 연결된 그래핀-기반 터치-스크린 패널.
- [0079] 하기 실시예들에 있어서 그래핀 합성을 위하여, 8인치 넓이-관형 석영 반응기(tubular quartz reactor, 도 7a)가 CVD 시스템에 사용되며, 이는 단층 그래핀 필름이 대각선(diagonal) 방향으로 30 인치만큼의 큰 크기(dimension)를 가진 구리 호일의 롤 위에 합성되게 한다(도 7c). 온도 구배(gradient)는 보통 관형 반응기 안에서 방사상 위치에 의존하여 존재하여, 때때로 구리 호일 상에서 그래핀의 비균질적(inhomogeneous) 성장의 결과를 가져다 주었다. 이 문제를 해결하기 위해, 구리 호일로 싸여진 ~ 7.5-인치 석영관을 8-인치 석영관 안에 삽입하여 서스펜드(suspended)시켰다. 이런 방식으로, 반응 온도에서 방사상 비균질성(inhomogeneity)은 최소화될 수 있다.

실시예 1

- [0080] 1. 상압에서 구리 호일 상에 대면적 그래핀 층의 성장
- [0081] Cu의 롤 형태의 호일(두께 : 25 μm 및 크기 : 210 x 297 mm^2 , Alfa Aesar Co.)이 석영 튜브 내에 로딩되었고, 이후 상압 하에서 1,000 $^{\circ}\text{C}$ 로 가열되었다. 탄소 소스를 포함하는 가스 혼합물($\text{CH}_4 : \text{H}_2 : \text{He} = 50 : 15 : 1000$ sccm)을 공급하여 그래핀을 상기 Cu 호일 상에 성장시킨 후, 퍼니스(furnace)를 이동시켜주면서 Ar 또는 He를 흘려 주어 단시간에 $\sim 10^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 의 속도로 실온으로 냉각하여 (도 8), 상기 Cu 호일 상에 성장된 그래핀 층을 수득하였다. 수득한 그래핀을 PET 기판으로 전사한 후 투과도 측정(95% at 550nm)을 하여 그래프를 도시화 하였다 (도 9b).
- [0082] 2. 롤투롤 전사 공정
- [0083] 이후, 상기 Cu 호일 상에 형성된 그래핀 층 상에 접착 물리를 통하여 열 박리성 테이프(thermal release tape)를 접착시켰다. 다음, 상기 Cu 호일-그래핀 층-열 박리성 테이프 적층체를 0.5 M FeCl_3 또는 암모늄 퍼설페이트($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$), 에칭 수용액에 함침시켜 전기화학적 반응에 의하여 Cu 호일을 에칭하여 제거하였다. 이후, 전사 롤러를 통하여 제 2 유연성 기재 상에 상기 그래핀 층을 접촉시키고 롤링하면서 열을 가함으로써 상기 열 박리성 테이프로부터 상기 그래핀 층을 탈착시킴으로써 상기 그래핀 층을 상기 제 2 유연성 기재 상에 전사시키는 공정을 완성하였다(도 7).
- [0084] 도 9는 본원의 실시예에 따른 그래핀 성장 지지체 상에 성장된 그래핀 층의 광학 특성을 보여 주는 스펙트럼이다. 도 9a 의 라만 스펙트럼은 그래핀 성장용 금속 촉매층을 포함하는 그래핀 성장 지지체 호일 상에 합성된 상기 그래핀 층이 우세하게 단일층 또는 이중층의 그래핀을 포함하며 우수한 품질의 그래핀 구조를 나타내는 작은 D-밴드 피크를 갖는 것을 보여준다. 도 9b를 참조하면, 상기 그래핀 성장 지지체 상에 성장된 그래핀 층은 95% 투명도를 나타내며, 상기 그래핀 층의 시트 저항은 $\sim 510 \text{ Ohm}/\text{square}$ 이었다.

실시예 2

- [0085] 본 실시예에 따른 롤투롤 전사 공정은 하기 단계를 포함한다 (도 1 참조) : (i) 구리 호일 상에 형성된 그래핀에 폴리머 지지체(supports)의 접착(adhesion) ; (ii) 상기 구리 층의 에칭; 및 (iii) 상기 그래핀 층의 박리(release)와 목적 기재(target substrate) 위로 전사.
- [0086] 상기 접착 단계에서, 구리 호일 위에 성장시킨 그래핀 필름을, 두 롤러 사이를 통과시킴으로써 접착층에 의하여 코팅된 박막 폴리머 필름에 부착시켰다. 다음 단계에서, 상기 구리 층은 수성 0.1 M 과황산 암모늄 용액 [ammonium persulphate solution, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$]을 사용하여 전기화학 반응(electrochemical reaction)에 의해 제거시켰다. 마지막으로, 상기 그래핀 필름을 고정하는(holding) 접착력을 제거함으로써 상기 폴리머 지지체(support)로부터 목적 기재로 전사시켰다. 열 박리성 테이프를 이용할 때, 열 처리에 의해 상기 그래핀 필름은 상기 테이프로부터 분리되고 상대 기재(counter-substrate)로 박리된다 (도 1). 상기 제 1 단계에서 목적 기재가 영구적 접착에 의한 상기 구리 호일에 직접적으로 붙어 있을 경우 제 3 단계는 필요하지 않다.
- [0087] 합성의 제 1 단계에서, 구리 호일의 롤을 상기 관형 석영관으로 삽입하고, 그리고 나서 90 mtorr 에서 8 s.c.c.m. H_2 유량으로 1,000 $^{\circ}\text{C}$ 에서 가열하였다. 1,000 $^{\circ}\text{C}$ 에 도달한 후에, 상기 샘플은 유속 또는 압력의 변화 없이 30분 동안 열처리하였다. 이어서, 상기 구리 호일은 수 μm 에서부터 100 mm까지 결정립 크기를 증가시키기 위해 추가적으로 열처리 하였다. 그리고 나서, CH_4 및 H_2 의 가스 혼합물을 30분 동안 24 s.c.c.m. 및 8 s.c.c.m.의 속도로 각각 460 mtorr 에서 흘려주었다. 마지막으로, 상기 샘플은 90 mtorr 의 압력 하에서 H_2 흐름과 함께 실온으로 빠르게 냉각시켰다($\sim 10^{\circ}\text{C} \text{ s}^{-1}$) (도 7).
- [0088] 상기 성장 후에, 상기 구리 호일에 성장시킨 그래핀 필름은 두 롤러 사이에서 약한 압력 ($\sim 0.2 \text{ MPa}$)을 가함으로써 열 박리성 테이프(Jinsung Chemical Co. 및 Nitto Denko Co.)에 부착되었다. 구리 호일 에칭 용액(etchant)으로 채워진 플라스틱 베스에서 상기 구리 호일을 에칭한 후에, 상기 테이프 상에 전사된 그래핀 필름은 나머지 에칭 용액을 제거하기 위해 탈이온수(deionized water)로 세정하였고, 이어서, 필요에 따라 평면 또는 곡선 표면의 임의의 종류에 전사될 수 있다. 상기 열 박리성 테이프 상의 그래핀 필름을 목적 기재와 함께 롤러 사이에 삽입하고 온화한 열($\sim 90\text{-}120^{\circ}\text{C}$)에 노출시켜, $\sim 150\text{-}200 \text{ mm min}^{-1}$ 의 전사 속도로 상기 테이프로부터

목적 기재로 상기 그래핀 필름의 전사가 이루어졌다(도 7b). 상기 동일 기재에 대하여 이러한 단계를 반복함으로써, 다층 그래핀 필름이 제조될 수 있으며 향상된 전기적 및 광학적 특성을 나타낸다. 도 7c는 188 μm -두께 폴리에틸렌 테레프탈레이트(polyethylene terephthalate; PET) 기재의 물에 전사된 30-인치 다층 그래핀 필름을 나타낸다. 도 7d는 그래핀/PET 투명 전도성 필름을 기반으로 하여 4-선 터치-스크린 패널을 제조하는데 사용된 스크린-프린팅 공정을 나타낸다. 전극 및 도트 스페이서를 프린팅 후에, 상부 및 하부 패널을 조심스럽게 조립하고 노트북 컴퓨터에 설치된 컨트롤러에 연결하였으며(도 7e-f), 후술하는 바와 같이 뛰어난 신축성을 보여준다(도 10d). 본 실시예에서 기술된 CVD 그래핀 및 롤-투-롤 방법의 확장성(scalability)과 가공성(processability)은 대규모에서 그래핀-기반 전자 디바이스의 연속적인 제조를 가능하게 할 것으로 예상된다.

[0089] 도 10은 SiO_2 /실리콘 및 PET 기재 상에 롤투롤 전사를 이용하여 제조된 그래핀 필름의 광학적 특성을 나타낸다. 도 10a는 상이한 개수의 적층된 층을 가진 그래핀 필름의 라만 스펙트럼으로서, 왼쪽 삽입도는 4-인치 SiO_2 (300 nm)/실리콘 웨이퍼 상에 전사된 그래핀 층의 사진을 나타내며, 오른쪽 삽입도는 >95% 단층 커버리지(coverage)를 나타내는 단층 그래핀의 전형적인 광학 현미경 사진이다. PMMA-보조 전사 방법이 이 샘플에 대하여 이용되었다. 도 10b는 석영 기재 상에 롤투롤 전사된 그래핀 필름의 UV-vis 스펙트럼이다. 상기한 바와 같이 합성된 그래핀 필름을 라만 스펙트럼(Raman spectra)을 이용하여 분석될 때 대부분 그래핀 단층을 포함하는 것으로 보인다(도 10a). 그러나, 원자 힘 현미경(atomic force microscope; AFM)과 투과전자현미경(transmission electron microscope; TEM) 이미지는 종종 이중층 및 다층 아일랜드(island)를 보여준다(도 12 및 도 15). 그래핀 층이 순차적으로 전사됨에 따라, G- 및 2D-밴드 피크의 강도는 함께 증가하지만, 그러나 그들의 비율은 현저하게 변화하지 않는다. 이것은, 흑연(graphite)과는 달리, 상부 및 하부 층의 육각형 격자가 랜덤하게 배향되기 때문이고, 그래서 각각 단층의 고유 특성은 다층으로 적층된 후에도 여전히 변하지 않고 유지된다; 이것은 분명하게 흑연 결정으로부터 벗겨진 다층 그래핀의 경우와 다르다. 랜덤하게 적층된 층은 전자밴드 구조에서 중요한 변화 없이 독립적으로 행동하고, 그래핀 필름의 전체적인 전도도는 적층된 층의 수에 비례한 것처럼 보인다. 상기 광학 투과율은 추가적 전사에 대해 보통 ~2.2-2.3% 만큼 감소하였으며, 이는 평균 두께가 약 단층인 것을 의미한다.

[0090] 그래핀의 고유한 전자밴드 구조는, 게이트 바이어스 또는 화학적 도핑에 의해 유발된 전기장에 따른 전하 캐리어 농도의 변화를 가능하게 하며, 이는 면 저항의 향상의 결과를 가져온다. 그래핀 필름의 전기적 특성은 층-by-층(layer-by-layer) 스택킹 방법을 이용하여 형성하였고 또한 연구하였다.

[0091] 도 11은 롤투롤 전사된 그래핀 필름의 전기적 특성 분석을 나타낸다.

[0092] 도 11a는, 열 박리성 테이프 및 PMMA-보조 습식 전사 방법이 결합된 롤투롤(R2R) 건식 전사 방법을 이용하여 전사된 그래핀 필름의 면 저항을 나타낸다. 도 11b는 본 실시예로부터 면저항과 다른 참고문헌으로부터 취한 투과율 플롯(plot)의 비교를 나타내며, 점선(dash) 화살표는 더 낮은 투과율에서 예상된 면 저항을 나타낸다. 상기 스킴(scheme)은 참조문헌 [Li, X. et al. Transfer of large-area graphene films for high-performance transparent conductive electrodes. Nano Lett. 9, 4359 - 4363 (2009)]로부터 차용(borrow)된다.

[0093] 도 11c는, 진공에서 단층 그래핀 홀(Hall) 바 디바이스의 전기적 성질을 나타내는 것으로서, 4-칩 비저항은 상온 및 $T = 6 \text{ K}$ 에서 단층 그래핀 홀 바에서 게이트 전압의 함수로서 측정되었다. $T = 6 \text{ K}$ 와 $B = 9 \text{ T}$ 에서의 QHE 효과는 같은 디바이스로 측정되었다. 세로 비저항(longitudinal resistivity) ρ_{xx} 및 홀 전도도 σ_{xy} 는 게이트 전압의 함수로서 표시된다. 단층 그래핀에 대한 전형적인, $\nu = 2, 6$ 및 10에 해당하는 첫번째 3개의 반-정수 플래토의 시퀀스가 명확히 보인다. 상기 디바이스의 홀 효과 이동도는 6 K에서 $\mu_{\text{Hall}} = 7,350 \text{ cm}^{-2} \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (295 K에서 $\sim 5,100 \text{ cm}^{-2} \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$)이다(스케일 바(삽입도) = 3 μm).

[0094] 도 11d는, 인장 스트레인 하에서 ITO/PET 전극과 비교하여 그래핀-기반 터치-스크린 디바이스의 전자기계적 특성을 나타낸다.

[0095] 보통, 97.4% 투과율을 가진 그래핀 필름의 면 저항은, 폴리메틸 메타크릴레이트 (polymethyl methacrylate; PMMA)와 같은 가용성 폴리머 지지체에 의해 전사될 때 $\sim 125 \Omega \square^{-1}$ 만큼 낮다(도 11a). 습식-전사 방법을 이용하여 달성할 수 있는 전사가능한(transferrable) 크기는 스핀-코팅된 PMMA 층의 약한 기계적 강도때문에 웨이퍼의 수 인치 이하로 제한된다. 그러나, 열 박리성 테이프에 의해 보조된 롤투롤 건식 전사의 규모는 원칙적으로 제한되지 않는다. 롤투롤 건식 전사의 공정에서, 제 1 층 그래핀은 때때로 PMMA-보조 습식전사 방법보다 약 2 배

지 3 배 큰 면 저항을 나타낸다. 층의 수가 증가하는 것과 같이, 저항은 습식 전사 방법과 비교하여 더 빨리 떨어진다(도 11a). 상기 기재와 제 1 층의 접촉은 열 박리성 테이프로부터 그래핀 필름의 완전한 분리를 위하여는 충분히 강하지 않다는 것에 대한 가정을 한다(도 13). 그것의 결과로서, 상기 그래핀 필름 상에 기계적 손상이 있을 수 있으며, 이는 전체 면 저항을 증가시킨다. 추가 그래핀 층이 상기 기재 표면의 접촉에 의해 직접적으로 영향을 받지 않기 때문에, 롤투를 방법에 의해 준비된 다층 그래핀의 면 저항은 습식 전사 경우에 대한 것으로부터 많이 다르지 않다.

[0096] 표준 전자-빔 리소 그래피는 종래 300-nm SiO₂/Si 기재 상에서 그래핀 홀 바(Hall bars)를 제조하는데 사용되었다(도 11c). 도 11c 은 진공에서 단층 그래핀 홀(Hall) 바 디바이스의 전기적 성질을 나타내는 것으로서 상온(블랙에서) 및 저온(T = 6K)에서 둘 다 0 자기장에서 백 게이트 전압(V_{bg})의 함수로서 4-침 비저항은 상온 및 T = 6 K 에서 단층 그래핀 홀 바에서 게이트 전압의 함수로서 측정되었다. T = 6 K와 B = 9 T에서의 QHE 효과는 같은 디바이스로 측정되었다. 세로 비저항(longitudinal resistivity) ρ_{xx} 및 홀 전도도 σ_{xy} 는 게이트 전압의 함수로서 표시된다. 단층 그래핀에 대한 전형적인, $\nu = 2, 6$ 및 10에 해당하는 첫번째 3개의 반-정수 플래토의 시퀀스가 명확히 보인다. 상기 디바이스의 홀 효과 이동도는 6 K에서 $\mu_{Hall} = 7,350 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (295 K에서 $\sim 5,100 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$)이다 (스케일 바(삽입도) = 3 μm). 그래핀 특정 게이트 바이어스의 급격한(sharp) Dirac 피크에 대한 의존도 및 저온에서 $7,350 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 의 유효 홀(Hall) 이동도를 관찰하였다. 이것은 6 K 및 B = 9 T의 자기장에서의 양자 홀 효과(quantum Hall effect; QHE)의 관측을 가능하게 한다(도 4c, 오른쪽). 단층 그래핀의 핑거프린트(fingerprint), 반-정수 양자 홀 효과는 $R_{xy} = 1/2, 1/6$ 및 $1/10(h/e^2)$ 에서 $\nu = 2, 6$ 및 10의 충전률에서 각각 플래토(plateaus)로 관찰되었다. 상기 플래토의 시퀀스(sequence)가 전자 측 및 정공(hole) 측에 대하여 유지되었지만, 정공 측 상에서 완전히 양자화된 값으로부터 약간 편차(deviation)가 있다.

[0097] 또한, 그래핀/PET 터치-스크린 패널의 전자기적 특성은 측정되었다(도 11d). 도 11d 는 ~2-3% 스트레인(strain) 하에서 쉽게 브레이크되는 ITO-기반 터치 패널과는 달리, 그래핀-기반 패널은 최고 6% 스트레인까지 견딘다; 이것은 그래핀 자체가 아니고 프린팅된 은(silver) 전극(도 11d)에 의해 제한된다.

[0098] 도 12는 본원의 실시예 2에 따른 다양한 두께의 Cu 호일 상에 그래핀 층이 성장되었을때의 그래인(grain) 크기를 보여주는 사진이다. 고온에서 그래핀이 성장됨으로써 구리의 그래인(grain) 역시도 커짐을 확인할 수 있다.

[0099] 도 13은 본원의 실시예 2에 따른 Cu 호일 상에 성장된 그래핀을 롤투를 방법을 통해 유연한 PET 기관으로 전사한 후의 전자현미경(SEM) 사진이다.

[0100] 도 14는 본원의 실시예 2에 따른 Cu 호일 상에 성장된 그래핀을 유연한 PET 기관으로 전사한 후의 원자힘 현미경(AFM) 사진이다.

[0101] 도 15는 본원의 실시예 2에 따른 Cu 호일 상에 성장된 그래핀을 TEM grid로 옮긴 후 투과전자현미경(TEM)을 통해 성장된 그래핀의 층수를 확인한 사진이다.

[0102] 요약하면, 본원에 의하여 대면적 구리 기재 상에 그래핀의 롤투를 제조를 개발하고 증명하였다. 그래핀 필름의 다층 전사는 그래핀의 전기적 및 광학적 특성을 상당히 개선한다. 롤투를 및 CVD 방법의 확장성과 가공성 및 그래핀 필름의 유연성과 전도도가 주어지면, ITO를 대체하는 대규모 투명 전극의 상업적 생산이 가까운 미래에서 실현될 것을 예상한다.

[0103] 이상, 실시예를 들어 본원을 상세하게 설명하였으나, 본원은 상기 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.

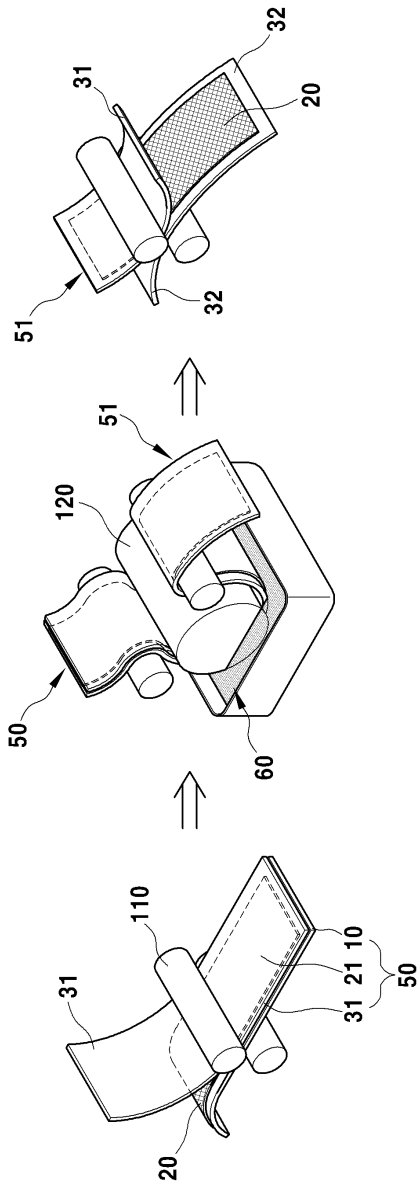
부호의 설명

- [0104] 10: 기재
- 11: 촉매층

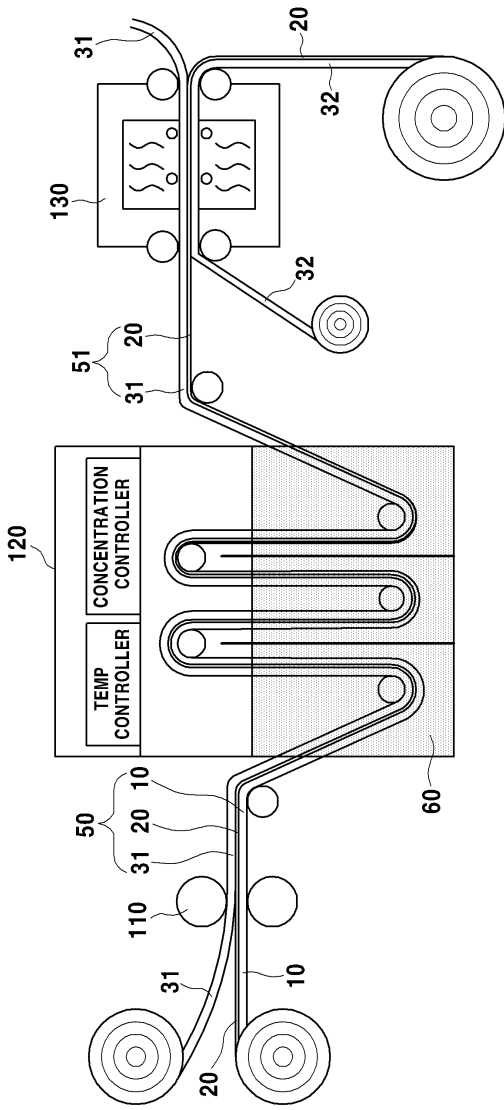
- 20: 그래핀 층
- 30: 유연성 기재
- 31: 제 1 유연성 기재
- 32: 제 2 유연성 기재
- 50: 적층체
- 60: 에칭 용액
- 51: 금속 기재가 제거된 적층체
- 60: 보호층
- 110: 제 1 롤러부
- 120: 제 2 롤러부
- 130: 제 3 롤러부
- 140: 제 4 롤러부
- 150: 제 5 롤러부

도면

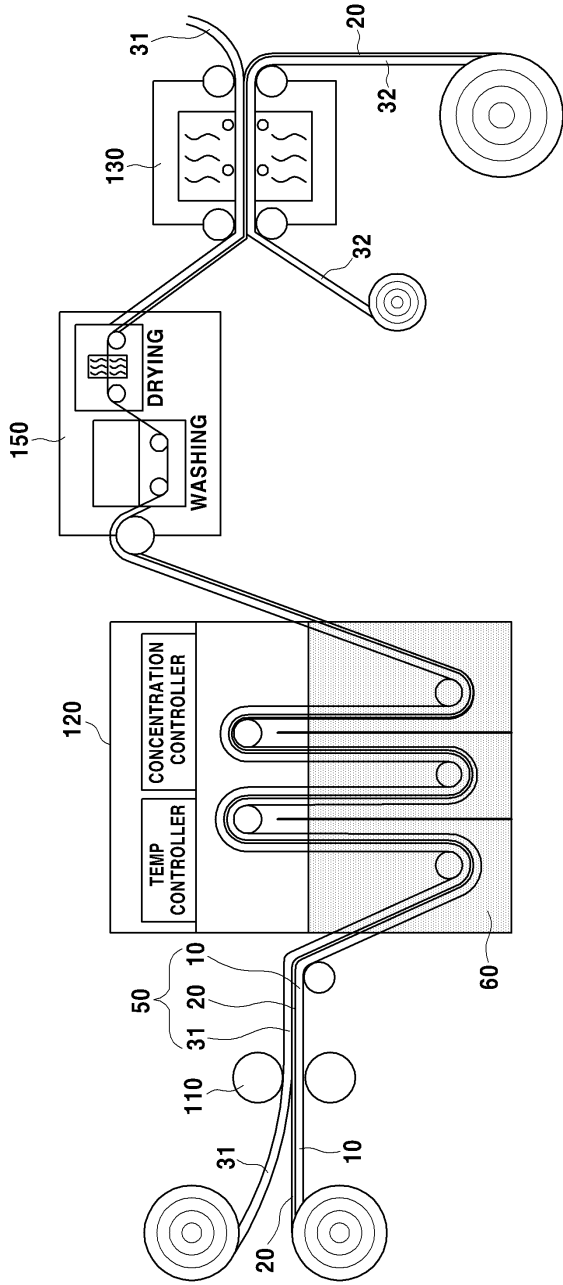
도면1



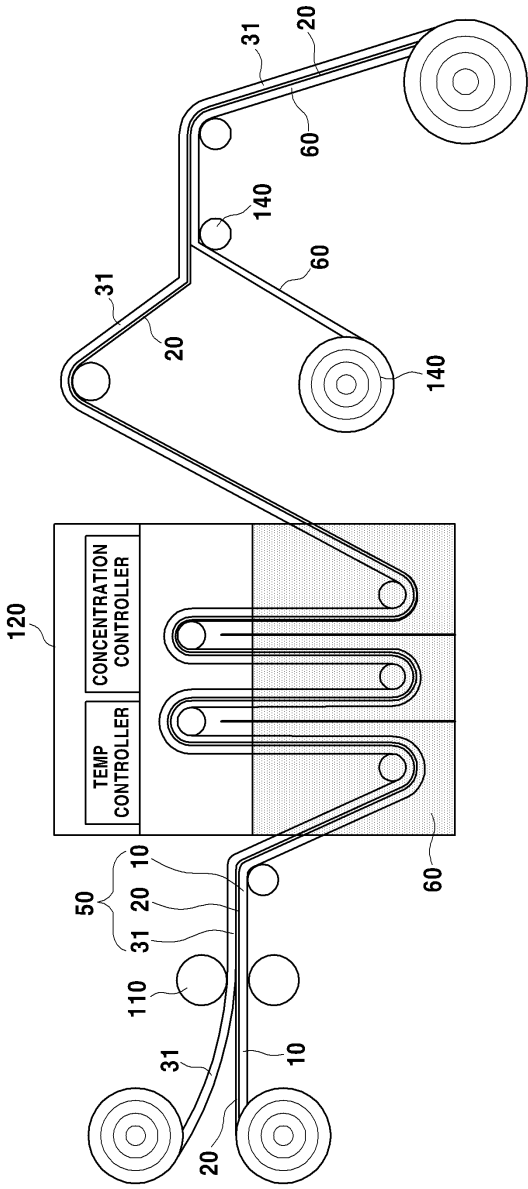
도면2



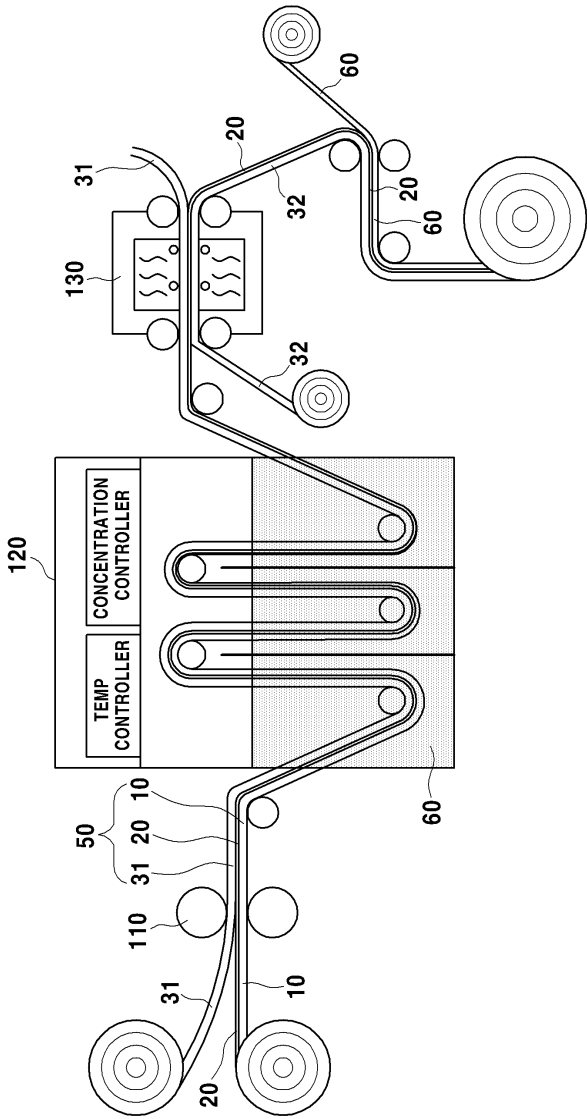
도면3



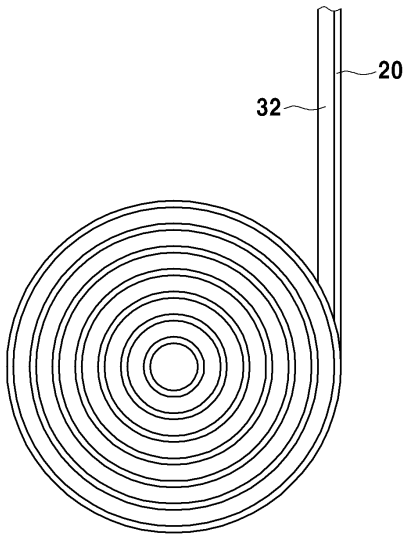
도면4a



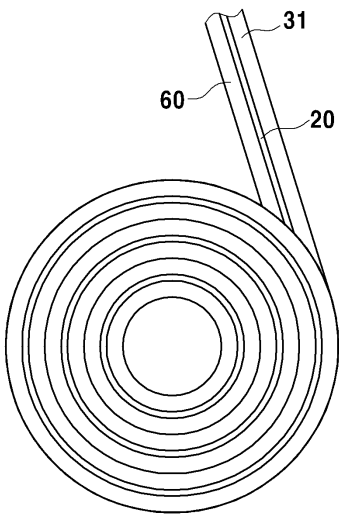
도면4b



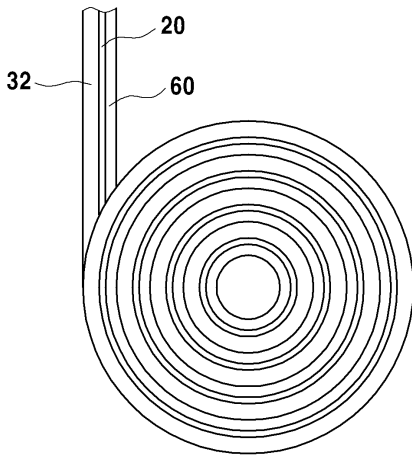
도면5a



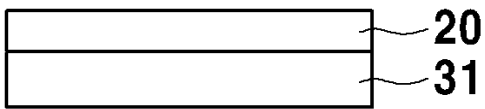
도면5b



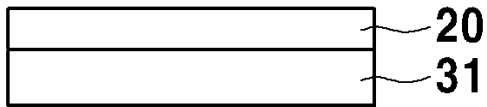
도면5c



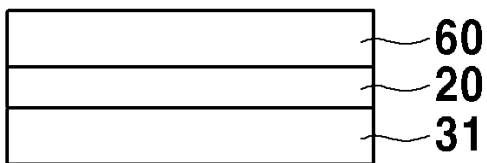
도면6a



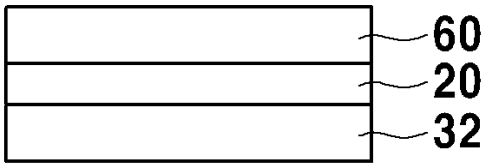
도면6b



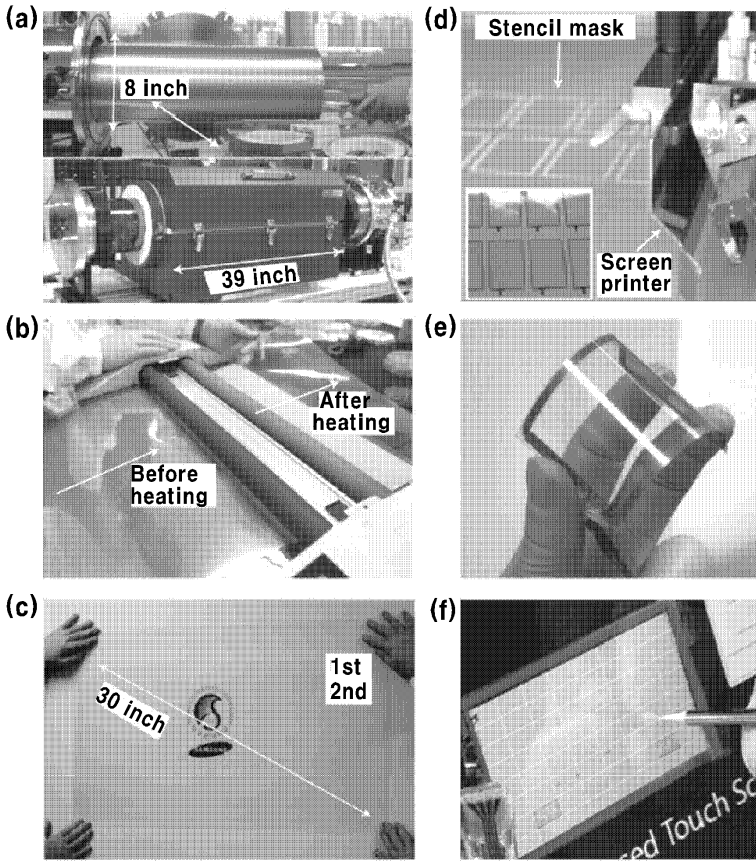
도면6c



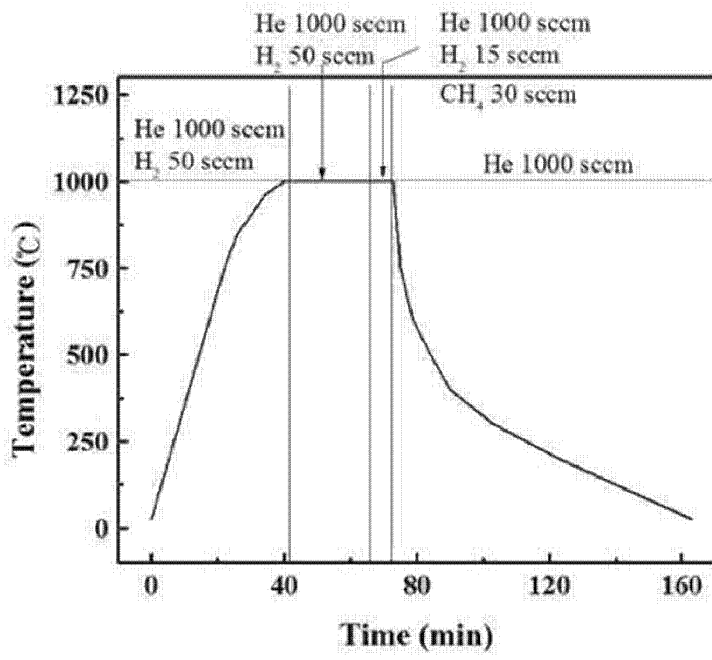
도면6d



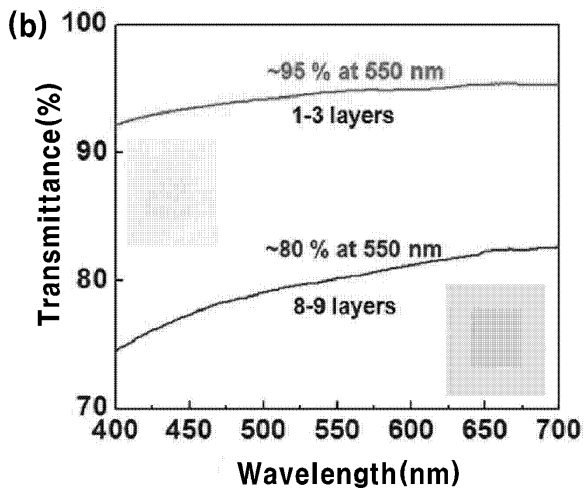
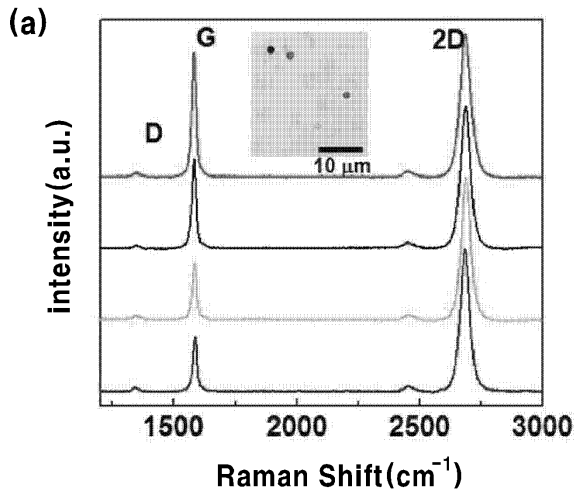
도면7



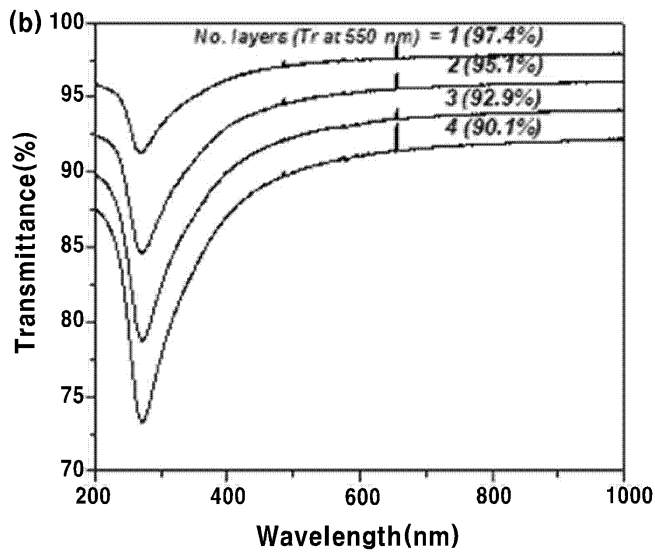
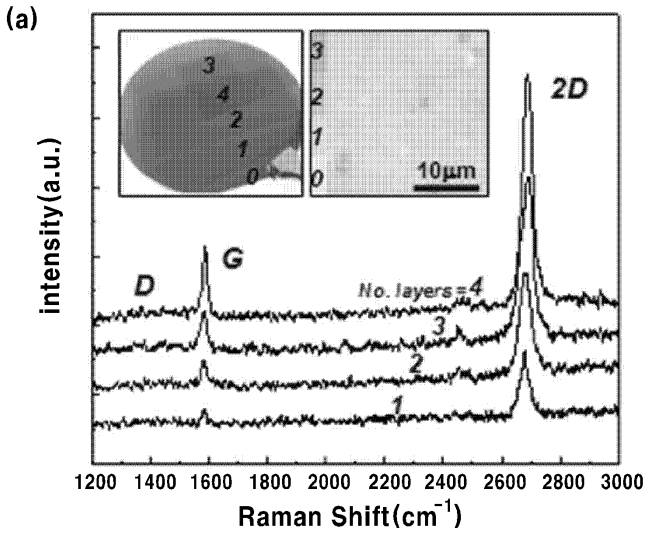
도면8



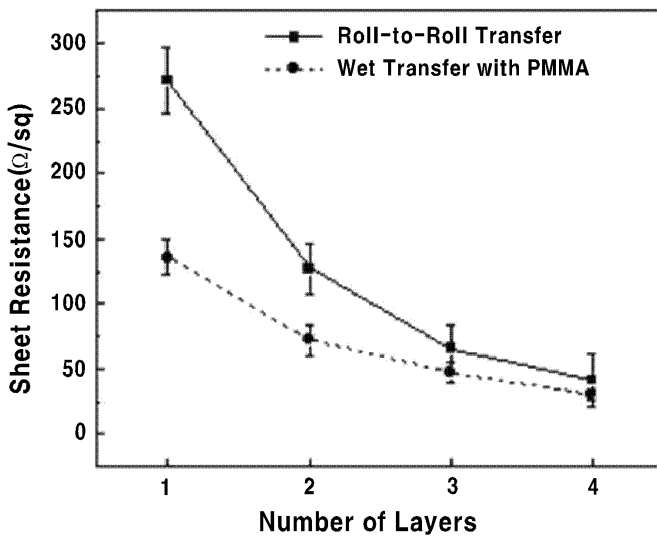
도면9



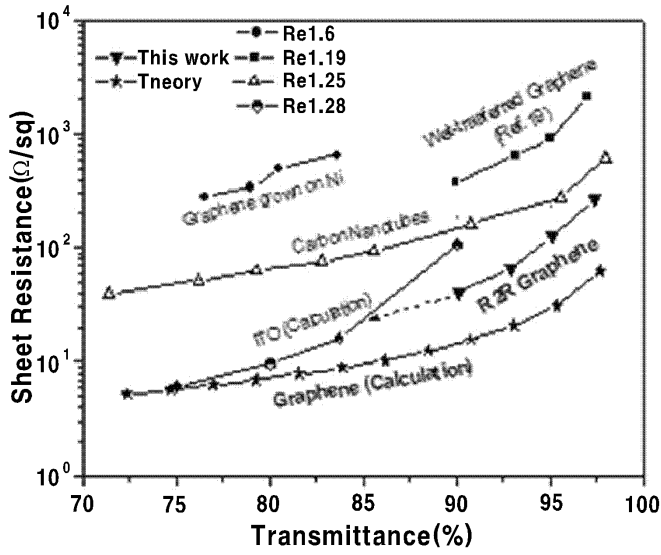
도면10



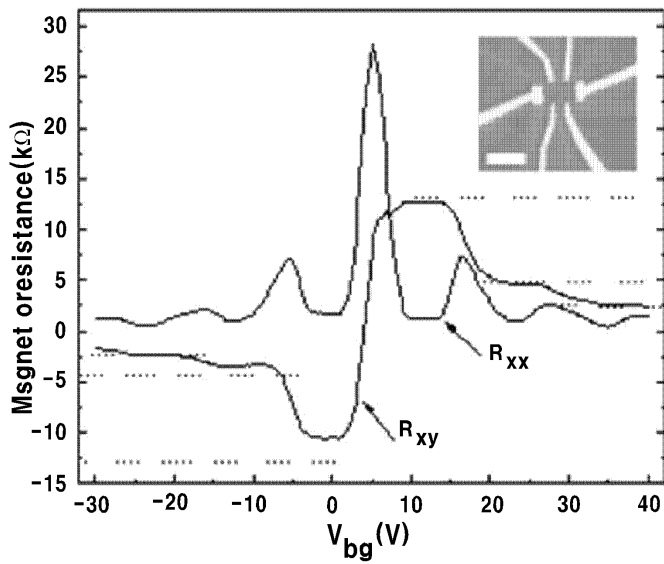
도면11a



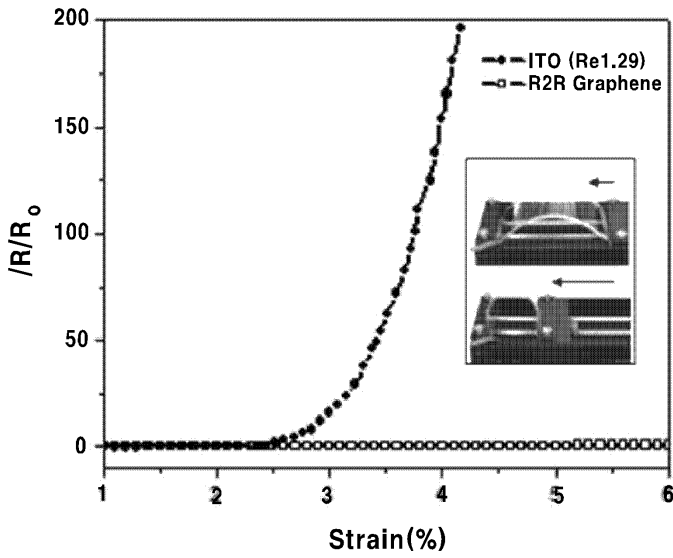
도면11b



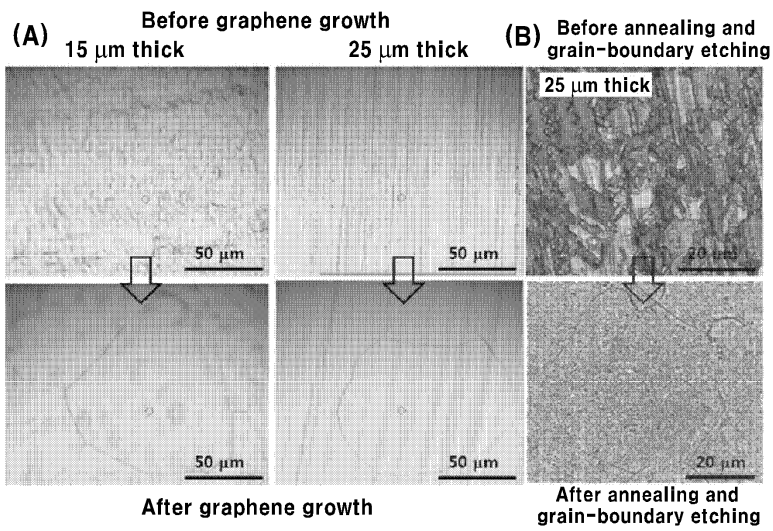
도면11c



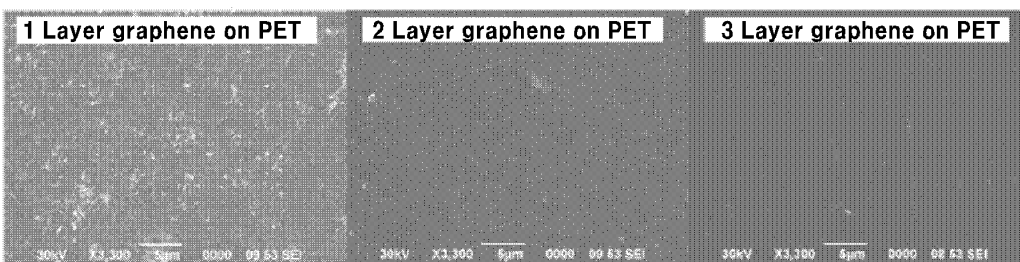
도면11d



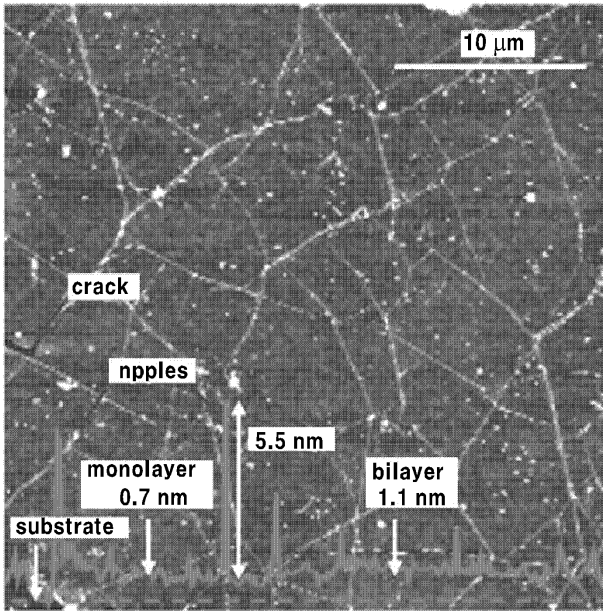
도면12



도면13



도면14



도면15

