



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년09월05일
(11) 등록번호 10-1303930
(24) 등록일자 2013년08월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B41M 5/03 (2006.01) **C01B 31/02** (2006.01)
B32B 37/02 (2006.01) **C23C 16/26** (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2012-0005735
 (22) 출원일자 2012년01월18일
 심사청구일자 2012년01월18일
 (65) 공개번호 10-2012-0083864
 (43) 공개일자 2012년07월26일
 (30) 우선권주장
 1020110004948 2011년01월18일 대한민국(KR)
 (56) 선행기술조사문헌
 JP2007268876 A*
 KR1020100046633 A*
 논문(2010.1.25)
 논문(2009.10.21)
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
그래핀스퀘어 주식회사
 서울특별시 강남구 봉은사로72길 18 ,301(삼성동)
 (72) 발명자
홍병희
 서울특별시 강남구 삼성동 115-43번지 202호
최재봉
 경기도 용인시 수지구 신봉동 LG빌리지5차아파트 514동 102호
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
특허법인엠에이피에스

전체 청구항 수 : 총 15 항

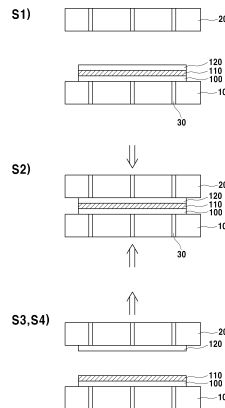
심사관 : 김교홍

(54) 발명의 명칭 **핫프레스를 이용한 그래핀의 전사 방법**

(57) 요약

본원은 열 박리성 시트가 부착된 그래핀과 목적 기판을 접촉시키는 단계; 핫프레스의 상부 프레스 및 하부 프레스를 이용하여 상기 열 박리성 시트가 부착된 그래핀과 상기 목적 기판을 가압 및 가열함으로써, 상기 열 박리성 시트와 상기 그래핀을 분리함과 동시에 상기 분리된 그래핀을 상기 목적 기판 상으로 전사하는 단계를 포함하는, 핫프레스를 이용한 그래핀의 전사 방법 및 상기 전사 공정을 위한 그래핀 전사용 핫프레스 장치를 제공한다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

김영진

서울특별시 강남구 도곡동 467-17번지 타워펠리스
E동 2506호

김근수

서울특별시 광진구 능동 171번지 B01호

강준모

경기도 수원시 장안구 율전동 100-5번지 101호

김형근

경기도 화성시 팔탄면 고주리 236번지

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2010-0344-014

부처명 지식경제부

연구사업명 2단계 산학협력중심대학육성사업 기술개발과제

연구과제명 그래핀을 이용한 휴대전화용 저전력, 휴대용 발열히터 설계

주관기관 성균관대학교산학협력단

연구기간 2010.05.01 ~ 2011.02.28

특허청구의 범위

청구항 1

열 박리성 시트가 부착된 그래핀과 목적 기판을 접촉시키는 단계; 및

핫프레스의 상부 프레스 및 하부 프레스를 이용하여 상기 열 박리성 시트가 부착된 그래핀과 상기 목적 기판을 가압 및 가열함으로써, 상기 열 박리성 시트와 상기 그래핀을 분리함과 동시에 상기 분리된 그래핀을 상기 목적 기판 상으로 전사하는 단계

를 포함하고,

상기 상부 프레스 또는 상기 하부 프레스, 또는 상기 상부 프레스 및 상기 하부 프레스 각각에 형성된 진공라인에 의해 상기 열 박리성 시트가 부착된 그래핀 및 상기 목적 기판의 슬립(slip)이 방지되며,

상기 상부 프레스 및 상기 하부 프레스는 각각 독립적으로 온도 조절이 가능한 것인,

핫프레스를 이용한 그래핀의 전사 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 접촉 단계 또는 상기 전사 단계는 진공 또는 상압 조건 하에서 수행되는 것인, 핫프레스를 이용한 그래핀의 전사 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 열 박리성 시트는 90℃ 내지 150℃에서 박리되는 것인, 핫프레스를 이용한 그래핀의 전사 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 목적 기판은 유연성 기판 또는 경성(rigid) 기판을 포함하는 것인, 핫프레스를 이용한 그래핀의 전사 방법.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 경성 기판은 유리 기판, ITO 기판, Si 기판, SiO₂ 기판, 금속 기판 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택된 것을 포함하는 것인, 핫프레스를 이용한 그래핀의 전사 방법.

청구항 6

제 4 항에 있어서,

상기 유연성 기판은 PET(Polyethylene Terephthalate), Polyimide, PEN(Polyethylene naphthalate), PC(Polycarbonate), 탄성체(Elastomer) 고분자, 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택된 것을 포함하는 것

인, 핫프레스를 이용한 그래핀의 전사 방법.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 탄성체 고분자는 PDMS(Polydimethylsiloxane), PMMA(Poly(methylmethacrylate)), 또는 실리콘 고무 (silicone rubber) 를 포함하는 것인, 핫프레스를 이용한 그래핀의 전사 방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 가열 온도는 80℃ 내지 200℃인, 핫프레스를 이용한 그래핀의 전사 방법.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 가열 시, 상기 상부 프레스와 상기 하부 프레스의 온도는 서로 동일하거나 상이한 것인, 핫프레스를 이용한 그래핀의 전사 방법.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

상기 가압 시 압력은 300 psi 내지 2000 psi 인, 핫프레스를 이용한 그래핀의 전사 방법.

청구항 11

제 1 항에 있어서,

상기 그래핀은 상기 목적 기관 상에 탄소 소스를 포함하는 반응 가스 및 열을 제공하여 반응시킴으로써 형성된 것인, 핫프레스를 이용한 그래핀의 전사 방법.

청구항 12

제 1 항에 있어서,

상기 전사 단계 이후에, 전사된 상기 그래핀을 세정하는 단계를 추가 포함하는, 핫프레스를 이용한 그래핀의 전사 방법.

청구항 13

제 1 항에 있어서,

상기 열 박리성 시트가 부착된 그래핀은 단층 또는 복수층의 그래핀을 포함하는 것인, 핫프레스를 이용한 그래핀의 전사 방법.

청구항 14

기관과 열 박리성 시트가 부착된 그래핀이 로딩되는 하부 프레스, 및 상부 프레스를 포함하는 핫프레스를 이용한 그래핀 전사 장치로서,

상기 상부 프레스 및 상기 하부 프레스 각각은 진공라인이 형성되어 있으며 독립적으로 온도 조절이 가능한 것인, 핫프레스를 이용한 그래핀 전사 장치.

청구항 15

제 14 항에 있어서,

상기 핫프레스를 이용한 그래핀 전사 장치는 상기 상부 프레스와 상기 하부 프레스 내면에 균일한 열전달을 위한 수냉식 히팅 수단을 추가 포함하는 것인, 핫프레스를 이용한 그래핀 전사 장치.

명세서

기술분야

[0001] 본원은 핫프레스를 이용하여 대면적의 그래핀을 유연성 기관 또는 경성 기관에 전사할 수 있는 방법에 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 구분을 할 수 있다.

[0003] 이 중, 그래핀은 전기적, 기계적, 화학적인 특성이 매우 안정적이고 뛰어난 것 뿐만 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 진행이 되고 있다.

[0004] 그래핀은 웨이퍼 또는 금속 기관 상에서 대면적으로 합성이 이뤄지므로, 전자기기에 그래핀을 이용하기 위해서는 전자기기의 전극 기관 등에 합성된 그래핀을 전사시키는 공정이 필수적이다.

[0005] 대한민국 공개특허 제2010-0046633호에는, 탄소화 촉매 상에 형성된 그래핀 시트로부터 탄소화 촉매를 제거하되, 탄소화 촉매를 산화시킬 수 있는 산화제인 염 용액을 이용하여 탄소화 촉매를 제거한 후, 제거된 그래핀 시트를 기관 또는 소자의 소정 위치에 전사하는 방법에 대해 개시하고 있다.

[0006] 또한, 그래핀을 기관 상에 전사하기 위하여 종래에는 건식 공정, 습식 공정, 롤투롤 공정 등이 사용되었으나, 대량의 그래핀을 전사하기에는 시간-비효율성, 고비용 문제로 인해 실제 생산 공정에 적용하기 어려운 문제가 있었다. 특히, 롤투롤 공정에 의하여 그래핀을 기관 상에 전사할 경우, 웨이퍼, 유리 등의 단단한 기관은 전사 공정 동안의 압력 및 마찰을 이기지 못하고 그래핀이 손상되는 문제가 발생하였다.

[0007] 따라서 그래핀을 산업적으로 이용하기 위해서는 그래핀을 단시간 내 저비용으로 전사할 수 있는, 대면적 그래핀의 전사 방법이 필요하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 이에, 본원은 열 박리성 시트와 핫프레스(hot press)를 이용하여 유연성 기관뿐만 아니라 경성(rigid) 기관에도 대면적의 그래핀을 효율적으로 전사할 수 있는 방법을 제공하고자 한다.

[0009] 그러나, 본원이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 기술한 과제로 제한되지 않으며, 기술되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

- [0010] 상기와 같은 목적을 달성하기 위하여, 본원의 제 1 측면은, 열 박리성 시트가 부착된 그래핀과 목적 기판을 접촉시키는 단계; 핫프레스의 상부 프레스 및 하부 프레스를 이용하여 상기 열 박리성 시트가 부착된 그래핀과 상기 목적 기판을 가압 및 가열함으로써, 상기 열 박리성 시트와 상기 그래핀을 분리함과 동시에 상기 분리된 그래핀을 상기 목적 기판 상으로 전사하는 단계를 포함하는, 핫프레스를 이용한 그래핀의 전사 방법을 제공한다.
- [0011] 본원의 제 2 측면은, 기판과 열 박리성 시트가 부착된 그래핀이 로딩되는 하부 프레스, 및 상부 프레스를 포함하는 핫프레스를 이용한 그래핀 전사 장치로서, 상기 상부 프레스 및 상기 하부 프레스 각각은 진공라인이 형성되어 있으며 독립적으로 온도 조절이 가능한, 핫프레스를 이용한 그래핀 전사 장치를 제공한다.

발명의 효과

- [0012] 본원의 핫프레스를 이용한 그래핀의 전사 방법은 대면적의 그래핀을 유연성 기판뿐만 아니라 경성 기판 상으로 전사가 가능하다. 또한, 기판의 종류에 따라 핫프레스의 상/하부 프레스의 온도와 압력을 달리하여 최적의 전사 조건을 제공할 수 있을뿐만 아니라, 상/하부 프레스 상에 진공라인을 설치하고 이에 의해 목적 기판의 위치를 고정함으로써 전사 과정에서 일어날 수 있는 그래핀의 손상을 최소화할 수 있다. 또한 배치 타입의 기존 공정에 본원의 핫프레스를 이용한 그래핀의 전사 방법을 적용함으로써 대면적의 그래핀을 연속적으로 용이하게 전사 가능하다.

도면의 간단한 설명

- [0013] 도 1은 본원의 일 구현예에 따른 핫프레스를 이용한 그래핀 전사 장치의 단면도이다.
- 도 2는 본원의 일 구현예에 따른 핫프레스를 이용한 그래핀 전사 장치의 사시도이다.
- 도 3은 본원의 일 구현예에 따른 핫프레스를 이용한 그래핀의 전사 방법을 나타내는 흐름도이다.
- 도 4는 본원의 일 실시예에 따른 핫프레스를 이용한 그래핀의 전사 방법과 롤투롤 전사 방법에 의해 제조된 그래핀의 면저항을 측정한 그래프이다.
- 도 5는 본원의 일 실시예에 따른 핫프레스를 이용한 유리기판 상에 전사된, 그래핀 필름의 면저항을 측정한 그래프이다.
- 도 6은 본원의 일 실시예에 따른 핫프레스를 이용하여 300 nm SiO₂/Si 기판 상에 전사된 그래핀의 표면 형태를 측정한 광학현미경 사진(a) 및 SEM 이미지(b)이다.
- 도 7은 본원의 일 실시예에 따른 핫프레스를 이용하여 SiO₂/Si 기판 상에 전사된 그래핀의 면저항을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0014] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 구현예 및 실시예를 상세히 설명한다.
- [0015] 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 구현예 및 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.
- [0016] 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.
- [0017] 본 명세서에서 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. 본 명세서에서 사용되는 "~ 단계"는 "~를 위한 단계"를 의미하지 않는다.

- [0018] 본 명세서에서 사용되는 용어 "A 및/또는 B"의 기재는 "A", "B", 또는 "A 및 B"를 의미한다.
- [0019] 본원의 제 1 측면에 따른 핫프레스를 이용한 그래핀의 전사 방법은, 열 박리성 시트가 부착된 그래핀과 목적 기판을 접촉시키는 단계; 핫프레스의 상부 프레스 및 하부 프레스를 이용하여 상기 열 박리성 시트가 부착된 그래핀과 상기 목적 기판을 가압 및 가열함으로써, 상기 열 박리성 시트와 상기 그래핀을 분리함과 동시에 상기 분리된 그래핀을 상기 목적 기판 상으로 전사하는 단계를 포함한다.
- [0020] 일 구현예에서, 상기 접촉 단계 및/또는 상기 전사 단계는 진공 또는 상압 조건 하에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [0021] 상기 열 박리성 시트는 상기 그래핀 및 상기 목적 기판의 내열 온도를 초과하지 않는 범위에서 적절한 열을 가하여 열 박리성 시트의 점도를 낮추어 상기 그래핀과 상기 열 박리성 시트를 분리시킬 수 있는 것이라면 특별한 제한없이 사용 가능하다.
- [0022] 다른 구현예에서, 상기 열 박리성 시트는 약 90℃ 내지 약 150℃에서 박리되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다. 상기 열 박리성 시트는 점착성 수지를 포함하는 것일 수 있으며, 상기 점착성 수지는 당업계에 공지된 것을 특별히 제한 없이 사용할 수 있다. 예를 들어, 상기 점착성 수지는 에폭시 수지를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지는 않는다.
- [0023] 또 다른 구현예에서, 상기 목적 기판은 유연성 기판 또는 경성(rigid) 기판을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [0024] 또 다른 구현예에서, 상기 경성 기판은 유리 기판, Si 기판, SiO₂ 기판, ITO 기판 등의 산화물 기판; 금속 기판; 및, 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택된 것을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다. 상기 금속 기판의 비제한적인 예시로서, Cu, Ni, Fe, Al, Au, Ag, Mn, Co 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택된 금속을 들 수 있으나, 이에 제한되지 않는다. 상기 산화물 기판의 비제한적인 예시로서 절연성, 전도성 또는 반도체 특성을 나타내는 금속의 산화물 기판을 들 수 있으나, 이에 제한되지 않는다. 상기 산화물 기판의 구체적인 예로서 SiO₂ 기판, ITO 기판, SnO₂ 기판, TiO₂ 기판, Al₂O₃ 기판을 들 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [0025] 또 다른 구현예에서, 상기 유연성 기판은 PET(Polyethylene Terephthalate), Polyimide, PEN(Polyethylene Naphthalate), PC(Polycarbonate), 탄성체(elastomer) 고분자 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택된 것을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 탄성체 고분자는 투명한 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 탄성체 고분자는 PDMS(Polydimethylsiloxane), PMMA(Poly(methylmethacrylate)), 또는 실리콘 고무(silicone rubber)를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0026] 또 다른 구현예에서, 상기 유연성 기판은 투명성 유연성 기판일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0027] 또 다른 구현예에서, 상기 가열온도는 약 80℃ 내지 약 200℃일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [0028] 또 다른 구현예에서, 상기 가압 시 상기 핫프레스는 약 300 psi 내지 약 2000 psi의 압력을 유지하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0029] 또 다른 구현예에서, 상기 가열 시, 상기 상부 프레스와 상기 하부 프레스의 온도는 서로 동일하거나 상이할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0030] 상기 그래핀은 당업계에 공지된 방법에 의하여 제조되는 것일 수 있으며, 예를 들어, 다양한 화학기상증착법에 의하여 제조되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0031] 또 다른 구현예에서, 상기 그래핀은 기판 상에 탄소 소스를 포함하는 반응 가스 및 열을 제공하여 반응시킴으로써 형성된 것을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다. 상기 탄소 소스의 비제한적인 예시로, 기상 또는 액상의 탄소 소스를 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0032] 또 다른 구현예에서, 상기 전사 단계 이후에, 전사된 상기 그래핀을 세정하는 단계를 추가 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [0033] 또 다른 구현예에서, 상기 열 박리성 시트가 부착된 그래핀은 단층 또는 복수층의 그래핀을 포함하는 것일 수

있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

- [0034] 본원의 제 2 측면은, 기관과 열 박리성 시트가 부착된 그래핀이 로딩되는 하부 프레스 및 상부 프레스를 포함하는 핫프레스를 이용한 그래핀 전사 장치로서, 상기 상부 프레스 및 상기 하부 프레스 각각은 진공라인이 형성되어 있으며 독립적으로 온도 조절이 가능한 것인, 핫프레스를 이용한 그래핀 전사 장치를 제공한다.
- [0035] 일 구현예에서, 상기 핫프레스를 이용한 그래핀 전사 장치는, 상기 상부 프레스와 상기 하부 프레스 각각의 내면에 수냉식 히팅 수단을 추가 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 수냉식 히팅 수단은 상기 전사 공정 동안 균일한 열전달을 위한 것으로서, 그래핀, 열 박리성 시트, 목적 기관의 가열 및 냉각을 유도하며 상기 전사 과정에서 상기 열 박리성 시트에 열 전달이 보다 원활하게 이루어질 수 있도록 한다.
- [0036] 상기 그래핀 전사용 핫프레스 장치는 상기 핫프레스를 이용한 그래핀의 전사 방법에 대하여 기술된 내용을 모두 포함할 수 있으며, 편의상 중복기재를 생략한다.
- [0037] 이하, 도면을 참조하여, 본원의 핫프레스를 이용한 그래핀의 전사 방법 및 그래핀 전사용 핫프레스 장치에 대해 구체적으로 설명하도록 한다. 그러나, 본원이 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0038] 도 1 및 도 2는 본원의 일 구현예에 따른 핫프레스를 이용한 그래핀 전사 장치의 단면도 및 사시도이다. 도 1을 참조하면, 본원의 핫프레스를 이용한 그래핀 전사 장치는 하부 프레스(10) 및 상부 프레스(20)를 포함하며, 필요한 경우, 상기 하부 프레스(10) 및 상기 상부 프레스(20) 각각에 진공라인(30)이 형성되어 있을 수 있다. 상기 하부 프레스(10) 및/또는 상기 상부 프레스(20)에 진공라인(30)이 형성되어 있는 경우, 상기 하부 프레스(10)의 진공라인(30)은 열 박리성 시트(120)가 부착된 그래핀(110)을 목적 기관(100)으로 전사하는 과정에서 진공 분위기를 조성하여 상기 목적 기관(100) 또는 상기 열 박리성 시트(120)가 부착된 그래핀(110)이 흔들리거나 슬립(slip)이 일어나는 것을 방지할 수 있다. 또한, 상기 상부 프레스(20)의 진공라인(30)은, 그래핀(110)을 목적 기관(100) 상으로 전사한 후, 진공 분위기를 형성함으로써 상기 열 박리성 시트(120)와 상기 그래핀(110)의 분리를 용이하게 할 수 있다.
- [0039] 본원의 핫프레스 장치는 그래핀(110)의 전사 시에 온도 및 압력을 조절할 수 있다.
- [0040] 상기 그래핀(110)의 전사 공정의 온도는 하부 프레스(10) 및 상부 프레스(20)의 온도를 조절함으로써 제어될 수 있다. 상기 전사 공정의 온도는 목적 기관(100) 및 그래핀(110)의 내열 온도를 초과하지 않는 범위에서, 상기 그래핀(110)과 상기 그래핀(110) 상에 부착되어 있는 열 박리성 시트(120)를 분리할 수 있는 온도 범위라면 제한되지 않으며, 상기 전사단계에서 가열 온도의 비제한적인 예시로, 약 80℃ 내지 약 200℃, 약 80℃ 내지 약 180℃, 약 80℃ 내지 약 160℃, 약 80℃ 내지 약 140℃, 약 80℃ 내지 약 120℃, 약 80℃ 내지 약 100℃, 약 100℃ 내지 약 200℃, 약 100℃ 내지 약 180℃, 약 100℃ 내지 약 160℃, 약 100℃ 내지 약 140℃, 약 100℃ 내지 약 120℃, 약 120℃ 내지 약 200℃, 약 120℃ 내지 약 180℃, 약 120℃ 내지 약 160℃, 약 120℃ 내지 약 140℃, 약 150℃ 내지 약 200℃, 약 150℃ 내지 약 180℃, 또는 약 150℃ 내지 약 160℃일 수 있다. 상기 그래핀(110)의 전사 공정에서의 최적 온도는 목적 기관(100)의 두께와 목적 기관(100)의 종류 및 상기 열 박리성 시트(120)의 두께와 종류에 따라 달라지므로 상부 프레스(20) 및 하부 프레스(10)의 온도를 조절하여 효율적으로 그래핀을 전사할 수 있다. 또한, 상기 상부 프레스(20) 및 상기 하부 프레스(10)의 온도는 동일하게 조절할 수 있으나, 필요에 따라 상기 상부 프레스(20)와 상기 하부 프레스(10)의 온도를 서로 상이하게 조절할 수 있다.
- [0041] 또한, 상기 핫프레스 장치는 그래핀(110)의 전사 공정 동안 약 300 psi 내지 약 2,000 psi, 약 300 psi 내지 약 1,800 psi, 약 300 psi 내지 약 1,600 psi, 약 300 psi 내지 약 1,400 psi, 약 300 psi 내지 약 1,200 psi, 약 300 psi 내지 약 1,000 psi, 약 300 psi 내지 약 800 psi, 약 300 psi 내지 약 600 psi, 약 300 psi 내지 약 400 psi, 약 500 psi 내지 약 2,000 psi, 약 300 psi 내지 약 1,800 psi, 약 500 psi 내지 약 1,600 psi, 약 500 psi 내지 약 1,400 psi, 약 500 psi 내지 약 1,200 psi, 약 500 psi 내지 약 1,000 psi, 약 500 psi 내지 약 800 psi, 약 500 psi 내지 약 600 psi, 약 1,000 psi 내지 약 2,000 psi, 약 1,000 psi 내지 약 1,800 psi, 약 1,000 psi 내지 약 1,600 psi, 약 1,000 psi 내지 약 1,400 psi, 약 1,000 psi 내지 약 1,200 psi, 약 1,500 psi 내지 약 2,000 psi, 약 1,500 psi 내지 약 1,800 psi, 또는 약 1,500 psi 내지 약 1,600 psi의 압력을 유지할 수 있다. 일 구현예에 있어서, 상기 하부 프레스(10) 및 상기 상부 프레스(20) 중 어느 한 기관이

고정되어 있고 다른 기관이 유압에 의해 높이를 조절하는 방법에 의하여 상기 압력을 유지할 수 있다.

- [0042] 종래의 롤투롤 방법을 사용하여 웨이퍼, 유리 등의 단단한 기관에 그래핀을 전사할 경우, 기관의 두께로 인하여 롤 사이에서 상당한 압력과 마찰을 이기지 못하여 그래핀이 손상이 되는 경우가 발생하였다. 또한, 종래의 롤투롤 방법을 사용하여 PET와 같은 유연한 기관 상에 그래핀을 전사할 경우, 롤이 가지는 구조적인 한계로 인하여 열과 압력에 의해 기관의 변형이 일어나는 현상이 문제점이 있었다.
- [0043] 이에, 본원은 상기 언급한 바와 같이, 열 박리성 시트(120)를 이용하여 그래핀(110)을 전사하는 방법을 기반으로, 핫프레스 장치를 이용하여 상기 열 박리성 시트(120)가 부착된 그래핀(110)에 열과 압력을 가하여 원하는 목적 기관 상에 효과적으로 그래핀(110)을 전사할 수 있는 방법을 제공하고자 한다. 또한, 본원은 상기 언급한 핫프레스 방법을 이용하여 유연성 기관뿐만 아니라 Si 웨이퍼, 금속기관, ITO, 유리, 산화물 기관 등과 같은 단단한 기관 상에 그래핀을 효과적으로 전사할 수 있는 방법을 제공하고자 한다.
- [0044] 도 3을 참조하면, 본원의 일 구현예에 따른 핫프레스를 이용한 그래핀의 전사 방법은, 열 박리성 시트가 부착된 그래핀과 목적 기관을 접촉시키는 단계(S1); 핫프레스 장치를 이용하여 상기 열 박리성 시트가 부착된 그래핀과 상기 목적 기관을 가열 및 가압하는 단계(S2); 상기 목적 기관 상에 그래핀을 전사하는 단계(S3); 및, 상기 그래핀으로부터 상기 열 박리성 시트를 제거하는 단계(S4)를 포함한다.
- [0045] 우선, 열 박리성 시트가 부착된 그래핀을 전사하고자 하는 목적 기관 상에 위치시킨다(S1). 이후, 하부 프레스 또는 상부 프레스의 높이를 조절함으로써 상기 목적 기관과 상기 목적 기관 상의 열 박리성 시트가 부착된 그래핀을 가압한다. 상기 언급한 바와 같이, 가압과 동시에 상기 하부 프레스 또는 상기 상부 프레스의 온도를 조절하여 가열(S2)한다. 이와 같이, 본원의 핫프레스를 이용한 전사 방법은, 가압/가열 공정에서 그래핀의 전면적에 걸쳐 동시에 열과 압력이 가해지기 때문에 종래 롤투롤 전사법과 달리 목적 기관이 손상되는 문제가 적어질 뿐만 아니라, 단단한 기관 상에 전사 시에도 그래핀의 손실을 최소화하면서 전사(S3)할 수 있다. 추가적으로, 상기 언급한 바와 같이, 상부 프레스 및 하부 프레스 각각의 진공라인을 이용하여 진공 분위기를 형성함으로써, 상기 전사 과정에서 일어날 수 있는 그래핀의 손실을 최소화할 수 있다. 예를 들어, 상기 하부 프레스의 진공라인은 상기 S1 내지 S4의 전 단계에서 진공 분위기를 조성함으로써, 상기 하부 프레스 상의 목적 기관이 흔들리거나 슬립이 일어나는 것을 방지할 수 있다.
- [0046] 상기 열 박리성 시트는 고온, 예를 들어 약 80℃ 이상, 약 100℃ 이상, 약 150℃ 이상, 또는 약 300℃ 이상의 온도에서 열 박리성 시트를 형성한 점착성 물질이 열에 의하여 반응하여 상기 점착성 물질이 변성됨으로써 상기 열 박리성 시트와 상기 열 박리성 시트 상에 형성되어 있는 그래핀의 접착력이 약하게 되어 상기 그래핀으로부터 상기 열 박리성 시트를 용이하게 분리할 수 있다.
- [0047] 상기와 같이 목적 기관 상에 그래핀이 전사(S3)된 이후에는 상기 그래핀으로부터 상기 열 박리성 시트를 제거(S4)함으로써 그래핀의 전사공정을 완성할 수 있다. 또한, 상기 S4 단계에서는 진공라인이 형성된 상부 프레스를 이용하여 보다 용이하게 상기 열 박리성 시트와 상기 그래핀을 분리할 수 있다.
- [0048] 상기 열 박리성 시트를 제거하는 비제한적인 예시로서, 상부 프레스에 진공라인을 통하여 진공 분위기를 형성하여 상기 상부 프레스 및 상기 열 박리성 시트를 흡착시킴으로써, 상기 그래핀과 접착력이 낮아진 상기 열 박리성 시트를 목적 기관 상의 그래핀으로부터 제거할 수 있다.
- [0049] 단계(S1) 내지 단계(S4)를 통하여, 그래핀이 전사된 기관은 추가적으로 세정하는 단계를 포함할 수 있다. 상기 세정 공정에 의하여 그래핀 표면의 잔류물, 예를 들어, 전사 시에 열 박리성 시트가 그래핀 표면에서 완전히 분리되지 않고 남아 있는 잔류물을 제거함으로써 그래핀의 표면 상태를 향상시킬 수 있다.
- [0050] 이와 같이 목적 기관 상으로 전사되는 그래핀은 기관 상에서 성장될 수 있다. 기관 상에 그래핀을 형성하는 방법은 당업계에서 그래핀 성장을 위해 통상적으로 사용하는 화학기상증착법이라면 제한없이 사용 가능하며, 예를 들어, 고온 화학기상증착(Rapid Thermal Chemical Vapor 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.
- [0051] 상기 그래핀은 목적 기관 상에 기상 탄소 공급원을 투입하고 열처리함으로써 그래핀을 성장시킬 수 있다. 일 구현예에 있어서, 금속 촉매층을 챔버에 넣고 일산화탄소, 에탄, 에틸렌, 에탄올, 아세틸렌, 프로판, 부탄, 부타디엔, 펜탄, 펜텐, 사이클로펜타디엔, 헥산, 사이클로헥산, 벤젠, 톨루엔 등과 같은 탄소 공급원을 기상으로

투입하면서, 예를 들어, 약 300℃ 내지 약 2,000℃, 약 300℃ 내지 약 1,800℃, 약 300℃ 내지 약 1,600℃, 약 300℃ 내지 약 1,400℃, 약 300℃ 내지 약 1,200℃, 약 300℃ 내지 약 1,000℃, 약 300℃ 내지 약 800℃, 약 300℃ 내지 약 600℃, 약 300℃ 내지 약 400℃, 약 500℃ 내지 약 2,000℃, 약 500℃ 내지 약 1,800℃, 약 500℃ 내지 약 1,600℃, 약 500℃ 내지 약 1,400℃, 약 500℃ 내지 약 1,200℃, 약 500℃ 내지 약 1,000℃, 약 500℃ 내지 약 800℃, 약 500℃ 내지 약 600℃, 약 1,000℃ 내지 약 2,000℃, 약 1,000℃ 내지 약 1,800℃, 약 1,000℃ 내지 약 1,600℃, 약 1,000℃ 내지 약 1,400℃, 약 1,000℃ 내지 약 1,200℃, 약 1,500℃ 내지 약 2,000℃, 약 1,500℃ 내지 약 1,800℃, 또는 약 1,500℃ 내지 약 1,600℃의 온도로 열처리하면 상기 탄소 공급원에 존재하는 탄소 성분들이 결합하여 6각형의 판상 구조를 형성하면서 그래핀이 생성된다. 이를 냉각하면 균일한 배열 상태를 가지는 그래핀이 얻어지게 된다.

[0052] 상기 그래핀을 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 그래핀을 제조할 수 있는 이점이 있다. 또한, 상기 공정이 저압 또는 진공 조건에서 수행되는 경우, 수소(H₂)를 분위기 가스로 사용하며, 온도를 올리면서 처리하여 주변 금속 촉매의 산화된 표면을 환원시킴으로써 고품질의 그래핀을 합성할 수 있다.

[0053] 또한, 그래핀이 성장되는 상기 기판은 기판만으로 존재하거나, 촉매층(미도시)을 추가 포함할 수 있다. 상기 기판의 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 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 금속 또는 합금을 포함할 수 있다. 상기 기판이 금속인 경우는 기판 자체로 그래핀 층이 형성되기 위한 촉매 역할을 할 수 있다. 다만, 상기 기판이 반드시 금속일 필요는 없다. 예를 들어, 상기 기판으로 실리콘을 사용할 수 있으며, 상기 실리콘 기판 상에 촉매층의 형성을 위해 실리콘 기판을 산화시켜 실리콘 산화물층이 추가 형성된 기판을 사용할 수 있다.

[0054] 또한, 상기 기판 상에 그래핀의 성장을 용이하게 하기 위하여 촉매층을 추가로 형성할 수 있다. 상기 촉매층은 재료, 두께, 및 형태에 있어, 제한 없이 사용될 수 있으며, 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 기판과 동일하거나 상이한 재료에 의해 형성될 수 있다. 또한, 상기 촉매층의 두께는 제한되지 않으며, 박막 또는 후막일 수 있다.

[0055] 상기 언급한 방법에 의해 형성되는 그래핀은 횡방향 또는 종방향 길이가 약 1 mm 이상 내지 약 1,000 m, 약 1 mm 이상 내지 약 800 m, 약 1 mm 이상 내지 약 600 m, 약 1 mm 이상 내지 약 400 m, 약 1 mm 이상 내지 약 200 m, 약 1 mm 이상 내지 약 100 m, 약 1 mm 이상 내지 약 50 m, 약 1 mm 이상 내지 약 10 m, 약 1 mm 이상 내지 약 1 m, 약 100 m 이상 내지 약 1,000 m, 약 100 m 이상 내지 약 800 m, 약 100 m 이상 내지 약 600 m, 약 100 m 이상 내지 약 400 m, 약 100 m 이상 내지 약 200 m, 약 500 m 이상 내지 약 1,000 m, 약 500 m 이상 내지 약 800 m, 약 500 m 이상 내지 약 600 m, 또는 약 800 m 이상 내지 약 1,000 m,에 이르는 대면적일 수 있다. 또한, 결합이 거의 없는 균질한 구조를 갖는 그래핀을 포함한다. 상기 언급한 방법에 의해 제조되는 그래핀은 그래핀의 단일층 또는 복수층을 포함할 수 있다. 비제한적 예로서, 상기 그래핀의 두께는 약 1 층 내지 약 100 층, 약 1 층 내지 약 80 층, 약 1 층 내지 약 60 층, 약 1 층 내지 약 40 층, 약 1 층 내지 약 20 층, 약 1 층 내지 약 10 층, 약 10 층 내지 약 100 층, 약 10 층 내지 약 80 층, 약 10 층 내지 약 60 층, 약 10 층 내지 약 40 층, 약 10 층 내지 약 20 층, 약 20 층 내지 약 100 층, 약 20 층 내지 약 80 층, 약 20 층 내지 약 60 층, 약 20 층 내지 약 40 층, 약 50 층 내지 약 100 층, 약 50 층 내지 약 80 층, 약 50 층 내지 약 60 층, 또는 약 70 층 내지 약 100 층 범위에서 조절할 수 있다.

[0056] 이하, 실시예와 도면을 참조하여 구체적으로 설명하도록 한다. 그러나, 본원이 이러한 실시예와 도면에 제한되는 것은 아니다.

[0057] [실시예 1]

[0058] 도 4는 본 실시예에 있어서 핫프레스를 이용한 그래핀의 전사 방법에 의해 PET 기판 상에 전사된 그래핀과 몰투

를 전사 방법에 의해 PET 기판 상에 전사된 그래핀의 면저항을 비교한 그래프이다. 도 4에서 사용된 그래핀은 모두 동일한 조건에 의해 형성되었으며, 열 박리성 시트를 사용하여 PET 기판 상으로 전사되었다. 보다 구체적으로, 일본 Nitto Denko사와 대한민국의 진성 케미컬사의 열 박리성 시트를 각각 사용하여 Cu 기판 상에서 성장된 그래핀을 상기 Cu 기판과 분리하였으며, 상기 그래핀을 PET 기판 상에 전사하였다. 비교예로서, 롤투를 방법으로 전사한 그래핀의 전사 시에는 상부 롤러 및 하부 롤러를 동일한 온도로 조절하여 전사 온도를 약 120℃ 내지 약 145℃로 유지하였으며, 핫프레스를 이용한 그래핀 전사 시에는 상하부 프레스의 온도는 동일하게 조절하였으며 상부 프레스 및 하부 기판을 약 80℃ 내지 약 150℃로 유지하였다.

[0059] 상기 언급한 방법에 의해 제조된 샘플의 크기는 $2 \times 4 \text{ cm}^2$ 이며 4 point probe 를 이용하여 면저항을 측정하였다. 도 4a에서와 같이 약 120℃의 전사온도 조건에서는 롤투를 전사에 의해 형성된 그래핀의 면저항은 약 868 ohm/sq 인 반면, 도 4b에서와 같이 핫프레스를 이용한 전사에 의해 형성된 그래핀의 경우는 면저항이 약 585 ohm/sq 정도로 나타나, 특정 조건에 있어서는 롤투를 방법보다 핫프레스를 이용한 전사 방법에 의한 그래핀이 보다 우수한 면저항 결과를 나타내는 것을 확인할 수 있었다.

[0060] 도 5는 핫프레스 방법을 이용하여 단단한 유리 기판에 전사된 그래핀의 면저항을 측정한 결과이다. 보다 구체적으로, 전사 온도를 약 110℃ 내지 약 140℃ 로 달리하여 전 온도에 걸쳐 단단한 유리 기판 상으로 그래핀이 전사될 수 있는지 여부 및 전사된 그래핀의 면저항을 관찰하였다. 상기 유리 기판의 두께는 약 0.13 mm 내지 약 0.17 mm이고, 크기는 약 $22 \times 22 \text{ mm}^2$ 였다. 전사된 그래핀의 면저항을 확인한 결과, 유리와 같이 단단한 기판에 전 온도의 걸쳐 그래핀이 전사됨을 확인할 수 있었으며, 전사된 그래핀의 면저항 역시 매우 우수함을 알 수 있었다.

[0061] [실시예 2]

[0062] 도 6은 핫프레스를 이용하여 300 nm SiO_2/Si 기판 상에 전사된 그래핀의 표면 형태를 측정한 광학현미경 사진(a) 및 SEM 이미지(b)이다. 부분적으로 밝은 부분이 그래핀이 손상이 있는 부분이고, 점으로 어두운 부분이 그래핀이 합성 당시 다층으로 합성된 영역으로 보여주고 있다. 위의 결과를 확인하면 알 수 있듯이, 핫프레스를 이용하면 손상을 줄이면서 그래핀을 경성 기판으로도 전사가 가능하다는 것을 알 수 있었다.

[0063] 도 7은 핫프레스를 이용하여 SiO_2/Si 기판 상에 전사된 그래핀의 면저항을 나타낸 그래프이다. SiO_2/Si 기판 상에 그래핀의 전사가 잘 되었는지 확인하기 위하여 4-포인트 프로브를 이용하여 각 전사조건에 대한 샘플마다 면저항을 측정하여 결과를 정리하였다. 전사 온도가 증가하면서 그래핀의 면저항이 증가된 결과를 확인하였다. 이는 그래핀이 열에 의하여 변형이 된 것이 아니라, 열 박리성 시트가 폴리머 계열이기 때문에 고온의 열에 의하여 변형이 일어나게 되고, 그 결과로 그래핀 전사특성에 영향을 준 것으로 판단된다. 그럼에도 불구하고, 그래핀의 면저항이 일반적으로 PET에 전사된 결과에 비해 매우 비슷한 결과를 나타내주었기 때문에 핫프레스를 이용하여 그래핀을 경성 기판에도 충분히 결함이 적은 상태로 전사할 수 있는 가능성을 확인하였다.

[0064] 상기에서는 본원의 바람직한 구현예 및 실시예를 참조하여 설명하였지만, 해당 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 하기의 특허 청구의 범위에 기재된 본 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.

부호의 설명

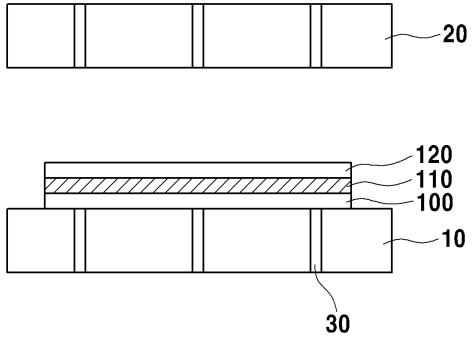
- [0065] 10: 하부 프레스
- 20: 상부 프레스
- 30: 진공라인
- 100: 목적 기판
- 110: 그래핀

120: 열 박리성 시트

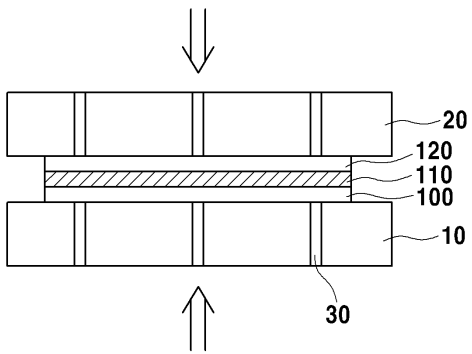
도면

도면1

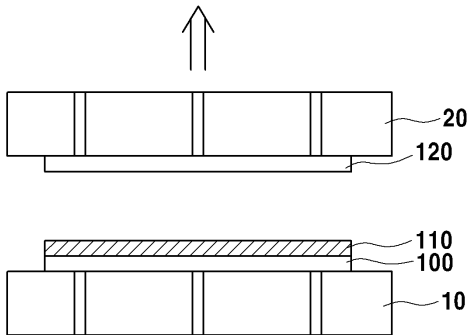
S1)



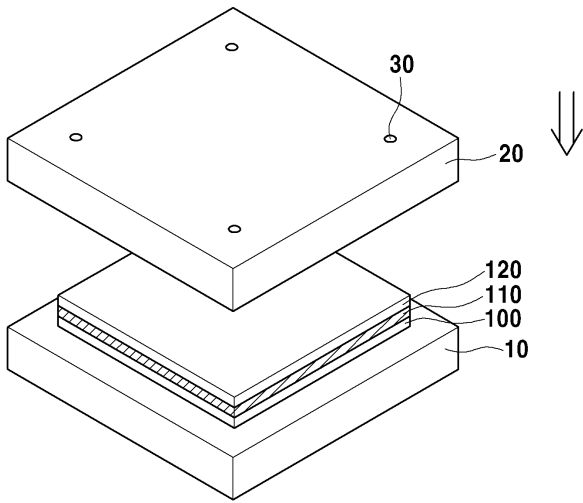
S2)



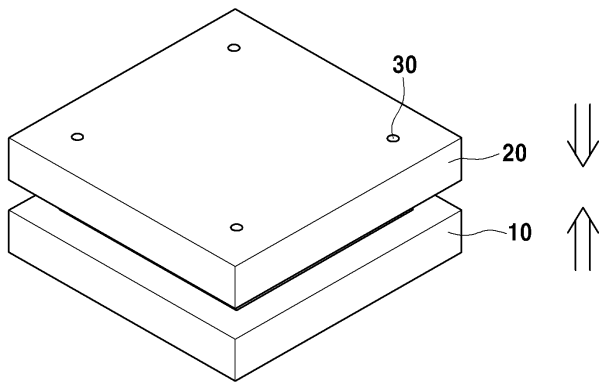
S3,S4)



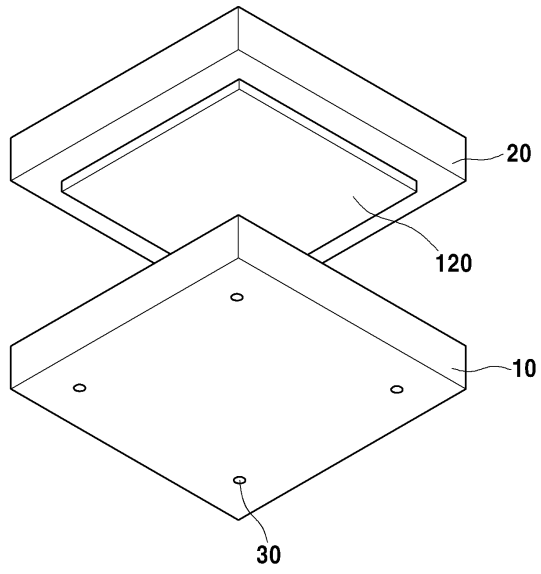
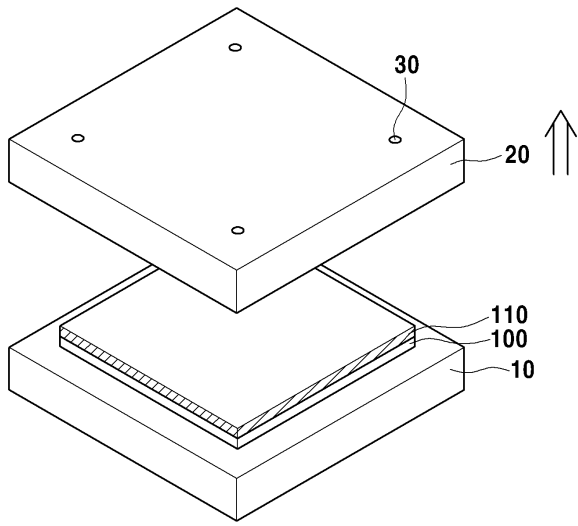
도면2a



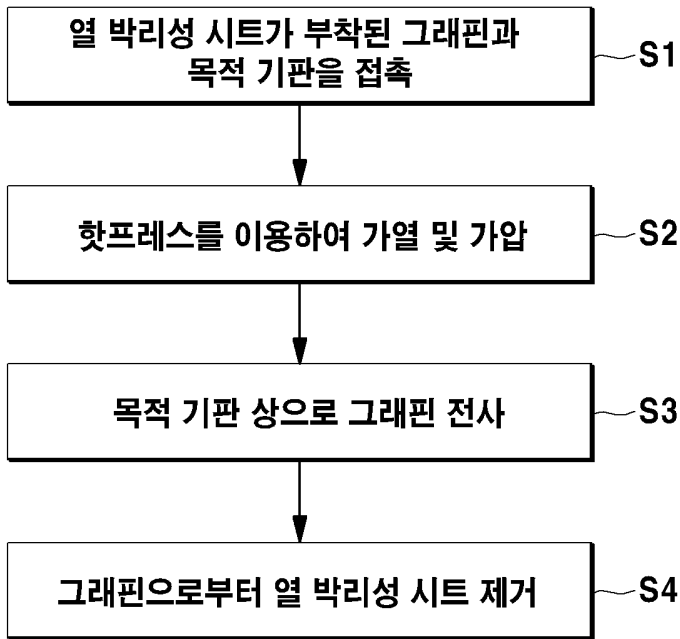
도면2b



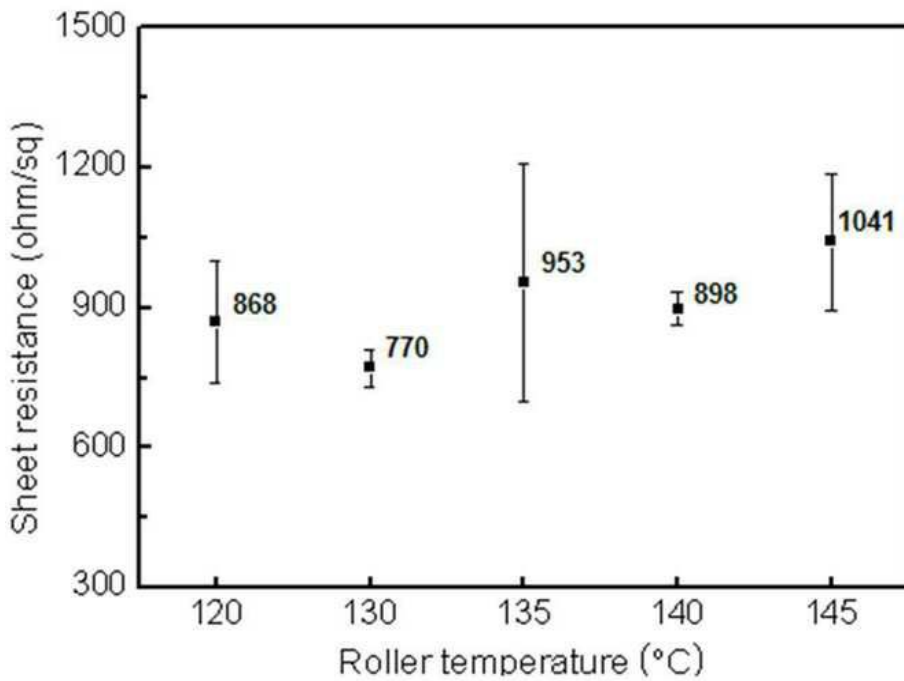
도면2c



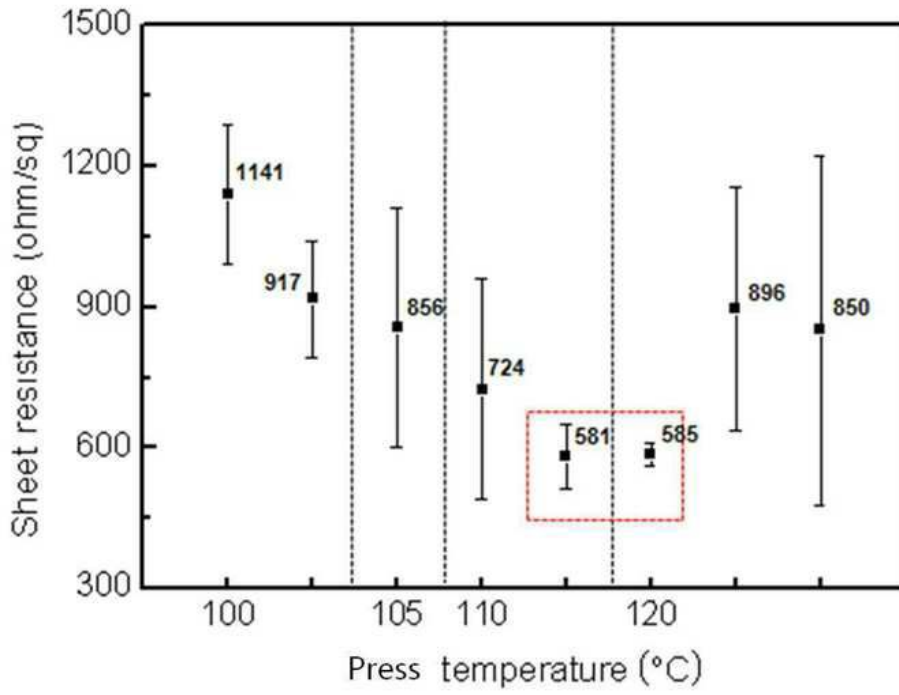
도면3



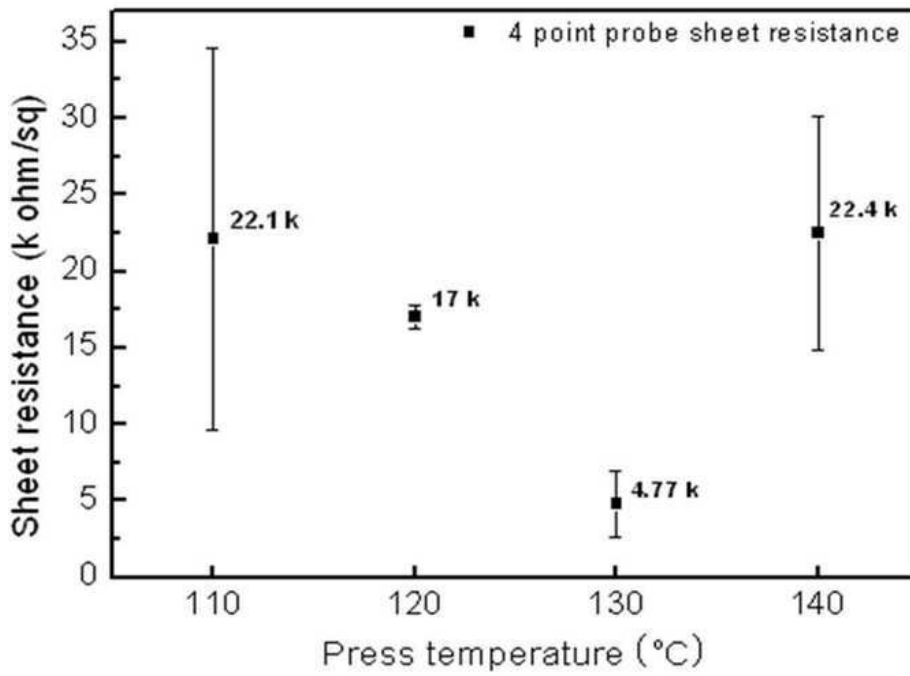
도면4a



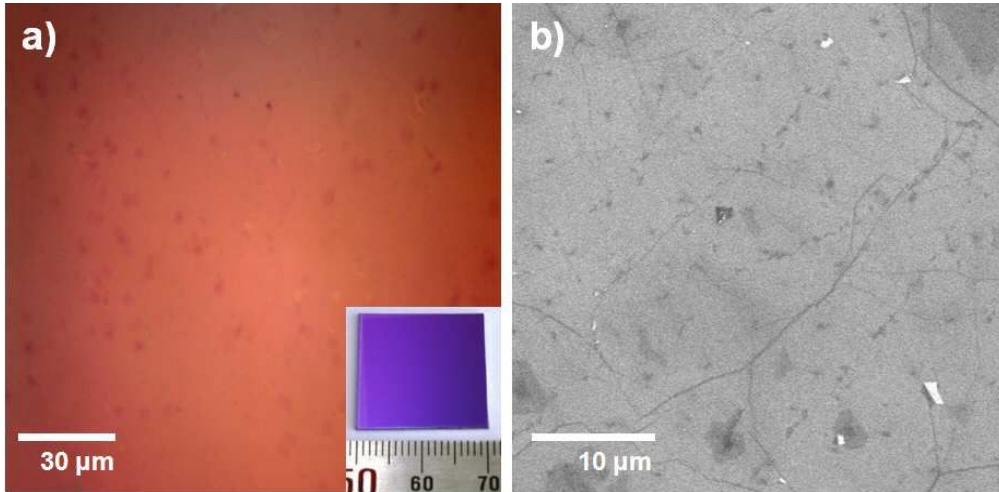
도면4b



도면5



도면6



도면7

