



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년12월01일
(11) 등록번호 10-1681873
(24) 등록일자 2016년11월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 31/04 (2006.01) H01B 1/04 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C01B 31/0446 (2013.01)
H01B 1/04 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0088117
(22) 출원일자 2016년07월12일
심사청구일자 2016년07월12일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020110031864 A*
KR1020150057564 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
세종대학교산학협력단
서울특별시 광진구 능동로 209 (군자동, 세종대학교)
(72) 발명자
김근수
서울특별시 광진구 동일로 56가길 19 지층 102호
(74) 대리인
특허법인이상

전체 청구항 수 : 총 13 항

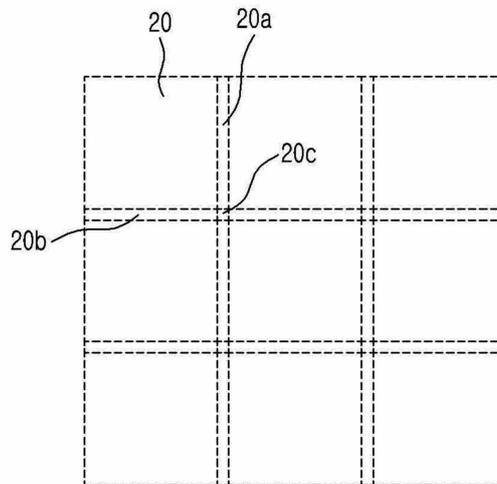
심사관 : 최문정

(54) 발명의 명칭 투명전극을 위한 대면적 그래핀 및 그 제조방법

(57) 요약

대면적 그래핀 제조방법 및 그에 의해 형성된 대면적 그래핀을 제공한다. 상기 대면적 그래핀은 베이스 기판과 상기 베이스 기판 상에 서로 일부 중첩하도록 배치된 다수 개의 단위 그래핀층들을 포함한다. 이러한 대면적 그래핀은 전체적으로 균일하고 충분히 높은 투명도 및 전도도를 가질 수 있다.

대표도 - 도5



(52) CPC특허분류
 C01B 2204/32 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
 과제고유번호 2010-0020207
 부처명 교육과학기술부
 연구관리전문기관 한국연구재단
 연구사업명 중점연구소지원사업
 연구과제명 그래핀 나노복합구조 및 전자소자 연구
 기여율 1/2
 주관기관 세종대학교 산학협력단
 연구기간 2010.05.01 ~ 2019.04.30

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
 과제고유번호 2014R1A1A1006414
 부처명 교육과학기술부
 연구관리전문기관 한국연구재단
 연구사업명 신진연구자지원사업
 연구과제명 다양한 유기전구체 기반의 유사-그래핀 합성과 기초물성 제어 및 응용 연구
 기여율 1/2
 주관기관 세종대학교 산학협력단
 연구기간 2014.05.01 ~ 2017.04.30

명세서

청구범위

청구항 1

베이스 기판을 제공하는 단계;

상기 베이스 기판 상에 다수 개의 단위 그래핀층을 차례로 전사하되, 상기 단위 그래핀층들을 서로 일부 중첩하도록 배치하여 그래핀막을 형성하는 단계를 포함하되,

상기 다수 개의 단위 그래핀층들은 규칙적으로 배열된, 대면적 그래핀 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 베이스 기판 상에 단위 그래핀층을 전사하는 것은

상기 베이스 기판 상에 차례로 적층된 캐리어 베이스층, 접착층, 및 그래핀층을 구비하는 그래핀 캐리어 필름을 배치하되, 상기 그래핀층이 상기 베이스 기판에 접하도록 배치하는 단계;

상기 베이스 기판과 상기 그래핀 캐리어 필름을 밀착시키면서 열을 가하여 상기 그래핀을 상기 베이스 기판 상으로 전사하는 단계; 및

상기 캐리어 베이스층과 상기 접착층을 떼어내어 상기 베이스 기판 상에 단위 그래핀층을 남기는 단계를 포함하는 대면적 그래핀 제조방법.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 접착층은 에틸렌 초산비닐(Ethylene Vinyl Acetate, EVA)계 수지이고, 상기 캐리어 베이스층은 PET인 대면적 그래핀 제조방법.

청구항 4

베이스 기판; 및

상기 베이스 기판 상에 서로 일부 중첩하도록 배치된 다수 개의 단위 그래핀층들을 구비하는 그래핀막을 포함하되,

상기 다수 개의 단위 그래핀층들은 상기 베이스 기판 상에 규칙적으로 배열된, 대면적 그래핀 기판.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 단위 그래핀층들은 정사각형, 직사각형, 리본형, 또는 육각형의 형상을 갖는 대면적 그래핀 기판.

청구항 6

제4항에 있어서,

상기 단위 그래핀층들을 에지영역들만 중첩하도록 배치한 대면적 그래핀 기판.

청구항 7

제4항에 있어서,

상기 단위 그래핀층들은 리본형 단위 그래핀층들이고,

상기 리본형 단위 그래핀들 중 일부를 그들의 길이 방향이 가로 방향이 되도록 배치하되, 세로 방향으로는 서로

이격되도록 배치하고,

그 상부에 상기 리본형 단위 그래핀들 중 다른 일부를 그들의 길이 방향이 세로 방향이 되도록 배치하되, 가로 방향으로서는 서로 이격되도록 배치한 대면적 그래핀 기관.

청구항 8

제4항에 있어서,

상기 단위 그래핀층들은 사각형 단위 그래핀층들이고,

상기 사각형 단위 그래핀층들은 행렬로 배열된 대면적 그래핀 기관.

청구항 9

제4항에 있어서,

상기 단위 그래핀층들은 직사각형 또는 리본형 단위 그래핀층들이고,

상기 직사각형 단위 그래핀층들은 폭방향으로 일렬로 배열된 대면적 그래핀 기관.

청구항 10

제4항에 있어서,

상기 단위 그래핀층들은 육각형 단위 그래핀층들이고,

상기 육각형 단위 그래핀층들은 벌집구조로 배열된 대면적 그래핀 기관.

청구항 11

제4항에 있어서,

상기 대면적 그래핀은 터치패널, 플렉서블 디스플레이, 또는 태양전지 내에서의 전극인 대면적 그래핀 기관.

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 단위 그래핀층은 5mm 내지 50mm의 폭을 가지고,

상기 그래핀막은 가시광선 투과율이 60% 내지 97%이고, 면저항이 1,000 ohm/sq 내지 100 ohm/sq인, 대면적 그래핀 제조방법.

청구항 13

제4항에 있어서,

상기 단위 그래핀층은 5mm 내지 50mm의 폭을 가지고,

상기 그래핀막은 가시광선 투과율이 60% 내지 97%이고, 면저항이 1,000 ohm/sq 내지 100 ohm/sq인, 대면적 그래핀 기관.

발명의 설명

기술분야

[0001] 본 발명은 그래핀에 관한 것으로, 보다 상세하게는 대면적 그래핀 제조에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 그래핀은 sp² 혼성 오비탈 구조를 갖는 6개의 탄소가 육각형으로 연결된 벌집 모양의 2차원 결정구조를 갖고 있다. 이러한 그래핀은 원자 하나 두께의 얇은 막임에도 안정적인 분자 구조를 가지고 있다. 그래핀은 원자 한 개 두께의 막이기 때문에 굉장히 투명하여 가시광영역에서는 2.3%의 흡수율만을 보인다. 또한 탄력이 강하여 거의 180도를 휘어도 전기적 물성을 유지하며, 여러층 그래핀의 경우엔 물리적으로 20% 정도까지 늘려도 각종

전자기적 성질이 보존되며 파괴되지 않는다. 화학적으로도 안정되어 각종 산과 염기에도 구조의 파괴없이 잘 견디는 특성을 보여준다.

[0003] 예상되는 그래핀의 응용분야는 터치패널, 플렉서블 디스플레이, 고효율 태양전지, 방열필름, 코팅 재료, 초박형 스피커, 바닷물 담수화 필터, 이차전지용 전극, 초고속 충전기 등 다양하며, 더 많은 분야에 사용하기 위한 연구가 전 세계적으로 진행되고 있다. 그래핀은 또 다른 재질에서 얻을 수 없는 특이한 전기적 성질을 가지고 있어서 반도체가 가지는 특징인 띠를 가져서 반금속으로 분류되는데, 이를 이용하면 도핑 과정을 거쳐 반도체를 만들 수 있다는 것이다.

[0004] 분말부터 박막까지 많은 그래핀 제조 방법들이 연구되었지만 최근에는 화학기상증착법에 많은 연구자들이 집중하고 있다. 화학기상증착법은 그래핀을 대면적 성장시킬 수 있고, 반도체 산업의 생산라인과 유사한 생산 공정을 가지고 있어서 상업성이 가장 높은 것을 보고 있다. 화학기상증착법은 메탄과 같은 탄소 소스 가스를 고온이나 고에너지로 분해해서 탄소와 흡착성이 우수한 전이금속(Cu, Ni, Pt 등)을 촉매층에 공급해주면 탄소가 촉매층과 반응하여 적절한 양의 탄소가 촉매 층에 녹아 들어가거나 흡착된다. 이 후 냉각을 하면 촉매 층에 포함되어 있던 탄소원자들이 표면에서 결정화되면서 그래핀 결정구조를 형성하게 되는 방식이다. 합성된 그래핀은 촉매층을 제거함으로써 기판으로부터 분리시킨 후 원하는 용도에 맞게 사용할 수 있다.

[0005] 대한민국 특허 10-1284535 에서는 그래핀을 폴리머 필름으로 전사시키는 방법을 기술하고 있다. 그러나 여전히 대면적 그래핀을 형성할 수 있는 방법에 대해서는 추가 연구가 필요한 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 전기전도성 등 품질이 우수하면서도 대면적을 갖는 그래핀을 제조할 수 있는 방법 및 이에 의해 제조된 대면적 그래핀을 제공함에 있다.

[0007] 본 발명의 기술적 과제들은 이상에서 언급한 기술적 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 기술적 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 상기 기술적 과제를 이루기 위하여 본 발명의 일 측면은 대면적 그래핀 제조방법을 제공한다. 먼저, 베이스 기판을 제공하고, 상기 베이스 기판 상에 다수 개의 단위 그래핀층을 차례로 전사하되, 상기 단위 그래핀층들이 서로 일부 중첩하도록 배치한다.

[0009] 상기 베이스 기판 상에 단위 그래핀층을 전사하는 것은 상기 베이스 기판 상에 차례로 적층된 캐리어 베이스층, 접착층, 및 그래핀층을 구비하는 그래핀 캐리어 필름을 배치하되, 상기 그래핀층이 상기 베이스 기판에 접하도록 배치하는 것을 포함한다. 상기 베이스 기판과 상기 그래핀 캐리어 필름을 밀착시키면서 열을 가하여 상기 그래핀을 상기 베이스 기판 상으로 전사한다. 상기 캐리어 베이스층과 상기 접착층을 떼어내어 상기 베이스 기판 상에 단위 그래핀층을 남긴다.

[0010] 상기 접착층은 에틸렌 초산비닐(Ethylene Vinyl Acetate, EVA)계 수지이고, 상기 캐리어 베이스층은 PET일 수 있다.

[0011] 상기 기술적 과제를 이루기 위하여 본 발명의 다른 일 측면은 대면적 그래핀을 제공한다. 상기 대면적 그래핀은 베이스 기판과 상기 베이스 기판 상에 서로 일부 중첩하도록 배치된 다수 개의 단위 그래핀층들을 포함한다.

[0012] 상기 단위 그래핀층들은 정사각형, 직사각형, 리본형, 또는 육각형의 형상을 가질 수 있다.

[0013] 상기 단위 그래핀층들을 에지영역들만 중첩하도록 배치할 수 있다.

[0014] 상기 단위 그래핀층들은 리본형 단위 그래핀층들이고, 상기 리본형 단위 그래핀들 중 일부를 그들의 길이 방향이 가로 방향이 되도록 배치하되, 세로 방향으로는 서로 이격되도록 배치하고, 그 상부에 상기 리본형 단위 그래핀들 중 다른 일부를 그들의 길이 방향이 세로 방향이 되도록 배치하되, 가로방향으로는 서로 이격되도록 배치할 수 있다. 상기 단위 그래핀층들은 사각형 단위 그래핀층들이고, 상기 사각형 단위 그래핀층들은 행렬로 배열될 수 있다. 상기 단위 그래핀층들은 가늘고 긴 리본형 단위 그래핀층들이고, 상기 가늘고 긴 리본형 단위 그래핀층들은 폭 방향으로 일렬로 배열될 수 있다. 상기 단위 그래핀층들은 육각형 단위 그래핀층들이고, 상기

육각형 단위 그래핀층들은 벌집구조로 배열될 수 있다.

[0015] 상기 대면적 그래핀은 터치패널, 플렉서블 디스플레이, 또는 태양전지 내에서의 전극일 수 있다.

발명의 효과

[0016] 상술한 바와 같이 본 발명의 실시예에 따르면, 그래핀층을 균일한 결정성 측, 균일한 투명도 및 전도도를 가질 수 있는 사이즈로 제작하여 이를 중첩하여 대면적 그래핀을 제조함에 따라, 본 실시 예들에 따른 대면적 그래핀은 전체적으로 균일하고 충분히 높은 투명도 및 전도도를 가질 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0017] 도 1a, 도 1b, 및 도 1c은 본 발명의 일 실시예에 따른 그래핀 캐리어 필름의 제조방법을 나타낸 사시도들이다. 도 2a, 도 2b, 및 도 2c는 본 발명의 일 실시예에 따른 대면적 그래핀의 제조방법을 나타낸 단면도들이다. 도 3a, 도 3b, 및 도 3c는 본 발명의 다른 실시예에 따른 대면적 그래핀의 제조방법을 나타낸 단면도들이다. 도 4a, 도 4b, 도 4c, 및 도 4d는 본 발명의 일 실시예에 따른 대면적 그래핀의 제조방법을 나타낸 단면도들이다. 도 5 내지 도 8은 본 발명의 실시예들에 따른 대면적 그래핀을 나타낸 평면도이다. 도 9 및 도 10은 본 발명의 일 실시예에 따라 형성된 대면적 그래핀의 투과도를 나타낸 그래프들이다. 도 11은 본 발명의 일 실시예에 따른 대면적 그래핀 제조방법 및 전기저항 측정방법을 촬영한 사진들이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0018] 이하, 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위하여 본 발명에 따른 바람직한 실시예를 첨부된 도면을 참조하여 보다 상세하게 설명한다. 그러나, 본 발명은 여기서 설명되어지는 실시예에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있다.

[0019] 도 1a, 도 1b, 및 도 1c은 본 발명의 일 실시예에 따른 그래핀 캐리어 필름의 제조방법을 나타낸 사시도들이다.

[0020] 도 1a를 참조하면, 촉매금속층(10) 상에 그래핀층(20)을 형성할 수 있다. 상기 촉매금속층(10)은 니켈(Ni), 코발트(Co), 철(Fe), 백금(Pt), 금(Au), 알루미늄(Al), 크롬(Cr), 구리(Cu), 마그네슘(Mg), 망간(Mn), 몰리브덴(Mo), 로듐(Rh), 루테튬(Ru), 실리콘(Si), 탄탈륨(Ta), 티타늄(Ti), 텅스텐(W), 우라늄(U), 바나듐(V) 및 지르코늄(Zr) 중일 수 있다. 상기 촉매금속층(10)은 실리콘 기판 등의 지지층(미도시) 상에 형성된 층이거나, 혹은 프리스텐딩이 가능한 촉매금속호일일 수 있다. 상기 촉매금속호일은 구리호일 또는 니켈호일일 수 있다.

[0021] 상기 그래핀층(20)은 화학기상증착법을 사용하여 형성할 수 있다. 구체적으로, 메탄, 아세틸렌과 같은 탄화수소 가스를 열, 플라즈마와 같은 고에너지로 분해하여, 탄소 원자나 클러스터를 촉매금속에 부착하는 방식으로 그래핀층(20)을 합성할 수 있다. 그러나, 이에 한정되는 것은 아니고 고분자의 열분해 등 다양한 방법을 사용하여 그래핀층(20)을 형성할 수 있다. 그래핀층 형성 방식에 따라, 상기 그래핀층(20)은 단일 층부터 수십 층까지 형성될 수 있다. 상기 그래핀층(20)은 단위 원자층 내지 2nm 이하의 두께를 가지는 얇은 박막형 그래핀층일 수 있다.

[0022] 화학기상증착법 등의 방법을 사용하여 형성된 그래핀층은 일반적으로 면적이 넓어지면 형성과정에서의 온도 불균일 등으로 인해 결정성의 불균일, 그에 따른 전기전도성과 투명도의 불균일이 나타날 수 있다. 본 실시예에서는 상기 그래핀층(20)은 이러한 불균일이 나타나지 않을 수 있는 범위 내의 크기를 가질 수 있다. 일 예로서, 상기 그래핀층(20)은 폭이 50mm 이하 구체적으로는 5mm 내지 50mm 일 수 있다.

[0023] 상기 그래핀층(20)은 다양한 형태, 일 예로서 직사각형, 정사각형, 폭이 좁고 길이가 긴 리본형, 또는 육각형으로 형성될 수 있다. 이를 위해 상기 지지층 혹은 촉매금속호일의 형태를 변형시킬 수 있다. 일 예로서, 리본 형태를 갖는 촉매금속호일 상에 화학기상증착법을 사용하여 그래핀층을 형성하되, 물투물 기법을 사용하여 리본형의 그래핀층을 얻을 수 있다.

[0024] 도 1b를 참조하면, 상기 그래핀층(20) 상에 접착층(30)과 캐리어 베이스층(40)을 형성할 수 있다. 상기 캐리어 베이스층(40)은 폴리머 필름일 수 있다. 구체적으로, 상기 그래핀층(20) 상에 접착층(30)을 도포한 후, 캐리어 베이스층(40)을 접착시키거나, 혹은 접착층(30)이 도포된 캐리어 베이스층(40)을 상기 그래핀층(20) 상에 접착

시킬 수 있다. 상기 접착층(30)은 열가소성 수지 일 예로서, 에틸렌 초산비닐(Ethylene Vinyl Acetate, EVA)계 수지인 핫멜트 접착층일 수 있다. 이러한 핫멜트 접착층은 용융된 상태에서는 접착력이 떨어지지만 고화되면 접착력을 나타내는 접착제로 형성된 층을 의미할 수 있다. 상기 캐리어 베이스층(40)은 PE(polyethylene), PP(polypropylene), PI(polyimide), PET(polyethylene terephthalate), PC(poly carbonate), PU(poly urethane), 및 이들 중 둘 이상의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 폴리머 필름일 수 있다. 이러한 폴리머 필름(40)은 160℃ 이상에서 유리전이온도 또는 녹는점 나아가 400℃ 이하의 유리전이온도 또는 녹는점을 가질 수 있고, 접착층(30)은 그래핀층(20)과의 양호한 접착력을 구현하기 위해 150℃ 이하의 녹는점 나아가 60℃ 이상의 녹는점을 가질 수 있다. 만약, 상기 접착층(30)은 에틸렌 초산비닐(Ethylene Vinyl Acetate, EVA)계 수지일 수 있고, 상기 캐리어 베이스층(40)은 PET일 수 있다.

[0025] 도 1c를 참조하면, 상기 촉매금속층(10)을 식각할 수 있다. 구체적으로, 상기 촉매금속층(10)을 식각액을 사용하여 습식 식각할 수 있거나 촉매금속층(10)과 그래핀층(20) 사이를 떼어낼 수 있다. 그 결과, 그래핀 캐리어 필름(C)을 얻을 수 있다. 이러한 그래핀 캐리어 필름(C)을 다수개 형성할 수 있다.

[0026] 도 2a, 도 2b, 및 도 2c는 본 발명의 일 실시예에 따른 대면적 그래핀의 제조방법을 나타낸 단면도들이다.

[0027] 도 2a를 참조하면, 베이스 기판(100) 상에 도 1c를 참조하여 설명한 제1 그래핀 캐리어 필름(C1)을 배치할 수 있다. 상기 베이스 기판(100)은 유리 기판, 석영 기판, 금속 기판, 또는 폴리머 기판일 수 있다. 구체적으로, 상기 베이스 기판(100)은 터치패널, 플렉서블 디스플레이, 태양전지, 스피커, 전지용 집전체 등의 소자가 형성된 소자 기판 즉, 그 상부에 전극의 형성이 필요한 기판일 수 있다.

[0028] 앞서 설명한 바와 같이, 제1 그래핀 캐리어 필름(C1)은 차례로 적층된 캐리어 베이스층(40), 접착층(30), 및 그래핀층(20)을 구비하며, 베이스 기판(100) 상에 제1 그래핀 캐리어 필름(C1)을 배치할 때, 상기 그래핀층(20)이 상기 베이스 기판(100)에 접하도록 배치할 수 있다.

[0029] 이어서, 상기 베이스 기판(100)과 상기 그래핀 캐리어 필름(C)을 밀착시키면서 상기 접착층(30)의 녹는점보다 높은 온도로 충분한 열(H)을 인가하여, 상기 접착층(30)은 용융되면서 접착력을 상실할 수 있다. 이 경우, 상기 그래핀층(20)은 상대적으로 온도가 낮게 형성된 상기 베이스 기판(100) 상으로 전이될 수 있다.

[0030] 도 2b를 참조하면, 캐리어 베이스층(40)과 접착층(30)을 떼어내면, 상기 베이스 기판(100) 상에 제1 단위 그래핀층(21)이 형성될 수 있다. 이후, 제2 그래핀 캐리어 필름(C2)을 그에 구비된 그래핀층(20)이 상기 제1 단위 그래핀층(21)에 소정 폭(OW)으로 중첩하도록 상기 베이스 기판(100) 상에 밀착시키면서 열(H)을 인가할 수 있다.

[0031] 도 2c를 참조하면, 제2 그래핀 캐리어 필름(C2)에 구비된 캐리어 베이스층(40)과 접착층(30)을 떼어내면, 상기 베이스 기판(100) 상에 제2 단위 그래핀층(22)이 형성될 수 있다. 이러한 과정을 반복하여 제3 단위 그래핀층(23)을 형성할 수 있다.

[0032] 도 3a, 도 3b, 및 도 3c는 본 발명의 다른 실시예에 따른 대면적 그래핀의 제조방법을 나타낸 단면도들이다. 본 실시예에 따른 제조방법은 후술하는 것을 제외하고는 도 2a, 도 2b, 및 도 2c를 참조하여 설명한 제조방법과 유사할 수 있다.

[0033] 도 3a를 참조하면, 베이스 기판(100) 상에 도 1c를 참조하여 설명한 제1 및 제2 그래핀 캐리어 필름들(C1, C2)을 배치할 수 있다. 그래핀 캐리어 필름들(C1, C2)은 소정간격 이격되어 형성될 수 있다. 그래핀 캐리어 필름들(C1, C2)을 상기 베이스 기판(100) 상에 밀착시키면서 열(H)을 인가할 수 있다.

[0034] 도 3b를 참조하면, 그래핀 캐리어 필름들(C1, C2)에 구비된 캐리어 베이스층(40)과 접착층(30)을 떼어내면, 상기 베이스 기판(100) 상에 제1 단위 그래핀층(21)과 이에 이격된 제2 단위 그래핀층(22)이 형성될 수 있다.

[0035] 이후, 제3 그래핀 캐리어 필름(C3)을 그에 구비된 그래핀층(20)이 상기 제1 단위 그래핀층(21)과 제2 단위 그래핀층(22)에 소정 폭(OW)으로 중첩하도록 상기 베이스 기판(100) 상에 밀착시키면서 열(H)을 인가할 수 있다.

[0036] 도 3c를 참조하면, 제3 그래핀 캐리어 필름(C3)에 구비된 캐리어 베이스층(40)과 접착층(30)을 떼어내면, 상기 베이스 기판(100) 상에 상기 제1 단위 그래핀층(21)과 제2 단위 그래핀층(22)에 일부분씩 중첩된 제3 단위 그래핀층(23)이 형성될 수 있다. 이와 같이, 베이스 기판 상에 결정성이 균일하고, 그에 따라 전기전도성과 투명도가 균일한 다수의 단위 그래핀층들을 최소한의 영역들 즉, 예지영역들만 중첩하도록 연결하여 배치함으로써 대면적 그래핀을 얻을 수 있다.

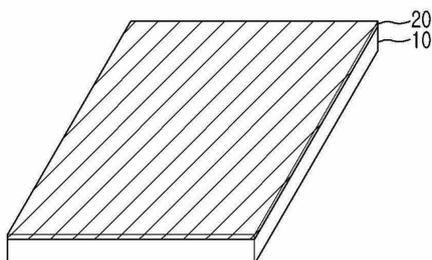
- [0037] 도 2a, 도 2b 및 도 2c를 참조하여 설명한 실시예 그리고 도 3a, 도 3b 및 도 3c를 참조하여 설명한 실시예에서 가열된 롤 상에 그래핀 캐리어 필름을 배치시키고 그래핀 캐리어 필름을 베이스 기관 상에 밀착 및 가열한 후 롤이 회전하면서 캐리어 베이스층과 접착층이 떨어져 나가고 베이스 기관 상에는 단위 그래핀층이 라미네이션될 수도 있다.
- [0038] 도 4a, 도 4b, 도 4c, 및 도 4d는 본 발명의 일 실시예에 따른 대면적 그래핀의 제조방법을 나타낸 단면도들이다. 본 실시예에 따른 제조방법은 후술하는 것을 제외하고는 상술한 제조방법과 유사할 수 있다.
- [0039] 도 4a를 참조하면, 도 3a 및 도 3b를 참조하여 설명한 바와 같은 방법으로 베이스 기관(100) 상에 제1 단위 그래핀층(21)과 이에 이격된 제2 단위 그래핀층(22)이 형성될 수 있다.
- [0040] 도 4b를 참조하면, 접착층(30)이 도포된 캐리어 베이스층(40)을 제공할 수 있다. 상기 접착층(30) 상에 도 1a를 참조하여 설명한 그래핀층(20)이 형성된 촉매금속층(10)을 구비하는 구조체들을 상기 그래핀층(20)이 상기 접착층(30)에 접하도록 배치할 수 있다. 이 때, 상기 구조체들은 소정 간격 이격되어 형성될 수 있다.
- [0041] 도 4c를 참조하면, 상기 촉매금속층(10)을 식각할 수 있다. 구체적으로, 상기 촉매금속층(10)을 식각액을 사용하여 습식 식각할 수 있거나 촉매금속층(10)과 그래핀층(20) 사이를 떼어낼 수 있다. 그 결과, 상기 접착층(30) 상에 제3 단위 그래핀층(23)과 이에 이격된 제4 단위 그래핀층(24)이 형성될 수 있다. 그 결과, 다수의 단위 그래핀층들(23, 24)을 구비하는 그래핀 캐리어 필름(C)을 얻을 수 있다.
- [0042] 도 4d를 참조하면, 도 4a를 참조하여 설명한 제1 단위 그래핀층(21)과 이에 이격된 제2 단위 그래핀층(22)이 형성된 베이스 기관(100) 상에 도 4c를 참조하여 설명한 그래핀 캐리어 필름(C)을 제3 및 제4 단위 그래핀층들(23, 24)이 상기 베이스 기관(100)을 바라보도록 배치할 수 있다. 이 때, 상기 제3 및 제4 단위 그래핀층들(23, 24)을 상기 제1 및 제2 단위 그래핀층들(21, 22)에 소정 폭으로(OW) 중첩하도록 배치할 수 있다. 이 중첩 폭(OW)은 상기 제1 및 제2 단위 그래핀층들(21, 22)의 이격간격과 상기 제3 및 제4 단위 그래핀층들(23, 24)의 이격간격을 설정함으로써 조절할 수 있다.
- [0043] 이 후, 상기 그래핀 캐리어 필름(C)을 상기 베이스 기관(100) 상에 밀착시키면서 상기 접착층(30)의 녹는점보다 높은 온도로 충분한 열(H)을 인가하여, 상기 접착층(30)은 용융되면서 접착력을 상실할 수 있다. 이 경우, 상기 그래핀층(20)은 상대적으로 온도가 낮게 형성된 상기 베이스 기관(100) 상으로 전이될 수 있다. 이 후, 상기 그래핀 캐리어 필름(C)에 구비된 캐리어 베이스층(40)과 접착층(30)을 떼어낼 수 있다. 다만, 이에 한정되지 않고 도 4b에 도시된 상태로 저장 또는 운반할 수 있고, 적절한 상황이 되면 상기 열처리 및 캐리어 베이스층(40)과 접착층(30)을 떼어내는 과정을 진행할 수도 있다.
- [0044] 도 5 내지 도 8은 본 발명의 실시예들에 따른 대면적 그래핀을 나타낸 평면도이다.
- [0045] 도 5를 참조하면, 단위 그래핀들(20)은 사각형 구체적으로는 정사각형의 형상을 가질 수 있고, 이러한 단위 그래핀들(20)이 에지부분에서 서로 중첩하도록 배치하여 대면적 그래핀을 얻을 수 있다. 이 때, 단위 그래핀들(20)은 형렬의 형태로 배치될 수 있고, 대면적 그래핀은 동일 행 내에서 서로 인접하는 한 쌍의 단위 그래핀들(20)이 중첩하는 제1 중첩영역(20a)과 동일 열 내에서 서로 인접하는 한 쌍의 단위 그래핀들(20)이 중첩하는 제2 중첩영역(20b)과 행과 열로 서로 인접하는 두 쌍의 단위 그래핀들(20)이 중첩하는 제3 중첩영역(20c)을 가질 수 있다.
- [0046] 도 6을 참조하면, 단위 그래핀들(20)은 직사각형 또는 리본형의 형상을 가질 수 있고, 이러한 단위 그래핀들(20)이 세로 방향의 에지부분에서 서로 중첩하도록 폭방향으로 일렬로 배치하여 대면적 그래핀을 얻을 수 있다. 이 때, 서로 인접하는 한 쌍의 단위 그래핀들(20)이 중첩하는 중첩영역(20a)이 생성될 수 있다.
- [0047] 도 7을 참조하면, 단위 그래핀들(20)은 폭에 비해 길이가 수십배 긴 리본 형상을 가질 수 있고, 이러한 단위 그래핀들(20)을 가로 방향으로 연장되도록 배치 즉, 단위 그래핀들(20)의 길이 방향이 가로 방향이 되도록 배치하되, 세로 방향으로 서로 이격되도록 배치할 수 있고, 그의 상부 또는 하부에 단위 그래핀들(20)을 세로 방향으로 연장되도록 배치하되, 가로방향으로는 서로 이격되도록 배치할 수 있다. 이 경우, 가로 방향으로 연장 배치된 리본형 단위 그래핀과 세로 방향으로 연장 배치된 리본형 단위 그래핀이 중첩하는 중첩영역들(20a)과 중첩되지 않은 영역들(20d) 그리고 단위 그래핀이 배치되지 않은 영역(20e)이 교대로 배치될 수 있다.
- [0048] 도 8을 참조하면, 단위 그래핀들(20)은 육각형의 형상을 가질 수 있고, 이러한 단위 그래핀들(20)이 에지부분에서 서로 중첩하도록 배치하여 대면적 그래핀을 얻을 수 있다. 이 때, 단위 그래핀들(20)은 벌집 형태로 배치될 수 있고, 서로 인접하는 한 쌍의 단위 그래핀들(20)이 중첩하는 제1 중첩영역(20a)과 서로 인접하는 세 개의 단

위 그래핀들(20)이 중첩하는 제2 중첩영역(20b)을 가질 수 있다.

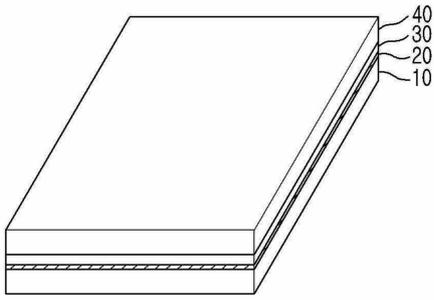
- [0049] 이상 설명한 바와 같이, 본 실시예에 다른 대면적 그래핀은 기판 상에 다수의 단위 그래핀들을 배치하되 소정 영역 중첩되도록 배치할 수 있다. 구체적으로, 도 5, 6, 및 8에 도시된 바와 같이 서로 인접하는 단위 그래핀들의 에지부들이 서로 중첩되거나, 도 7에 도시된 바와 같이 가로 방향으로 연장 배치된 리본형 단위 그래핀과 세로 방향으로 연장 배치된 리본형 단위 그래핀이 서로 교차하면서 중첩되는 경우, 대면적 그래핀 전체에 전기가 통할 수 있어 전극의 기능을 수행할 수 있다.
- [0050] 이와 같이 다수의 단위 그래핀들을 부착하여 만든 대면적 그래핀은 터치패널, 플렉서블 디스플레이, 태양전지, 스피커, 전지용 집전체 등에서 전극의 역할을 할 수 있다. 이러한 그래핀 전극은 기존 ITO 전극 대비 유용성이 높아서 휘는 디스플레이나 터치패널 제작에 특히 유용할 수 있다. 나아가, 단위 그래핀들을 균일한 결정성 즉, 균일한 투명도 및 전도도를 가질 수 있는 사이즈로 제작하여 이를 중첩하여 대면적 그래핀을 제조함에 따라, 본 실시예들에 따른 대면적 그래핀은 전체적으로 균일하고 충분히 높은 투명도 및 전도도를 가질 수 있다.
- [0051] 한편, 본 실시예들에 따른 대면적 그래핀에서 단위 그래핀들 사이의 중첩영역은 조절이 가능하며 대면적 그래핀 전체 면적의 2% 내지 95%일 수 있다. 단위 그래핀들의 폭은 50mm 이하일 수 있고, 이 때 대면적 그래핀은 가로 세로 두 변의 길이가 50mm 초과 수 m 이하인 제품으로 볼 수 있다. 또한, 상기 대면적 그래핀은 가시광선 투과율 60%이상, 보다 적합하게는 80%이상에서 97% 이하이면서 면저항이 1,000 ohm/sq 내지 100 ohm/sq 일 수 있다.
- [0052] 도 9 및 도 10은 본 발명의 일 실시예에 따라 형성된 대면적 그래핀의 투과도를 나타낸 그래프들이다.
- [0053] 도 9는 도 2a 내지 도 2c를 참조하여 설명한 바와 같은 방법으로 석영 베이스 기판 상에 대면적 그래핀을 제조한 후, 근자외선 및 가시광선 영역대(190nm ~ 800nm 영역 파장대)에서의 투과도를 측정하여 나타낸 그래프로서, 그래핀/석영 베이스 기판은 95% 이상의 투과도를 보여준다.
- [0054] 도 10은 도 2a 내지 도 2c를 참조하여 설명한 바와 같은 방법으로 PET(polyethylene terephthalate) 베이스 기판 상에 대면적 그래핀을 제조한 후, 근자외선 및 가시광선 영역대(190nm ~ 800nm 영역 파장대)에서의 투과도를 측정하여 나타낸 그래프로서, 그래핀/PET 베이스 기판은 95% 이상의 투과도를 보여준다. 또한, 그래핀/PET 베이스 기판은 휘어질 수 있는 장점이 있다.
- [0055] 도 11은 본 발명의 일 실시예에 따른 대면적 그래핀 제조방법 및 전기저항 측정방법을 촬영한 사진들이다.
- [0056] 도 11을 참조하면, 먼저 구리 호일 상에 그래핀을 합성(a)한 후 2.5cm X 8cm의 크기를 갖는 폴리머 기판 상으로 그래핀을 전사하였고 그래핀/폴리머 기판을 총 6개 만들었다(b). 이 6 개의 그래핀/폴리머 기판들 중 3개를 그래핀이 상부를 향하도록 배치하고, 이들의 상부에 그래핀/폴리머 기판들 중 나머지 3개를 그래핀이 하부를 향하도록 배치하되 각 그래핀들이 1/2씩 중첩하도록 배치하여 7.5cm X 8cm의 크기를 갖는 대면적 그래핀을 형성하였다(c). 이 대면적 그래핀의 양단에 구리테이프를 붙인 후 테스터기로 저항을 측정한 결과 전기저항이 535Ω 정도로 이는 투명전극으로 적용이 가능함을 보여준다.
- [0057] 이상, 본 발명을 바람직한 실시예를 들어 상세하게 설명하였으나, 본 발명은 상기 실시예에 한정되지 않고, 본 발명의 기술적 사상 및 범위 내에서 당 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의하여 여러가지 변형 및 변경이 가능하다.

도면

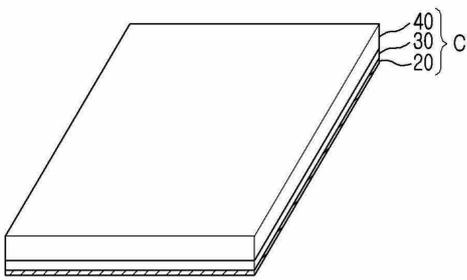
도면1a



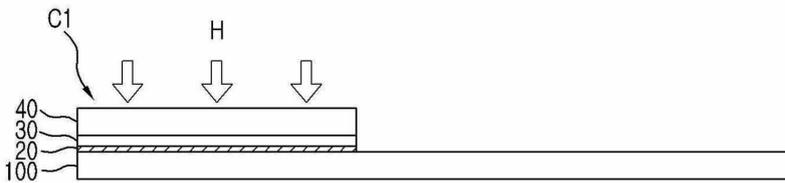
도면1b



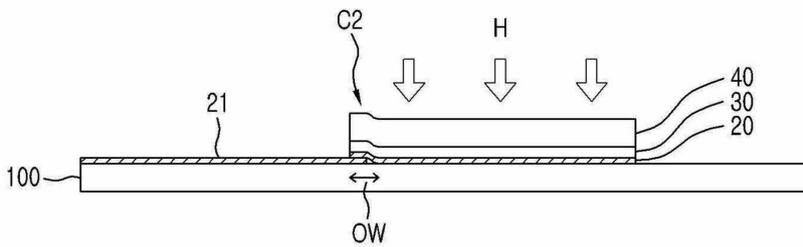
도면1c



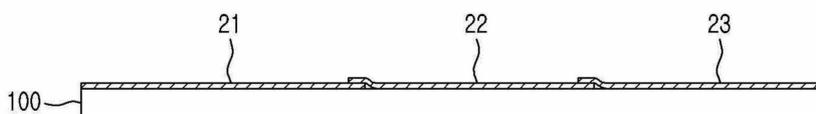
도면2a



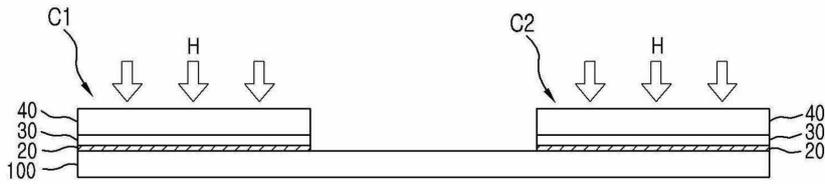
도면2b



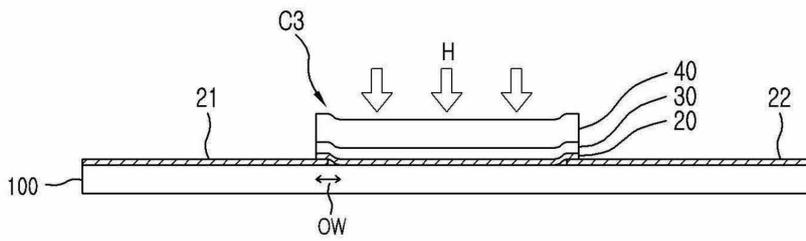
도면2c



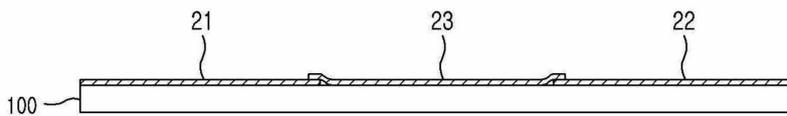
도면3a



도면3b



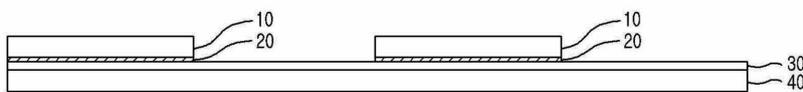
도면3c



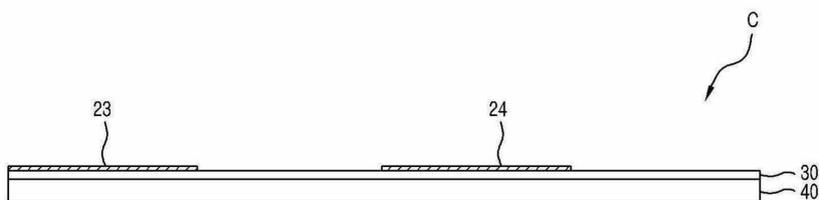
도면4a



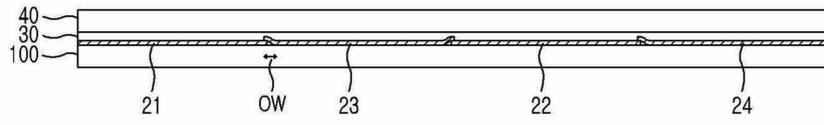
도면4b



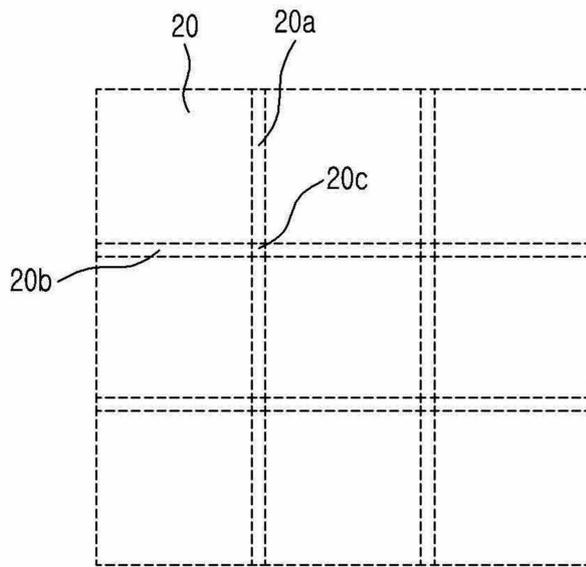
도면4c



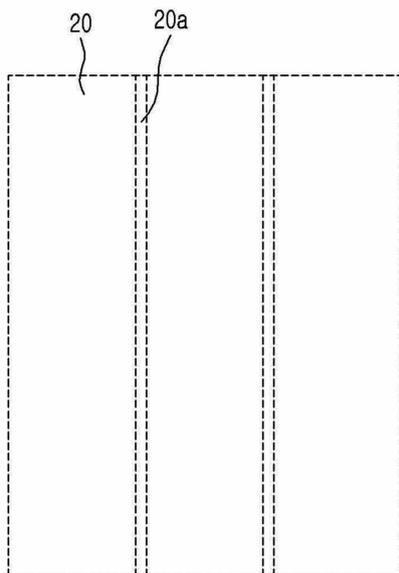
도면4d



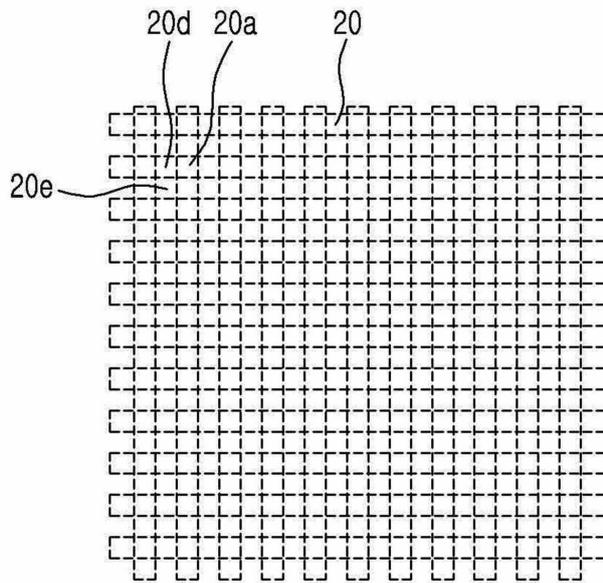
도면5



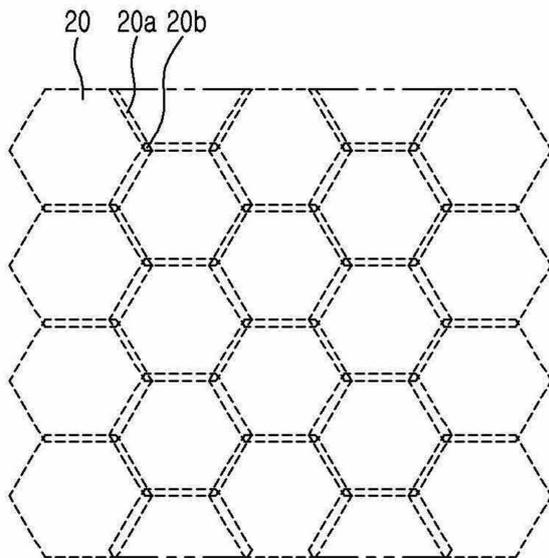
도면6



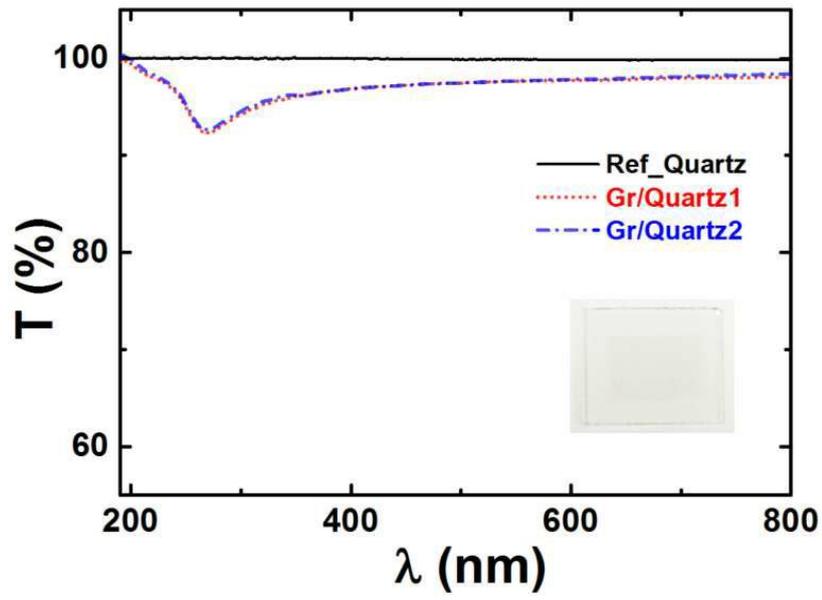
도면7



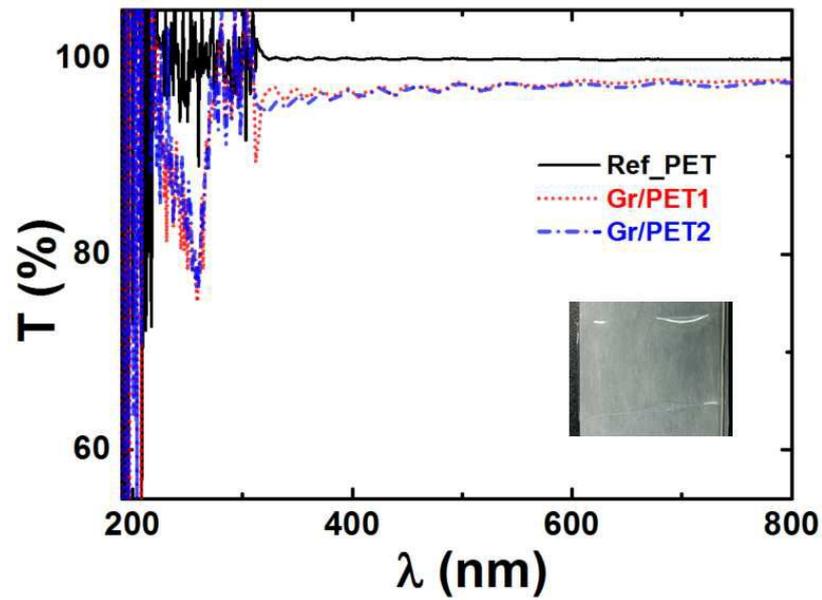
도면8



도면9



도면10



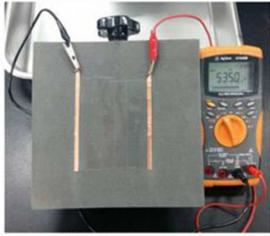
도면11



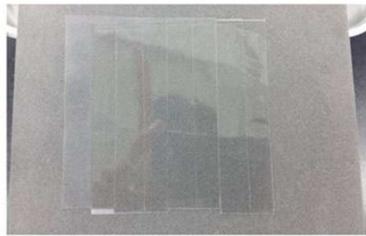
(a)



(b)



(d)



(c)