(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0138315
(43) 공개일자 2021년11월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 83/00 (2006.01) *B05D 1/00* (2006.01)
C01B 21/064 (2006.01) *C01B 32/194* (2017.01)
C23C 14/06 (2006.01) *C23C 16/26* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08G 83/00 (2013.01)
B05D 1/005 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-0056497
(22) 출원일자 2020년05월12일
심사청구일자 2020년05월12일

(71) 출원인
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
신현석
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
윤성인
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(74) 대리인
특허법인 무한

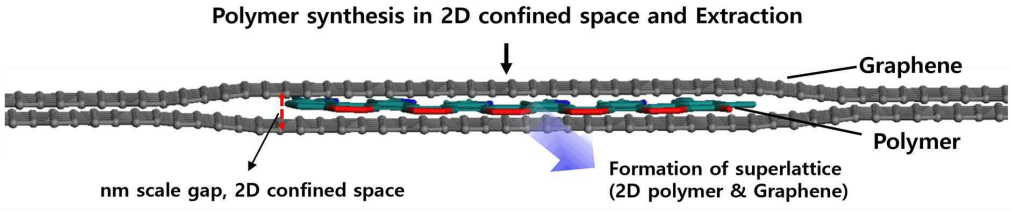
전체 청구항 수 : 총 22 항

(54) 발명의 명칭 **이차원물질-폴리머 복합체의 제조방법 및 이차원물질-폴리머 복합체**

(57) 요 약

본 발명은, 이차원물질-폴리머 복합체의 제조방법 및 이차원물질-폴리머 복합체에 관한 것으로, 보다 구체적으로, 제1 이차원 물질층 및 제2 이차원 물질층 사이에 삽입된 모노머층을 포함하는 이차원물질-모노머 복합체를 형성하는 단계; 및 상기 이차원물질-모노머 복합체를 가열하여 이차원물질-폴리머 복합체를 형성하는 단계; 를 포함하는, 샌드위치 구조체인, 이차원물질-폴리머 복합체의 제조방법 및 이차원물질-폴리머 복합체에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C01B 21/064 (2013.01)
C01B 32/194 (2017.08)
C23C 14/0605 (2013.01)
C23C 16/26 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711108505
과제번호	2019R1A4A1027934
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	집단연구지원(R&D)
연구과제명	2차원 반데르발스 구조체 재료화학 연구실
기 여 율	1/1
과제수행기관명	울산과학기술원
연구기간	2020.03.01 ~ 2021.02.28

명 세 서

청구범위

청구항 1

제1 이차원 물질층 및 제2 이차원 물질층 사이에 삽입된 모노머층을 포함하는 이차원물질-모노머 복합체를 형성하는 단계; 및

상기 이차원물질-모노머 복합체를 가열하여 이차원물질-폴리머 복합체를 형성하는 단계;

를 포함하는,

샌드위치 구조체인, 이차원물질-폴리머 복합체의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 이차원물질-모노머 복합체를 형성하는 단계는:

제1 이차원물질층을 형성하는 단계;

상기 제1 이차원물질층 상에 모노머층을 형성하는 단계; 및

상기 모노머층 상에 제2 이차원물질층을 형성하는 단계;

를 포함하는 것인,

이차원물질-폴리머 복합체의 제조방법.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 제1 이차원물질층 상에 모노머층을 형성하는 단계는, 열 증착, 전자빔 증착법, 플라즈마 강화된 원자층 증착법, 분자빔 에피텍시, 스퍼터링, 스핀 코팅, 딥코팅, 프린팅 방식, 분무 코팅 및 롤 코팅으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나를 이용하는 것인,

이차원물질-폴리머 복합체의 제조방법.

청구항 4

제2항에 있어서,

상기 모노머층은, 상기 제1 이차원물질층의 면적 중 100 % 미만으로 형성되고,

상기 모노머층의 두께는 단분자 두께 또는 0.3 nm 내지 10 nm인 것인,

이차원물질-폴리머 복합체의 제조방법.

청구항 5

제2항에 있어서,

상기 모노머는, 열을 가할 경우에 폴리머를 형성하는 모노머인 것인,

이차원물질-폴리머 복합체의 제조방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 모노머는, 폴리도파민 또는 전도성 고분자 형성용 모노머이며,

상기 전도성 고분자는, 폴리페닐렌(polyphenylene), 폴리페닐렌디아민(poly(o-, m-, p-phenylenediamine), 폴리플루오렌(poly(fluorene)), 폴리피렌(polypyrene), 폴리아줄렌(polyazulene), 폴리나프탈렌(polynaphthalene), 폴리피롤(poly(pyrrole)), 폴리카바졸(polycarbazole), 폴리인돌(polyindole), 폴리아제핀(polyazepine), 폴리(아릴아민), 폴리(페닐렌디아민), 폴리(아미노피렌), 폴리아닐린(polyaniline), 폴리(N-알킬 아닐린), 폴리티오펜(polythiophene), 폴리(3-알킬티오펜), 폴리(3,4-디알킬 티오펜), 폴리(3,4-알킬렌 디옥시티오펜), 폴리(3-알킬 피롤), 폴리(3,4-디알킬 피롤), 폴리(3,4-알킬렌 디옥시피롤), 폴리아세틸렌(poly(acetylene)), 폴리(p-페닐렌설파이드)(poly(p-phenylene sulfide): PPS), 및 폴리(p-페닐렌비닐렌)(poly(p-phenylene vinylene))으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나를 포함하는 것인,

이차원물질-폴리머 복합체의 제조방법.

청구항 7

제2항에 있어서,

상기 제1 이차원물질층을 형성하는 단계는, 기판 상에 이차원물질 필름을 전사하거나 또는 기판 상에 이차원물질 필름을 증착하는 것인,

이차원물질-폴리머 복합체의 제조방법.

청구항 8

제2항에 있어서,

상기 제2 이차원물질층을 형성하는 단계는, 상기 모노머층 상에 이차원물질 필름을 전사하거나 또는 모노머층 상에 이차원물질 필름을 증착하는 것인,

이차원물질-폴리머 복합체의 제조방법.

청구항 9

제2항에 있어서,

상기 제1 이차원물질층 및 상기 제2 이차원물질층은, 각각, 단일층 또는 복수층이고,

상기 제1 이차원물질층 및 상기 제2 이차원물질층은, 각각, 단분자 두께 또는 0.3 nm 내지 10 nm 두께를 갖는 것인,

이차원물질-폴리머 복합체의 제조방법.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 이차원물질-모노머 복합체를 가열하여 이차원물질-폴리머 복합체를 형성하는 단계는, 공기, 산소, 비활성 가스 중 적어도 하나를 포함하는 분위기에서 100 ℃내지 400 ℃온도로 가열하는 것인,

이차원물질-폴리머 복합체의 제조방법.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 이차원물질-모노머 복합체를 가열하여 이차원물질-폴리머 복합체를 형성하는 단계는, 상압 내지 10^{-3} torr 압력 하에서 100 ℃내지 400 ℃ 온도로 가열하는 것인,

이차원물질-폴리머 복합체의 제조방법.

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 이차원물질-모노머 복합체를 가열하여 이차원물질-폴리머 복합체를 형성하는 단계는, 상기 제1 이차원물질층과 상기 제2 이차원물질층이 상기 모노머층을 둘러싸는 샌드위치 구조를 형성하고,

상기 모노머층은, 상기 샌드위치 구조 내에서 반데르발스 압력 하에서 결정성 폴리머층으로 전환되는 것인,

이차원물질-폴리머 복합체의 제조방법.

청구항 13

제1항에 있어서,

상기 이차원물질-모노머 복합체를 가열하여 이차원물질-폴리머 복합체를 형성하는 단계는, 상기 제1 이차원물질층과 상기 제2 이차원물질층 사이에 0.3 nm 내지 10 nm 의 갭을 형성하고,

상기 갭은 상기 모노머층이 형성된 영역이 나머지 영역에 비하여 더 큰 것인,

이차원물질-폴리머 복합체의 제조방법.

청구항 14

제1항에 있어서,

상기 결정성 폴리머는, 입자, 섬유, 시트 및 필름 중 적어도 하나의 형태를 포함하고,

상기 결정성 폴리머는 평면 구조의 이차원 결정성 폴리머인 것인,

이차원물질-폴리머 복합체의 제조방법.

청구항 15

제1항에 있어서,

상기 제1 이차원 물질층 및 제2 이차원 물질층은, 각각, 그래핀, h-BN 또는 이둘을 포함하고,

상기 h-BN은 결정질, 비정질 또는 이둘의 상태를 포함하는 것인,

이차원물질-폴리머 복합체의 제조방법.

청구항 16

제1항에 있어서,

상기 제1 이차원 물질층 및 제2 이차원 물질층은 각각, 그래핀층, h-BN층 또는 이둘이 적층되거나 또는 교차 적층된 것인,

이차원물질-폴리머 복합체의 제조방법.

청구항 17

제1 이차원물질층 및 제2 이차원물질층 사이에 삽입된 이차원 결정성 폴리머층을 포함하는 이차원물질-폴리머 복합체층을 1층 이상 포함하고,

상기 이차원물질-폴리머 복합체는 샌드위치 구조체인 것인,

이차원물질-폴리머 복합체.

청구항 18

제17항에 있어서,

상기 제1 이차원물질층 및 상기 제2 이차원물질층 사이에 0.3 nm 내지 10 nm 갭을 포함하는 것인,

이차원물질-폴리머 복합체.

청구항 19

제17항에 있어서,

상기 이차원 결정성 폴리머층은, 상기 제1 및 상기 제2 이차원물질층 사이에 평면 구조로 포함되고,

상기 이차원 결정성 폴리머층의 두께는, 0.3 nm 내지 10 nm인 것인,

이차원물질-폴리머 복합체.

청구항 20

제17항에 있어서,

상기 이차원물질-폴리머 복합체는, 400 Ω/□이하의 면저항을 갖는 것인,

이차원물질-폴리머 복합체.

청구항 21

제17항에 있어서,

동일하거나 또는 상이한 이차원물질-폴리머 복합체층이 2층 이상 적층된 것인,

이차원물질-폴리머 복합체.

청구항 22

제17항에 있어서,

상기 이차원물질-폴리머 복합체는, 제1항의 방법으로 제조된 것인,

이차원물질-폴리머 복합체.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은, 이차원물질-폴리머 복합체의 제조방법 및 이차원물질-폴리머 복합체에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 이차원 물질 중 그래핀(graphene) 및 h-BN이 널리 알려져 있고, 다양한 소자에 적용되는 소재로 활용되고 있다. 이중 그래핀은, 전기적, 기계적, 화학적인 특성이 매우 안정적이고, 뛰어날 뿐만 아니라 우수한 전도성 물질이며, 실리콘보다 100배 빠르게 전자를 이동시키고 구리보다도 약 100배가량 더 많은 전류를 흐르게 하는 특성이 있다. 또한, 그래핀은 인장 탄성계수(Young's modulus)가 1 TPa로, 강성이 가장 높은 것으로 알려진 물질들 중 하나이고, 이러한 성질로 그래핀은 고성능 복합체에서 강화재(reinforcement)로 사용할 수 있는 이상적인 후보 물질에 해당된다.

[0003] 그래핀은 상대적으로 가벼운 원소인 탄소만으로 이루어져 1차원 또는 2차원 나노패턴을 가공하기가 매우 용이하다는 장점이 있으며, 이를 활용하면 반도체-도체 성질을 조절할 수 있을 뿐 아니라 탄소가 가지는 화학결합의 다양성을 이용해 센서, 메모리 등 광범위한 기능성 소자에 활용 가능성이 높다.

[0004] 다양한 범위의 이로운 특성을 갖는 신소재들이 이차원물질, 예를 들어, 그래핀 및 그래핀 유사체에 대한 연구 및 활용에 대한 연구가 진행되고, 예를 들어, 고분자 매트릭스로부터 단일층 그래핀으로 응력 전이가 일어나, 그래핀이 강화상(reinforcing phase)으로 작용에 대한 연구 결과와 그래핀/고분자 계면의 응력 전이 효율 및 파괴(breakdown) 특성에 대한 연구가 보고되고 있다.

[0005] 이에 본 발명의 발명자는 이차원물질과 폴리머 복합체를 이용한 다양한 물성 제어와 새로운 물성 발견을 위해 연구 중에 기존에 보고되지 않은 새로운 제조공정의 접근과 이에 의한 이차원물질과 폴리머 복합체를 획득하였고 이를 기반으로 하여 본 발명을 설계하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명은, 상기 언급한 문제점을 해결하기 위해서, 두 개의 이차원물질층 사이에 샌드위치 구조 형태로 모노머층이 삽입되고, 상기 두 개의 이차원물질층에 의해 제공되는 이차원 고압 나노반응 영역에서 상기 모노머가 이차원 결정성 폴리머로 전환되는, 이차원물질-폴리머 복합체의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0007] 본 발명은, 본 발명에 의한 제조방법으로 제조되고, 두 개의 이차원물질층 사이에 이차원 결정성 폴리머층을 포함하는, 이차원물질-폴리머 복합체를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명의 일 실시예에 따라, 제1 이차원 물질층 및 제2 이차원 물질층 사이에 삽입된 모노머층을 포함하는 이차원물질-모노머 복합체를 형성하는 단계; 및 상기 이차원물질-모노머 복합체를 가열하여 이차원물질-폴리머 복합체를 형성하는 단계; 를 포함하는, 샌드위치 구조체인, 이차원물질-폴리머 복합체의 제조방법에 관한 것이다.

[0009] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 이차원물질-모노머 복합체를 형성하는 단계는: 제1 이차원물질층을 형성하는 단계; 상기 제1 이차원물질층 상에 모노머층을 형성하는 단계; 및 상기 모노머층 상에 제2 이차원물질층을 형성하는 단계; 를 포함하는 것일 수 있다.

[0010] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 제1 이차원물질층 상에 모노머층을 형성하는 단계는, 스핀 코팅, 증착, 스퍼터링, 딥 코팅 등으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나를 이용하는 것일 수 있다.

[0011] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 모노머층은, 상기 제1 이차원물질층의 면적 중 100 % 미만으로 형성되고, 상기 모노머층의 두께는 단분자 두께 또는 0.3 nm 내지 10 nm 인 것일 수 있다.

[0012] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 모노머는, 열을 가할 경우에 폴리머를 형성하는 모노머인 것일 수 있다.

[0013] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 모노머는, 폴리도파민 또는 전도성 고분자 형성용 모노머이며, 상기 전도성 고분자는, 폴리페닐렌(polyphenylene), 폴리페닐렌디아민(poly(o-, m-, p-phenylenediamine), 폴리플루오렌(poly(fluorene)), 폴리피렌(polypyrene), 폴리아줄렌(polyazulene), 폴리나프탈렌(polynaphthalene), 폴리피롤(poly(pyrrole)), 폴리카바졸(polycarbazole), 폴리인돌(polyindole), 폴리아제핀(polyazepine), 폴리(아릴아민), 폴리(페닐렌디아민), 폴리(아미노피렌), 폴리아닐린(polyaniline), 폴리(N-알킬 아닐린), 폴리티오펜(polythiophene), 폴리(3-알킬티오펜), 폴리(3,4-디알킬 티오펜), 폴리(3,4-알킬렌 디옥시티오펜), 폴리(3-알킬피롤), 폴리(3,4-디알킬 피롤), 폴리(3,4-알킬렌 디옥시피롤), 폴리아세틸렌(poly(acetylene)), 폴리(p-페닐렌설파이드)(poly(p-phenylene sulfide): PPS), 및 폴리(p-페닐렌비닐렌)(poly(p-phenylene vinylene))으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나를 포함하는 것일 수 있다.

[0014] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 제1 이차원물질층을 형성하는 단계는, 기판 상에 이차원물질 필름을 전사하거나 또는 기판 상에 이차원물질 필름을 증착하는 것일 수 있다.

[0015] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 제2 이차원물질층을 형성하는 단계는, 상기 모노머층 상에 이차원물질 필름을 전사하거나 또는 모노머층 상에 이차원물질 필름을 증착하는 것일 수 있다.

[0016] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 제1 이차원물질층 및 상기 제2 이차원물질층은, 단일층 또는 복수층이고, 상기 제1 이차원물질층 및 상기 제2 이차원물질층은, 각각, 단분자 두께 또는 0.3 nm 내지 10 nm 두께를 갖는 것일 수 있다.

[0017] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 이차원물질-모노머 복합체를 가열하여 이차원물질-폴리머 복합체를 형성하는 단계는, 공기, 아르곤 또는 산소 분위기에서 100 ℃ 내지 400 ℃ 온도로 가열하는 것일 수 있다.

[0018] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 이차원물질-모노머 복합체를 가열하여 이차원물질-폴리머 복합체를 형성하는 단계는, 상압 내지 10^{-3} torr 압력 하에서 100 ℃ 내지 400 ℃ 온도로 가열하는 것일 수 있다.

[0019] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 이차원물질-모노머 복합체를 가열하여 이차원물질-폴리머 복합체를 형성하는 단계는, 상기 제1 이차원물질층과 상기 제2 이차원물질층 사이에 상기 모노머층이 위치하는 샌드위치 구조를 형성하고, 상기 모노머층은, 상기 샌드위치 구조 내에서 반데르발스 압력 하에서 이차원 결정성 폴리머층으로 전환되는 것일 수 있다.

[0020] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 이차원물질-모노머 복합체를 가열하여 이차원물질-폴리머 복합체를 형성하는 단계는, 상기 제1 이차원물질층과 상기 제2 이차원물질층 사이에 0.3 nm 내지 10 nm의 갭을 형성하고, 상기 갭은 상기 모노머층이 형성된 영역이 나머지 영역에 비하여 더 큰 것일 수 있다.

[0021] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 결정성 폴리머는, 입자, 섬유, 시트 및 필름 중 적어도 하나의 형태를 포함하는 것일 수 있다.

[0022] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 결정성 폴리머는 평면 구조의 이차원 결정성 폴리머인 것일 수 있다.

[0023] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 제1 이차원 물질층 및 제2 이차원 물질층은, 각각, 그래핀, h-BN 또는 이둘을 포함하고, 상기 h-BN은 결정질, 비정질 또는 이둘의 상태를 포함하는 것일 수 있다.

[0024] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 제1 이차원 물질층 및 제2 이차원 물질층은 각각, 그래핀층, h-BN층 또는 이둘이 적층되거나 또는 교차 적층된 것일 수 있다.

[0025] 본 발명의 일 실시예에 따라, 제1 이차원물질층 및 제2 이차원물질층 사이에 삽입된 이차원 결정성 폴리머층을 포함하는 이차원물질-폴리머 복합체층을 1층 이상 포함하고, 상기 이차원물질-폴리머 복합체는 샌드위치 구조체인 것인, 이차원물질-폴리머 복합체에 관한 것이다.

[0026] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 제1 이차원물질층 및 상기 제2 이차원물질층 사이에 0.3 nm 내지 10 nm 갭을 포함하는 것일 수 있다.

[0027] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 이차원 결정성 폴리머층은, 상기 제1 및 상기 제2 이차원물질층 사이에 평면 구조로 포함되고, 상기 이차원 결정성 폴리머층의 두께는, 0.3 nm 내지 10 nm 인 것일 수 있다.

[0028] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 이차원물질-폴리머 복합체는, 400 Ω/□ 이하의 면저항을 갖는 것일 수

있다.

[0029] 본 발명의 일 실시예에 따라, 동일하거나 또는 상이한 이차원물질-폴리머 복합체층이 2층 이상 적층된 것일 수 있다.

[0030] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 이차원물질-폴리머 복합체는, 본 발명에 의한 방법으로 제조된 것일 수 있다.

발명의 효과

[0031] 본 발명은, 이차원물질층들이 모노머층을 둘러싼 샌드위치 구조체 내에서 이차원 고압 나노반응 영역(또는, 나노반응기)을 형성하고, 상기 이차원 고압 나노반응 영역 내에서 반데르발스 압력 및 한정된 공간(confined space)에서 발생하는 구속 효과에 의한 새로운 화학 반응으로 이차원 결정성 폴리머, 예를 들어, 이차원 다결정성의 폴리머를 형성시키는 새로운 이차원물질-고분자 복합체의 제조방법을 제공할 수 있다. 또한, 상기 이차원물질-고분자 복합체의 제조방법은, 이차원물질-고분자 복합체의 면저항, 탄성계수, 수분투과율 등과 같은 물성을 향상시키거나 또는 제어할 수 있다.

[0032] 본 발명은, 투명전극, 센서, 메모리, 태양전지 등의 분야의 이차원물질 소재로 활용될 수 있는 이차원물질-폴리머 복합체 또는 이들의 적층체를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0033] 도 1은, 본 발명의 일 실시예에 따라, 본 발명에 의한 이차원물질-폴리머 복합체의 구조를 예시적으로 나타낸 것이다.

도 2는, 본 발명의 일 실시예에 따라, 본 발명에 의한 이차원물질-폴리머 복합체의 제조공정을 예시적으로 나타낸 것이다.

도 3은, 본 발명의 일 실시예에 따라, 실시예 1의 이차원물질-폴리머 복합체의 a) XPS, b) UV-vis-NIR 및 c) 라만 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 4는, 본 발명의 일 실시예에 따라, 실시예 1의 이차원물질-폴리머 복합체의 결정서 폴리머의 TEM 이미지를 나타낸 것이다.

도 5는, 본 발명의 일 실시예에 따라, 실시예 1의 이차원물질-모노머 복합체에서 이차원물질 샌드위치 구조에 대한 모델링 결과를 나타낸 것이다.

도 6은, 본 발명의 일 실시예에 따라, 실시예 2 및 실시예 3의 이차원물질-폴리머 복합체에서 결정성 폴리머의 라만 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 7은, 본 발명의 일 실시예에 따라, 실시예 1의 이차원물질-폴리머 복합체의 스트레인 측정 결과를 나타낸 것이다.

도 8은, 본 발명의 일 실시예에 따라, 실시예 1의 이차원물질-폴리머 복합체의 탄성계수 측정 결과를 나타낸 것이다.

도 9는, 본 발명의 일 실시예에 따라, 실시예 1의 이차원물질-폴리머 복합체의 수분 투과율(Water vapor transmission rate, WVTR)의 측정 결과를 나타낸 것이다(Y축의 단위는 WVTR (mg/[m^2-day])).

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0034] 이하 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예들을 상세히 설명한다. 본 발명을 설명함에 있어서, 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명을 생략할 것이다. 또한, 본 명세서에서 사용되는 용어들은 본 발명의 바람직한 실시예를 적절히 표현하기 위해 사용된 용어들로서, 이는 사용자, 운용자의 의도 또는 본 발명이 속하는 분야의 관례 등에 따라 달라질 수 있다. 따라서, 본 용어들에 대한 정의는 본 명세서 전반에 걸친 내용을 토대로 내려져야 할 것이다. 각 도면에 제시된 동일한 참조 부호는 동일한 부재를 나타낸다.

[0035] 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 "상에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해

있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.

[0036] 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[0037] 이하, 본 발명의 이차원물질-폴리머 복합체의 제조방법 및 이차원물질-폴리머 복합체에 대하여 실시예 및 도면을 참조하여 구체적으로 설명하도록 한다. 그러나, 본 발명이 이러한 실시예 및 도면에 제한되는 것은 아니다.

[0038] 본 발명은, 이차원물질-폴리머 복합체의 제조방법에 관한 것으로, 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 제조방법은, 이차원물질-모노머 복합체를 형성하는 단계; 및 이차원물질-폴리머 복합체를 형성하는 단계;를 포함할 수 있다.

[0039] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 이차원물질-모노머 복합체를 형성하는 단계는, 두 개의 이차원물질층 사이에 모노머층을 형성시키고, 상기 두 개의 이차원물질층에 의해 상기 모노머층이 인캡슐레이션된 샌드위치 구조체를 형성하는 것이다.

[0040] 본 발명의 일 예로, 상기 이차원물질-모노머 복합체를 형성하는 단계는, 제1 이차원물질층을 형성하는 단계; 제1 이차원물질층 상에 모노머층을 형성하는 단계; 및 모노머층 상에 제2 이차원물질층을 형성하는 단계;를 포함할 수 있다.

[0041] 상기 제1 이차원물질층을 형성하는 단계는, 단일 또는 복수층의 이차원물질 필름(또는, 막)을 포함하는 제1 이차원물질층을 형성하는 것으로, 예를 들어, 기질 또는 기판 상에 제1 이차원물질 필름을 증착하거나 또는 전사할 수 있다. 상기 복수층은 2층 이상; 3층 이상; 또는 4층 이상일 수 있다.

[0042] 상기 이차원물질 필름의 증착은, 스퍼터링, 유기금속 화학기상 증착(MOCVD; metalorganic chemical vapor deposition), 물리기상증착법(PVD; physical vapor deposition), 화학기상증착법(CVD; chemical vapor deposition), 원자층 증착법(ALD, Atomic Layer Deposition), 저압 화학기상증착법(LPCVD; low pressure chemical vapor deposition), 플라즈마 강화된 화학기상증착법(PECVD; plasma enhanced chemical vapor deposition), 플라즈마 강화된 원자층 증착법(PEALD, plasma enhanced atomic layer deposition), 분자빔 에피텍시(MBE; molecular beam epitaxy) 등을 이용할 수 있다. 추가적으로, 금속 호일, 구리 호일 상에 증착될 수 있다.

[0043] 상기 이차원물질 필름의 증착은, 상온(RT) 이상; 100 ℃ 이상; 200 ℃ 이상; 300 ℃ 이상; 500 ℃ 이상; 또는 1000 ℃ 이상의 온도에서 질소함유 가스, 붕소-질소 함유가스, 붕소 함유 가스, 메탄 가스 등의 소스 가스 및 비활성 가스를 도입하여 증착할 수 있다. 또한, 상기 이차원물질 필름의 증착은 본 발명의 기술 분야에서 통상적으로 알려진 방법을 적용할 수 있으며, 본 명세서에는 구체적으로 언급하지 않는다.

[0044] 상기 이차원물질 필름의 전사는, 상기 언급한 증착 공정으로 이차원물질 필름을 제조하거나 또는 준비된 이차원물질 필름을 전사할 수 있다.

[0045] 상기 제1 이차원물질층은 2차원 얇은 막으로 이루어진 물질을 포함하고, 즉 그래핀 계열을 포함할 수 있다. 예를 들어, 그래핀, h-BN(Hexagonal Boron Nitride), h-BCN(hexagonal boron-carbon-nitrogen), 플루오르그래핀(fluorographene), 산화그래핀(graphene oxide)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다. 상기 이차원 물질은 결정성, 비정질 또는 이둘의 상태가 혼합된 것일 수 있다.

[0046] 예를 들어, 상기 제1 이차원물질층은 2종 이상의 물질을 포함할 경우에, 한층(또는, 하나의 필름) 내에 그래핀 영역 및 다른 이차원 물질, 예를 들어, h-BN 영역을 포함하거나 단일 또는 복수층의 그래핀층 및 단일 또는 복수층의 다른 이차원 물질, 예를 들어 h-BN이 순서대로 적층되거나 또는 이들이 교차적층될 수 있다.

[0047] 상기 그래핀은, 그래핀(예를 들어, 고유 그래핀(pristine form)) 및/또는 이종원자 도핑 그래핀을 포함할 수 있고, 상기 이종 도핑 그래핀은, N, S, P, O, B, Ag, Au, In, Ce, Pd, Rh, Ru, Re, Ir, Pt, W, Mn, Mo, Co, Cu, Ni, Ti, V, Zn, Sb, Os, Bi, Y 및 Fe으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 어느 하나를 포함하는 이종 원소로 도핑될 수 있다.

[0048] 상기 h-BN은, 고유 h-BN, 및/또는 이종원자 도핑 h-BN을 포함할 수 있고, 상기 이종원자 도핑 h-BN은, N, S, P, O, B, Ag, Au, In, Ce, Pd, Rh, Ru, Re, Ir, Pt, W, Mn, Mo, Co, Cu, Ni, Ti, V, Zn, Sb, Os, Bi, Y 및 Fe으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 어느 하나를 포함하는 이종 원소로 도핑될 수 있다.

[0049] 상기 h-BN은 결정성, 비정질 또는 이둘의 상태가 혼합된 것일 수 있다.

[0050] 상기 제1 이차원물질층의 두께는, 단분자 두께, 1.0 nm 이상; 3.0 nm 이상; 5.0 nm 이상; 또는 10 nm 이상인 것일 수 있다.

[0051] 상기 제1 이차원물질층 상에 모노머층을 형성하는 단계는, 열 증착 (thermal evaporation), 전자빔 증착 법 (e-beam evaporator), 플라즈마 강화된 원자층 증착법(PEALD, plasma enhanced atomic layer deposition), 분자빔 에피텍시(MBE; molecular beam epitaxy), 스퍼터링; 및 스핀 코팅, 딥코팅, 프린팅 방식, 분무 코팅 및 롤 코팅 등의 액상 코팅 공정;으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다. 상기 액상 코팅 공정은, 모노머 및 모노머를 용해시킬 수 있는 물 및/또는 유기 용매 중 적어도 하나를 포함하는 코팅 용액을 이용하고, 상기 모노머는 상기 코팅 용액 중 100 중량% 미만; 90 중량% 이하; 80 중량% 이하; 50 중량% 이하; 20 중량% 이하; 또는 10 내지 90 중량%로 포함될 수 있다.

[0052] 상기 모노머층은, 상온(RT) 이상; 상온 내지 200 ℃; 상온 내지 150 ℃; 상온 내지 100 ℃; 상온 내지 80 ℃; 상온 내지 50 ℃; 또는 상온 내지 40 ℃ 온도에서 형성될 수 있다.

[0053] 상기 모노머층은, 폴리머를 형성하는 모노머이고, 예를 들어, 열 또는 산화 중합 반응으로 폴리머를 형성하는 모노머이다. 예를 들어, 열 에너지를 가할 경우에 산화성 중합반응(oxidative polymerization)에 의해 폴리머를 형성하는 모노머일 수 있다.

[0054] 상기 모노머는, 고리형 모노머, 헤테로 고리형 모노머, 방향족 모노머, 헤테로 방향족 모노머, 비닐계 모노머 등이며, 1종 또는 2종 이상을 포함할 수 있다. 보다 구체적으로, 도파민, 티오펜, 알킬렌 디옥시티오펜, 아닐린, 피롤, 디아민, 플루오렌, 피렌, 아줄렌, 나프탈렌, 카바졸, 인돌, 아제핀, 페닐렌, 아릴디아민(예를 들어, 페닐렌디아민), 알킬렌디아민(예를 들어, 에틸렌디아민), 아세틸렌, 아세트산비닐, 프로피온산비닐, 벤조산비닐, 비닐톨루엔, 스티렌(styrene), 알파-메틸스티렌(α-methylstyrene), 염화비닐(vinylchloride), 염화비닐리덴(vinylidene chloride), 에틸렌(ethylene), 프로필렌(propylene), 알킬기를 갖는 비닐계 모노머(예를 들어, 탄소수 1 내지 20의(메타)아크릴계 모노머), 니트릴기를 갖는 비닐계 모노머(예를 들어, (메타)아크릴계 모노머), 지환족기를 갖는 비닐계 모노머(예를 들어, 탄소수 6 내지 20의 단일환 또는 복소환의 지환족 고리를 갖는(메타)아크릴산 에스테르) 및 이들의 유도체로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다. 또한, 상기 모노머는, 중합 반응을 유도하기 위한 작용기로 치환될 수 있다.

[0055] 상기 모노머는, 전도성 고분자 형성용 모노머 및/또는 폴리머도파민 형성용 모노머이며, 예를 들어, 폴리페닐렌(polyphenylene), 폴리페닐렌디아민(poly(o-, m-, p-phenylenediamine), 폴리플루오렌(poly(fluorene)), 폴리피렌(polypyrene), 폴리아줄렌(polyazulene), 폴리나프탈렌(polynaphthalene), 폴리피롤(poly(pyrrole)), 폴리카바졸(polycarbazole), 폴리인돌(polyindole), 폴리아제핀(polyazepine), 폴리(아릴아민), 폴리(페닐렌디아민), 폴리(아미노피렌), 폴리아닐린(polyaniline), 폴리(N-알킬 아닐린), 폴리티오펜(polythiophene), 폴리(3-알킬티오펜), 폴리(3,4-디알킬 티오펜), 폴리(3,4-알킬렌 디옥시티오펜), 폴리(3-알킬피롤), 폴리(3,4-디알킬 피롤), 폴리(3,4-알킬렌 디옥시피롤), 폴리아세틸렌(poly(acetylene)), 폴리(p-페닐렌설파이드)(poly(p-phenylene sulfide): PPS), 및 폴리(p-페닐렌비닐렌)(poly(p-phenylene vinylene))으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나를 형성하기 위한 모노머일 수 있다. 상기 알킬 및 알킬렌은 각각, 탄소수 1 내지 20에서 선택될 수 있다. 바람직하게는 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)(poly(3,4-ethylenedioxythiophene); PEDOT), 폴리페닐렌디아민(poly(o-, m-, p-phenylenediamine)일 수 있다.

[0056] 상기 모노머층은, 상기 제1 이차원물질층의 면적 중 100 % 미만; 95 % 이하; 80 % 이하; 70 % 이하; 60 % 이하 또는 90 % 내지 50 %로 형성되고, 상기 모노머층의 두께는 단분자 두께, 또는 0.3 nm 내지 10 nm; 1 nm 내지 10 nm; 1 nm 내지 5 nm; 또는 1 nm 내지 3 nm일 수 있다.

[0057] 상기 제2 이차원물질층을 형성하는 단계는, 모노머층 상에 이차원물질 필름을 전사하거나 또는 모노머층 상에 이차원물질 필름을 증착하는 것일 수 있다. 예를 들어, 상기 제2 이차원물질층은 상기 모노머층을 둘러싸고, 상기 모노머층은 상기 제2 이차원물질층에 의해 인캡슐레이션(encapusulation)될 수 있다. 즉, 이는 샌드위치 구조의 이차원물질-모노머 복합체를 형성하고, 상기 제1 이차원물질층과 제1 이차원물질층은 서로 접촉하거나 또는 정전기적 반발력에 의해 밀접하게 가까워질 수 있다.

[0058] 상기 제2 이차원물질층을 형성하는 단계는, 단일 또는 복수층의 이차원물질 필름을 포함하는 제2 이차원물질층을 형성하는 것으로, 예를 들어, 상기 모노머층 상에 제2 이차원물질 필름을 증착하거나 또는 전사할 수 있다. 상기 복수층은 2층 이상; 3층 이상; 또는 4층 이상일 수 있다.

[0059] 상기 제2 이차원물질층은, 제1 이차원물질층과 동일하거나 또는 상이할 수 있고, 이는 그래핀의 성분(예를

들어, 도핑), 두께, 면적, 결정성 등에서 상이할 수 있다.

[0060] 상기 이차원물질 필름의 증착은, 스퍼터링, 유기금속 화학기상 증착(MOCVD; metalorganic chemical vapor deposition), 물리기상증착법(PVD; physical vapor deposition), 화학기상증착법(CVD; chemical vapor deposition), 원자층 증착법(ALD, Atomic Layer Deposition), 저압 화학기상증착법(LPCVD; low pressure chemical vapor deposition), 플라즈마 강화된 화학기상증착법(PECVD; plasma enhanced chemical vapor deposition), 플라즈마 강화된 원자층 증착법(PEALD, plasma enhanced atomic layer deposition), 분자빔 에피텍시(MBE; molecular beam epitaxy) 등을 이용할 수 있다. 추가적으로, 금속 호일, 구리 호일 상에 증착된 이후에 전사될 수 있다.

[0061] 상기 이차원물질 필름의 증착은, 상온(RT) 이상; 100 ℃ 이상; 200 ℃ 이상; 300 ℃ 이상; 500 ℃ 이상; 또는 1000 ℃ 이상의 온도에서 질소함유 가스, 붕소-질소 함유가스, 붕소 함유 가스, 메탄 가스 등의 소스 가스 및 비활성 가스를 도입하여 증착할 수 있다. 상기 이차원물질 필름의 증착은 본 발명의 기술 분야에서 통상적으로 알려진 방법을 적용할 수 있으며, 본 명세서에는 구체적으로 언급하지 않는다.

[0062] 상기 제2 이차원물질층은 2차원 얇은 막으로 이루어진 물질을 포함하고, 즉 그래핀 계열을 포함할 수 있다. 예를 들어, 그래핀, h-BN(Hexagonal Boron Nitride), h-BCN(hexagonal boron-carbon-nitrogen) 플루오르그래핀(fluorographene), 산화그래핀(graphene oxide)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다. 상기 이차원물질은 결정성, 비정질 또는 이둘의 상태가 혼합된 것일 수 있다.

[0063] 예를 들어, 상기 제2 이차원물질층은 2종 이상의 물질을 포함할 경우에, 한층(또는, 하나의 필름) 내에 그래핀 영역 및 다른 이차원 물질, 예를 들어, h-BN 영역을 포함하거나 단일 또는 복수층의 그래핀층 및 단일 또는 복수층의 다른 이차원 물질, 예를 들어 h-BN이 순서대로 적층되거나 또는 이들이 교차적층될 수 있다.

[0064] 상기 이차원물질 필름은, 그래핀(즉, 고유 그래핀, pristine form) 또는 이종원자 도핑 그래핀을 포함할 수 있고, 상기 이종 도핑 그래핀은, N, S, P, O, B, Ag, Au, In, Ce, Pd, Rh, Ru, Re, Ir, Pt, W, Mn, Mo, Co, Cu, Ni, Ti, V, Zn, Sb, Os, Bi, Y 및 Fe으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 어느 하나를 포함하는 이종 원소로 도핑될 수 있다.

[0065] 상기 h-BN은 고유 h-BN, 및/또는 이종원자 도핑 h-BN을 포함할 수 있고, 상기 이종원자 도핑 h-BN은, N, S, P, O, B, Ag, Au, In, Ce, Pd, Rh, Ru, Re, Ir, Pt, W, Mn, Mo, Co, Cu, Ni, Ti, V, Zn, Sb, Os, Bi, Y 및 Fe으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 어느 하나를 포함하는 이종 원소로 도핑될 수 있다.

[0066] 상기 h-BN은 결정성, 비정질 또는 이둘의 상태가 혼합된 것일 수 있다.

[0067] 상기 제2 이차원물질층의 두께는, 단분자 두께; 1.0 nm 이상; 5.0 nm 이상; 또는 10 nm 이상; 바람직하게는 0.3 nm 내지 10 nm; 0.5 nm 내지 8 nm; 0.8 nm 내지 5 nm; 또는 1 nm 내지 3 nm인 것일 수 있다.

[0068] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 이차원물질-폴리머 복합체를 형성하는 단계는, 이차원물질-모노머 복합체에 열, 광 또는 이 둘을 포함하는 에너지를 가하여 모노머를 중합 공정에 의해서 결정성 폴리머로 전환시킬 수 있다.

[0069] 상기 에너지를 가할 경우 및/또는 이전에 상기 제1 이차원물질층과 상기 제2 이차원물질층 사이에 0.3 nm 내지 10 nm; 0.5 nm 내지 8 nm; 0.8 nm 내지 5 nm; 또는 1 nm 내지 3 nm의 높이의 갭을 형성하고, 이는 모노머층이 형성된 영역이 나머지 영역에 비하여 더 클 수 있다. 또한, 상기 제1 및 상기 제2 이차원물질층은 모노머층이 형성된 부분을 제외한 나머지 영역 중 적어도 일부분이 서로 접촉하거나 또는 거의 밀접하게 근접할 수 있다. 상기 모노머층은, 상기 제1 및 상기 제2 이차원물질층 사이에 압력과 반발력에 의해 평면 구조로 포함되거나 및/또는 프리-스탠딩 형태로 위치되고, 이러한 상태에서 중합 반응이 진행될 수 있다.

[0070] 도 1을 살펴보면, 상기 갭은 모노머에서 이차원 결정성 고분자로 전환하는데 새로운 화학반응을 유도할 수 있는 고압 나노반응영역(또는, 나노반응기)을 제공할 수 있다. 예를 들어, 상기 모노머층을 샌드위치 구조로 둘러싸는 제1 이차원물질층(예를 들어, 그래핀층)과 제2 이차원물질층(예를 들어, 그래핀층) 사이에서 2차원 밀폐된 공간(confined space)을 형성하여 높은 반데르발스 압력을 제공하고, 2차원 밀폐된 공간 내에서 폴리머 합성 및 추출이 이루어질 수 있다. 즉, 상기 모노머층은, 상기 2차원 밀폐된 공간 내에서 그래핀에 의한 반데르발스 압력(compressive) 및 이에 반하는 반발력(repulsive)의 작용으로 2차원 평면 구조 및/또는 프리 스탠딩 형태로 존재하면서 이차원 결정성 폴리머로 전환하기 위한 반응이 이루어지고, 상기 이차원 결정성 폴리머는 초격자(superlattice)를 형성할 수 있다.

[0071] 상기 그래핀-폴리머 복합체를 형성하는 단계는, 공기, 산소 및 비활성 가스 중 적어도 하나를 포함하는 분위기, 50 ℃이상; 80 ℃이상; 100 ℃이상; 150 ℃이상; 200 ℃ 이상; 300 ℃이상; 100 내지 400 ℃; 또는 150 ℃ 내지 250 ℃ 및 상압 내지 10^{-3} torr 중 적어도 하나의 공정 조건에서 진행될 수 있다. 예를 들어 100 ℃ 내지 400 ℃ 온도 및 상압 내지 10^{-3} torr 진행될 수 있다.

[0072] 상기 이차원물질-폴리머 복합체를 형성하는 단계는, 1분 이상; 10분 이상; 30분 이상; 1 시간 이상; 또는 5 시간 이상 동안 실시할 수 있다.

[0073] 상기 이차원 결정성 폴리머는, 입자, 섬유, 시트 및 필름 중 적어도 하나의 형태를 포함할 수 있다. 즉, 이차원 결정성 폴리머는 조밀하거나 낮은 밀도에서 서로 연결된 네트워크를 형성하고, 예를 들어, 2차원 평면 구조의 필름 형태로 존재하거나 또는 프리 스탠딩 형태로 유지될 수 있다. 상기 결정성 폴리머는, 상기 2차원 밀폐된 공간(confined space) 내에서 그래핀에 의한 반데르발스 압력(compressive) 및 이에 반하는 반발력(repulsive)의 작용으로 2차원 평면 구조 및/또는 프리 스탠딩 형태로 유지될 수 있다.

[0074] 상기 결정성 폴리머층의 두께는, 단분자 두께, 또는 0.3 nm 내지 10 nm; 1 nm 내지 10 nm; 1 nm 내지 5 nm; 또는 1 nm 내지 3 nm일 수 있다.

[0075] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 이차원물질-폴리머 복합체는 1층 또는 2층 이상; 3층 이상; 또는 4층 이상의 적층체일 수 있으며, 이는 복수개의 이차원물질-모노머 복합체를 적층한 이후에 결정성 폴리머로 전환시킬 수 있고, 복수개의 이차원물질-폴리머 복합체를 적층하여 형성할 수 있다. 각 이차원물질-폴리머 복합체층은 동일하거나 또는 상이할 수 있고, 이는 이차원물질층 및/또는 폴리머층의 구성(예를 들어, 두께, 폴리머층의 면적, 성분 등일 수 있다)에 동일하거나 또는 상이한 것일 수 있다.

[0076] 본 발명은, 이차원물질-폴리머 복합체에 관한 것으로, 상기 이차원물질-폴리머 복합체는 본 발명에 의한 제조방법으로 제조될 수 있다. 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 이차원물질-폴리머 복합체는, 제1 이차원 물질층 및 제2 이차원 물질층 사이에 삽입된 이차원 결정성 폴리머층을 포함하는 이차원물질-폴리머 복합체층을 1층 이상 포함하고, 상기 이차원물질-폴리머 복합체는 샌드위치 구조체인 것일 수 있다.

[0077] 상기 제1 및 상기 제2 이차원물질층 사이에 0.3 nm 내지 10 nm 높이의 갭을 포함하고, 상기 제1 및 상기 제2 이차원물질층은 폴리머층이 형성된 부분을 제외한 나머지 영역 중 적어도 일부분이 서로 접촉하거나 또는 거의 밀접하게 근접할 수 있다. 상기 이차원 결정성 폴리머층은, 상기 제1 및 상기 제2 이차원물질층 사이에 평면 구조로 포함되거나 압력과 반발력에 의해서 프리-스탠딩 형태로 위치할 수 있다.

[0078] 각 이차원물질-폴리머 복합체층은 동일하거나 또는 상이할 수 있고, 이는 그래핀층 및/또는 폴리머층의 구성(예를 들어, 두께, 폴리머층의 면적, 성분 등일 수 있다)에 동일하거나 또는 상이한 것일 수 있다.

[0079] 상기 이차원물질-폴리머 복합체의 면저항은, 400 Ω/□이하; 300 Ω/□이하; 100 Ω/□이하; 50 Ω/□이하; 10 Ω/□또는 1 Ω/□이하일 수 있다.

[0080] 본 발명은, 본 발명에 의한 이차원물질-폴리머 복합체를 포함하는 디바이스에 관한 것으로, 상기 이차원물질-폴리머 복합체는, 상기 디바이스의 부품으로 적용될 수 있다. 예를 들어, 상기 디바이스는 태양전지, 배터리, 디스플레이, 광전극 등일 수 있고, 투명전극, 보호필름, 수분방지막 등일 수 있다.

[0081] **실시예 1**

[0082] 도 2에 나타낸 바와 같이, 기판(PET) 상에 준비된 제1 그래핀(단분자 두께) 상에 도파민 모노머(2 mg/ml, DI Water 용매)를 스핀 코팅한 이후에 제2 그래핀(단분자 두께)를 전사하여 제1 그래핀/모노머층(0.3 nm ~ 10 nm 두께)/제2 그래핀을 제조하였다. 다음으로, 핫 플레이트 상에서 180 ℃ 및 3시간 동안 가열하여 제1 그래핀/결정성 고분자층/제2 그래핀을 제조하였다.

[0083] 도 3에 나타낸 바와 같이, 제1 그래핀/결정성 고분자층/제2 그래핀의 a) XPS, b) UV-vis-NIR 및 c) 라만 스펙트럼을 나타내었다. a) XPS 스펙트럼에서 가열 이후에 도파민의 결정화(cyclization)를 확인하였고, b) UV-vis-NIR 측정 결과에서 가열 후에 420 nm 폴리도파민(polydopamine) 흡수 피크 생성을 확인할 수 있다. 또한, c) 가열 후 라만 스펙트럼에서 그래핀/그래핀(G/G), 그래핀/도파민/그래핀(G/D/G), 그래핀/결정성 폴리도파민/그래핀(G/PD/G)의 I_{2D}/I_G 비율에서 G band enhancement 확인할 수 있으며, 이는 결정성 고분자에 관련된 것이다.

[0084] 도 4에 나타낸 바와 같이, 2D 결정성 고분자의 생성을 확인하기 위해서 TEM 회절 패턴 분석 결과 및 도 5에 나

타낸 바와 같이, 그래핀 샌드위치 구조 내의 도파민 모델링에 의한 입체 구조를 시뮬레이션한 결과를 나타낸 것으로, 회절 패턴 분석 결과에서 노란색 화살표와 같은 링 패턴에 의해서 가열 후에 2D 형태의 고분자가 생성된 것을 확인할 수 있고, 그래핀 샌드위치 구조 내에서 도파민이 평면 구조로 존재하는 것을 확인할 수 있다.

[0085] **실시예 2**

[0086] 모노머로 oPD(o-Phenylenediamine)를 이용한 것 외에는 실시예 1과 동일한 방식으로 그래핀/결정성 고분자/그래핀 복합체를 제조하였다. 상기 모노머는 하기와 같이 Poly(oPD)을 생성하고, 그 결과는 도 6의 라만 스펙트럼에서 확인할 수 있다.

[0087] **실시예 3**

[0088] 모노머로 Ethylenedioxythiophene(EDOT)를 이용한 것 외에는 실시예 1과 동일한 방식으로 그래핀/결정성 고분자/그래핀 복합체를 제조하였다. 상기 모노머는 하기와 같이 Poly(EDOT)를 생성하고, 그 결과는 도 6의 라만 스펙트럼에서 확인할 수 있다.

[0089] **실시예 3**

[0090] 제1 그래핀층 및 제2 그래핀층을 각각 3층으로 형성한 것외에는 실시예과 동일한 방법으로 그래핀/결정성 고분자/그래핀 복합체를 제조하였다.

[0091] **실시예 4**

[0092] 도 2에 나타낸 바와 같이, 기판 상에 준비된 제1 h-BN(단분자 두께) 상에 도파민 모노머(2 mg/ml, DI Water 용매)를 스핀 코팅한 이후에 제2 h-BN (단분자 두께)를 전사하여 제1 h-BN/모노머층(0.3 nm ~ 10 nm 두께)/제2 h-BN을 제조하였다. 다음으로, 핫 플레이트 상에서 180 ℃ 및 3시간 동안 가열하여 제1 h-BN/결정성 고분자층/제2 h-BN을 제조하였다.

[0093] **기계적 물성 평가**

[0094] 실시예 1에서 제조된 그래핀/폴리도파민/그래핀 복합체의 기계적 물성을 평가하였다.

[0095] **(1) 굽힘 안정성 및 면저항 변화**

[0096] 도 7의 결과에서 2차원 폴리도파민의 도핑 효과에 의해서 그래핀/그래핀(G/G, 640 Ω/□에 비하여 그래핀/폴리도파민/그래핀 복합체(G/PD/G, 344 Ω/□로 면저항을 낮출 수 있다.

[0097] 굽힘 안정성에서 그래핀/폴리도파민/그래핀 복합체(G/PD/G)는 강하게 휘어도 면 저항 값이 거의 변하지 않는 반면에, 그래핀/그래핀(G/G)는 면 저항 값이 크게 증가하는 것을 확인할 수 있다.

[0098] **(2) 탄성계수**

[0099] 도 8의 탄성 계수는 나노인덴터(nanoindentation)로 측정하였으며, 나노인덴터 측정 결과에서 탄성계수는 그래핀/폴리도파민/그래핀 복합체(G/PD/G)가 그래핀/그래핀(G/G)에 비해 더 큰 것을 확인할 수 있고, 이러한 탄성계수가 높다는 것은 변형이 적은 물질로 정의될 수 있다.

[0100] **수분 투과율 평가(Water vapor transmission rate, WVTR)**

[0101] 실시예 1에서 제조된 그래핀/폴리도파민/그래핀 복합체(Thickness:1.2 ~ 2 nm)의 수분 투과율(WVTR 결과: 0.08 g/[m2-day])을 측정하여 도 9에 나타내었고, 우수한 수분 투과 능력이 우수한 것을 확인할 수 있다.

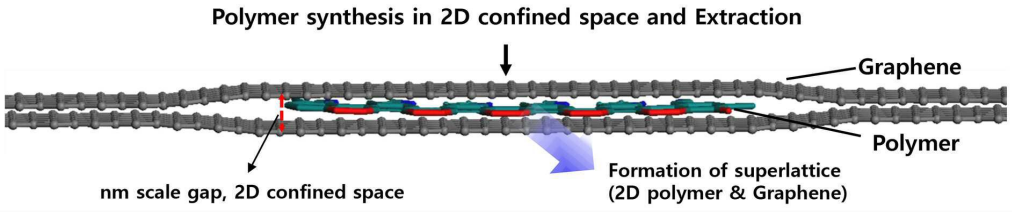
[0102] 또한, 그래핀/폴리도파민/그래핀 복합체의 수분 투과 능력은, 이는 기존에 보고된 4장의 그래핀(0.94 g/[m2-day]) 및 5장의 그래핀(0.58 g/[m2-day], ACS Nano, 2015, 9, 5818-5824); 단결정 1L h-BN(0.60 g/[m2-day], Science, 2018, 362, 817-821); 4장 그래핀(0.005 g/[m2-day], Solid State Commun, 2016, 229, 49-52);의 결과에 비하여 월등하게 향상된 것입니다. 이에 상기 그래핀/폴리도파민/그래핀 복합체는 수분 투과 방지막으로 효과적으로 활용할 수 있다.

[0103] 본 발명은, 이차원 물질의 샌드위치 구조 내에 단분자를 넣고 고분자화 반응을 진행하여 복합체를 형성하는 것으로, 이는 이차원 물질의 샌드위치 내부의 높은 반데르발스 압력과 한정된 공간에서 발생하는 구속효과에 의해 이차원다결정성의 고분자를 합성하고, 전기적 특성, 굽힘 안정성, 수분투과능력 등이 향상된 복합체를 제공할 수 있다.

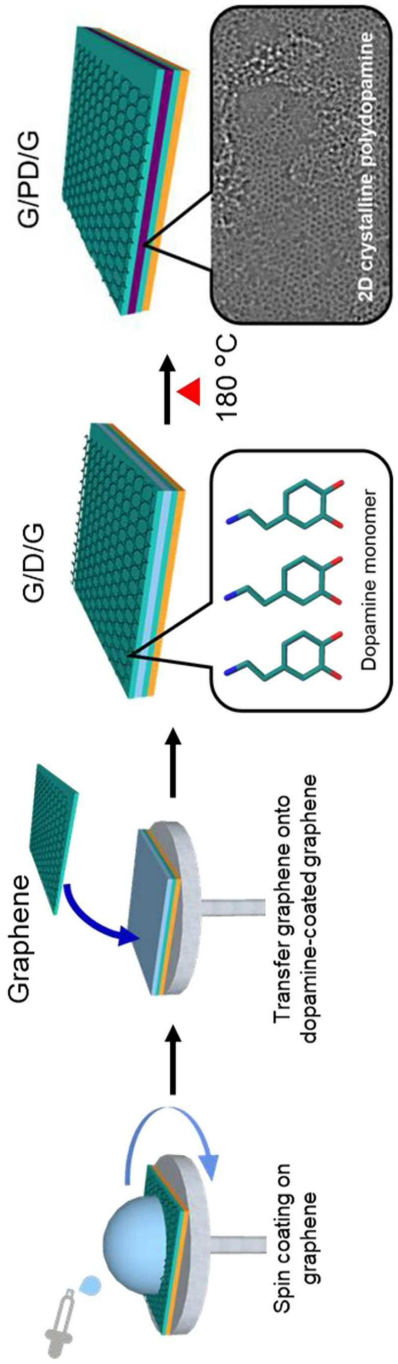
[0104] 이상과 같이 실시예들이 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나, 해당 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 상기의 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다. 예를 들어, 설명된 기술들이 설명된 방법과 다른 순서로 수행되거나, 및/또는 설명된 구성요소들이 설명된 방법과 다른 형태로 결합 또는 조합되거나, 다른 구성요소 또는 균등물에 의하여 대치되거나 치환되더라도 적절한 결과가 달성될 수 있다. 그러므로, 다른 구현들, 다른 실시예들 및 특허청구범위와 균등한 것들도 후술하는 특허청구범위의 범위에 속한다.

도면

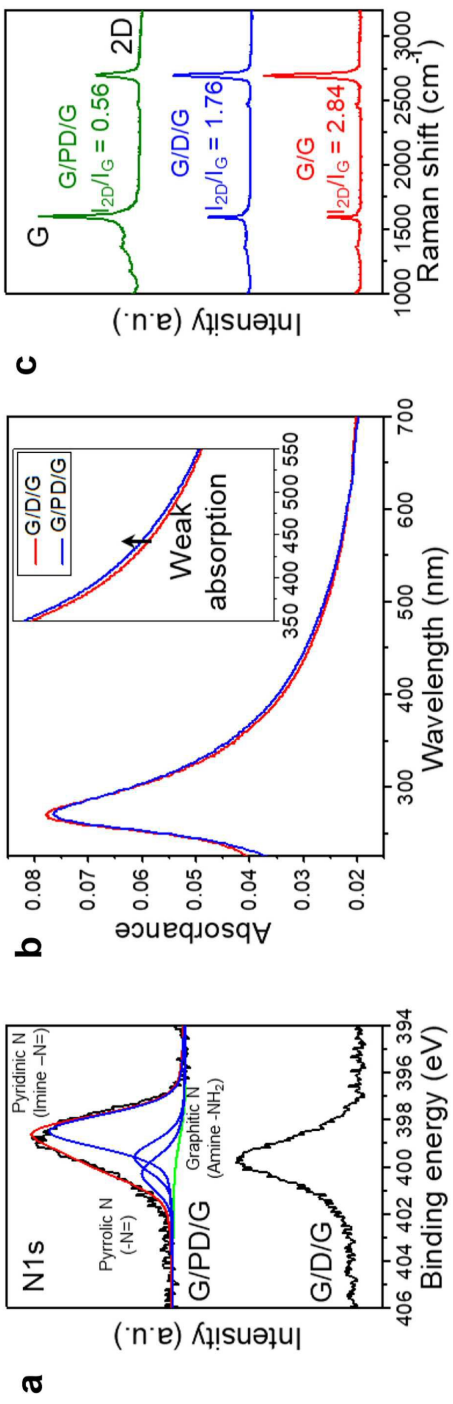
도면1



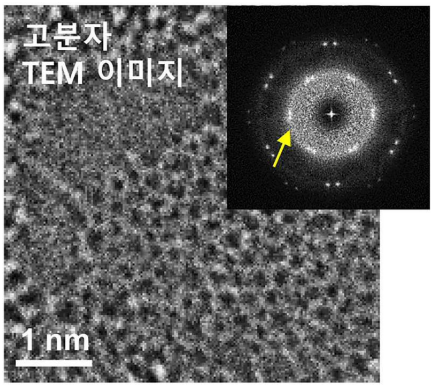
도면2


G/PD/G
2D crystalline polydopamine
180 °C
G/D/G
Dopamine monomer
Graphene
Transfer graphene onto
dopamine-coated graphene
Spin coating on
graphene

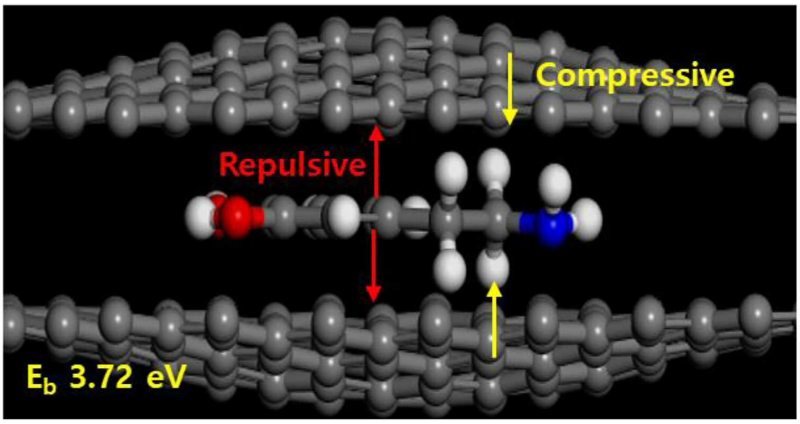
도면3


a
N1s
Pyridinic N
(Imine –N=)
Pyrrolic N
(-N=)
Graphitic N
(Amine -NH2)
G/PD/G
G/D/G
Intensity (a.u.)
406 404 402 400 398 396 394
Binding energy (eV)
b
G/D/G
G/PD/G
Weak
absorption
350 400 450 500 550
Absorbance
0.08 0.07 0.06 0.05 0.04 0.03 0.02
300 400 500 600 700
Wavelength (nm)
c
G
G/PD/G
I2D/IG = 0.56
2D
G/D/G
I2D/IG = 1.76
G/G
I2D/IG = 2.84
Intensity (a.u.)
1000 1500 2000 2500 3000
Raman shift (cm-1)

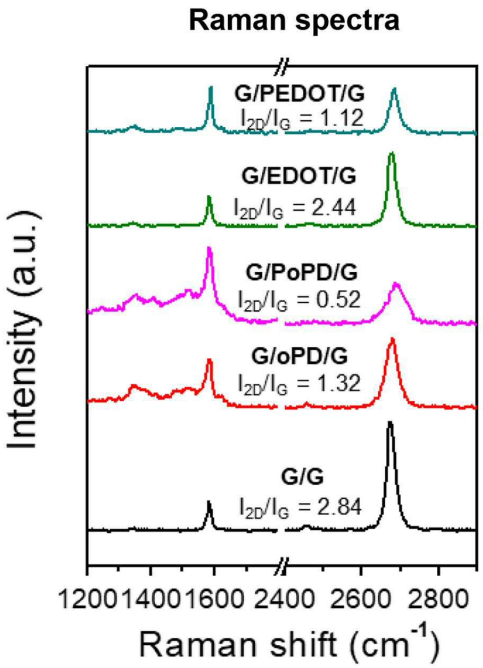
도면4


고분자
TEM 이미지
1 nm

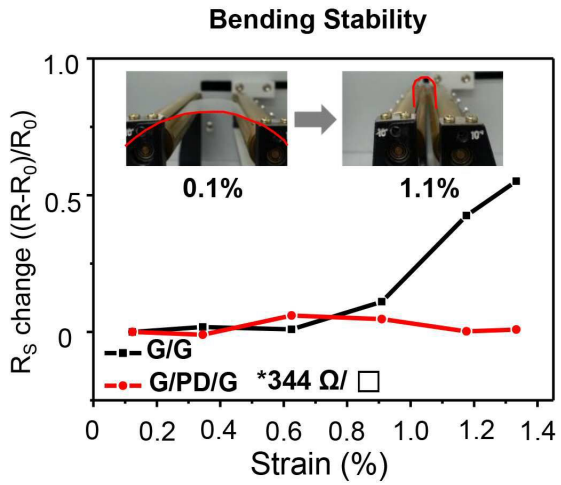
도면5


Compressive
Repulsive
E_b 3.72 eV

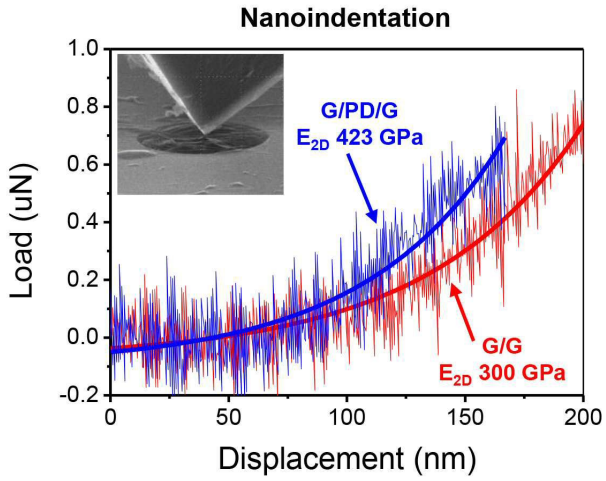
도면6


Raman spectra
G/PEDOT/G
I_{2D}/I_G = 1.12
G/EDOT/G
I_{2D}/I_G = 2.44
G/PoPD/G
I_{2D}/I_G = 0.52
G/oPD/G
I_{2D}/I_G = 1.32
G/G
I_{2D}/I_G = 2.84
Intensity (a.u.)
1200 1400 1600 2400 2600 2800
Raman shift (cm^{-1})

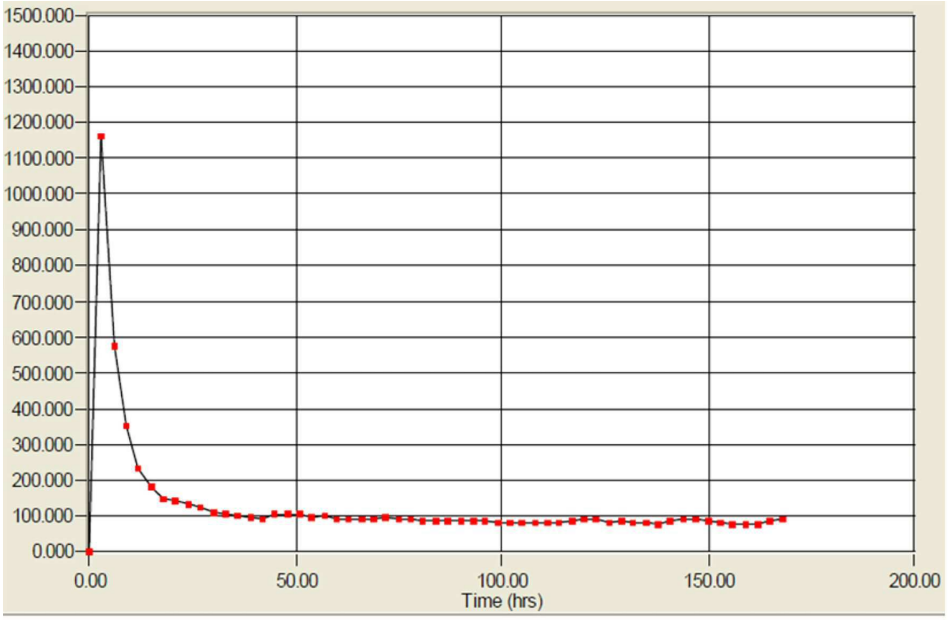
도면7


Bending Stability
1.0
0.5
0
R_S change ((R-R_0)/R_0)
0.1%
1.1%
G/G
G/PD/G *344 Ω/ □
0 0.2 0.4 0.6 0.8 1.0 1.2 1.4
Strain (%)

도면8


Nanoindentation
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
-0.2
Load (uN)
G/PD/G
E_{2D} 423 GPa
G/G
E_{2D} 300 GPa
0 50 100 150 200
Displacement (nm)

도면9


1500.000
1400.000
1300.000
1200.000
1100.000
1000.000
900.000
800.000
700.000
600.000
500.000
400.000
300.000
200.000
100.000
0.000
0.00
50.00
100.00
150.00
200.00
Time (hrs)