

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2013년 2월 7일 (07.02.2013)



(10) 국제공개번호
WO 2013/019021 A2

- (51) 국제특허분류: **H01B 5/14** (2006.01) **H01B 13/00** (2006.01)
C01B 31/02 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2012/005945
- (22) 국제출원일: 2012년 7월 26일 (26.07.2012)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2011-0076091 2011년 7월 29일 (29.07.2011) KR
- (71) 출원인 (US 을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): **주식회사 엘엠에스 (LMS CO., LTD)** [KR/KR]; 451-860 경기도 평택시 진위면 청호리 340-6, Gyeonggi-do (KR).
- (72) 발명자: **김**
- (75) 발명자/출원인 (US 에 한하여): **권오관 (KWON, Oh Kwan)** [KR/KR]; 431-058 경기도 안양시 동안구 달안동 셋별한양 APT 611 동 108 호, Gyeonggi-do (KR). **최정욱 (CHOI, Jeong Og)** [KR/KR]; 135-230 서울특별시 강남구 일원동 목련타운 아파트 106 동 204 호, Seoul (KR). **정준호 (JUNG, Joon Ho)** [KR/KR]; 445-725 경기도 화성시 반송동 시범한빛마을 한화 꿈에그린 아파트 236 동 1703 호, Gyeonggi-do (KR). **최면천 (CHOI, Myeon Choeon)** [KR/KR]; 431-060 경기도 안양시 동안구 관양동 913-4, Gyeonggi-do (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

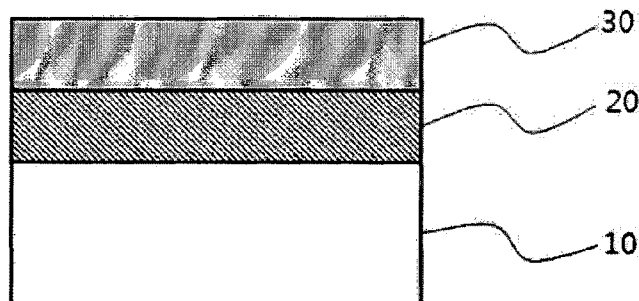
(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서 없이 공개하며 보고서 접수 후 이를 별도 공개함 (규칙 48.2(g))

(54) Title: GRAPHENE LAMINATE INCLUDING DOPANT AND MANUFACTURING METHOD THEREOF

(54) 발명의 명칭 : 도펀트 포함 그래핀 적층체 및 그 제조방법



(57) Abstract: The present invention relates to a graphene laminate including a structure where a substrate, a polymer layer including a dopant, and a graphene layer are subsequently laminated, and a manufacturing method thereof, wherein the graphene laminate has low surface resistance and high optical transmittance and thus can be used for various electrical devices, and the like.

(57) 요약서: 본 발명은 기판; 도펀트 포함 고분자층; 및 그래핀층이 순차 적층된 구조를 포함하는 그래핀 적층체 및 그 제조방법에 관한 것으로, 상기 그래핀 적층체는 면저항이 낮고 광투과도가 높아서 다양한 형태의 전자소자 등으로 활용 가능하다.



WO 2013/019021 A2

명세서

발명의 명칭: 도펀트 포함 그래핀 적층체 및 그 제조방법 기술분야

- [1] 본 발명은 면저항이 감소된 그래핀 적층체 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 그래핀(graphene)이란 흑연을 의미하는 그라파이트(graphite)와 탄소(carbon)의 이중결합을 가진 분자를 뜻하는 접미사 **-ene**을 결합해서 만든 용어로서 육각형의 격자를 가진 탄소의 2차원적인 동소체를 의미한다. 그래핀의 무한한 평면은 원자가띠와 전도띠가 만나는 전자가 없는 에너지 영역을 보인다. 그래핀의 성질을 보다 구체적으로 살펴보면 아래와 같다.
- [3] 그래핀층의 두께는 탄소원자 1개에 해당하는 약 0.34nm로 기존의 물질과 다른 매우 유용한 특성을 가지고 있다. 특히, 단층 그래핀 내에 캐리어 이동도는 실온에서 실리콘에 비하여 100배나 높은 최대 20만cm²/Vs이 되어 종래 최대로 알려진 인듐 안티몬(InSb)의 7.7만cm²/Vs를 훨씬 넘어선다. 또한 실온에서의 전기 저항치도 구리의 2/3로 작으며, 1억~2억A/cm²의 전류밀도를 가져 구리에 흐르는 양의 약 100배의 전류밀도에 견딜 수 있다. 이러한 우수한 물성으로 인해, 그래핀층은 전자 소자용 재료로서 매우 높은 응용 가능성을 가지고 있으며, 트랜지스터, 레이저, 터치패널, 유기발광소자, 태양전지 또는 이차전지의 전극 등으로 응용이 가능하다.
- [4] 그래핀을 실제로 응용하기 위하여 대면적 또는 미세 패터를 가지는 균일한 그래핀층을 제조하여야 한다. 이를 위해서, 다양한 연구가 진행된 바 있다. 예를 들어, 기계적 박리법, 화학기상증착(CVD)법, SiC 기판의 열분해법 및 산화 그래핀법 등이 있다.
- [5] 그러나, 그래핀층을 기판상에 전사하게 되면 기판상에 전사된 그래핀층이 외부의 물리적, 화학적 환경에 쉽게 영향을 받아 그래핀 전극 응용에 중요한 면저항이 변화될 수 있다. 면저항 변화는 투명 전극과 같은 다양한 소자를 형성하는 경우에 물성 및 대면적화를 저해하는 원인으로 작용한다. 종래에는 이러한 외부 환경 요인에 의한 면저항 변화를 차단하기 위해서 별도의 밀봉 기술을 도입해야 하는 문제점이 있었다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [6] 본 발명은 면저항이 감소된 그래핀 적층체 및 그 제조방법을 제공한다. 또한, 별도의 밀봉 공정 없이도 외부 환경 요인에 영향을 받지 않아 면저항 및 광투과도가 유지되는 그래핀 적층체 및 그 제조방법을 제공한다.

과제 해결 수단

- [7] 본 발명에 따른 그래핀 적층체는 기판; 도펀트 포함 고분자층; 및 그래핀층을

포함한다. 또한, 상기 그래핀 적층체를 제조하는 방법을 제공한다.

발명의 효과

- [8] 본 발명에 따른 그래핀 적층체는 면저항이 낮고 광투과도가 높아 다양한 형태의 전자 소자 등에 활용 가능하다.

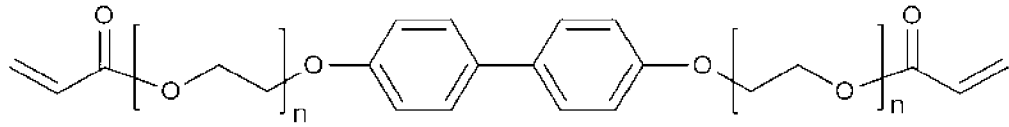
도면의 간단한 설명

- [9] 도 1은 본 발명의 일실시예에 따른 그래핀 적층체에 대한 적층구조를 나타낸 모식도이다;
- [10] 도 2 및 3은 각각 본 발명의 일실시예에 따른 그래핀 전사 방법을 도시한 공정도이다.
- [11] 도 4는 본 발명의 일실시예에 따른 그래핀층을 포함하는 그래핀 적층구조를 나타낸 단면도이다.
- [12] 도 5 및 6은 각각 본 발명의 일실시예에 따른 그래핀 적층체에 대한 광투과도를 측정한 결과를 나타낸 그래프이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [13] 본 발명에 따른 그래핀 적층체는, 기관; 도펀트 포함 고분자층; 및 그래핀층을 포함한다.
- [14] 본 발명에 따른 그래핀 적층체는 도펀트를 포함하고 있어 $600\Omega/\text{sq}$ 이하, 구체적으로 $10\Omega/\text{sq}$ 내지 $400\Omega/\text{sq}$ 의 낮은 면저항 값을 가진다. 상기 그래핀 적층체는 이러한 낮은 면저항 값으로 인해 투명 전극과 같은 다양한 전자소자 등에 활용 가능하다.
- [15] 상기 고분자층은 폴리에틸렌계, 폴리프로필렌계, 폴리스틸렌계, 폴리염화비닐계, 폴리염화비닐리덴계, 불소계, 아크릴계, 폴리아세트산비닐계, 폴리아미드계, 폴리아세탈계, 폴리카보네이트계, 폴리페닐렌옥사이드계, 폴리에스테르계, 폴리술폰계, 폴리이미드계, 페놀계, 요소계, 멜라민계, 알키드계, 불포화 폴리에스테르계, 에폭시계, 규소계, 아크릴계 및 폴리우레탄계 중 하나 이상을 포함할 수 있다. 상기 고분자로는 열경화성 또는 열가소성 고분자를 특별한 제한 없이 적용 가능하다.
- [16] 상기 고분자층은 전도성 고분자를 포함할 수 있다. 전도성 고분자는, 예를 들어, 폴리아세틸렌, 폴리디아세틸렌, 폴리페닐렌, 폴리아닐린, 폴리티오펜, 폴리페닐렌비닐렌, 폴리티오펜비닐렌, 폴리피롤, 폴리플루오렌 및 PEDOT:PSS(Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) poly(styrenesulfonate)) 중 어느 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [17] 상기 고분자층은 광경화성 고분자를 포함할 수 있다. 예를 들어, 그래핀층과 도펀트를 포함하는 고분자 용액을 도포한 기관과 합지한 후, UV 경화 과정을 거쳐 고분자층을 형성할 수 있다. 예를 들어, 광경화성 고분자는 하기 화학식 1 내지 3 중 하나 이상의 모노머로 중합될 수 있다..
- [18] [화학식 1]

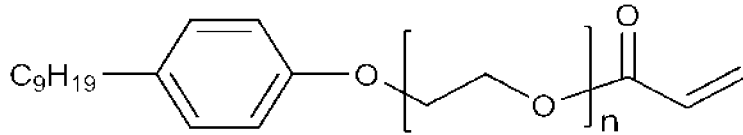
[19]



[20]

[화학식 2]

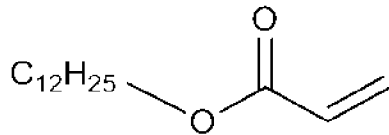
[21]



[22]

[화학식 3]

[23]



[24]

상기 화학식 1 및 2에서, n은 3 내지 20의 정수이다.

[25]

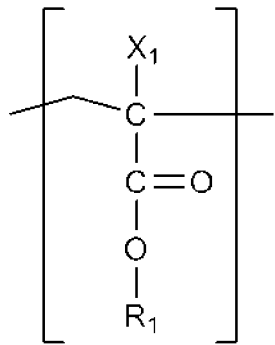
[26]

또한, 상기 고분자층은 하기 화학식 4 내지 7 중 하나 이상의 반복 구조를 포함하는 점착성 고분자일 수 있다.

[27]

[화학식 4]

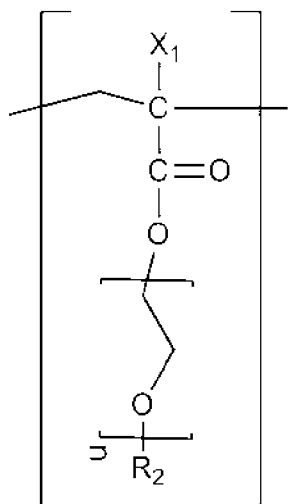
[28]



[29]

[화학식 5]

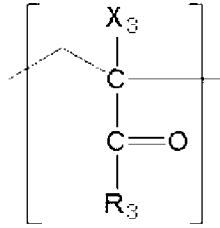
[30]



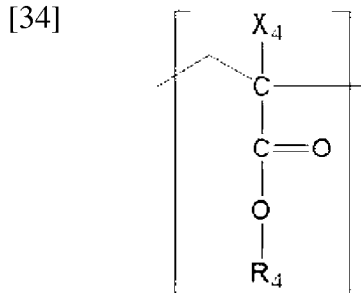
[31]

[화학식 6]

[32]



[33] [화학식 7]



[35] 상기 화학식 4 내지 7에서,

[36] R_1 은 C5 내지 C30의 알킬기이고,

[37] R_2 는 C5 내지 C20의 알킬기; 또는 C1 내지 C20의 알킬기가 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30의 아릴기이고,

[38] R_3 는 알코올기; 할로젠기; 또는 치환기의 말단에 알코올기, 카르복실기, 술폰산기, 아민기, 카보닐기, 시아노기 및 할로젠기 중 어느 하나 이상을 포함하는 C1 내지 C10의 알킬기이고,

[39] R_4 는 직쇄(linear chain) 또는 측쇄(branched chain)형을 포함하는 C1 내지 C10의 알킬기이고,

[40] X_1 내지 X_4 는 각각 독립적으로 수소 또는 C1 내지 C5의 알킬기이고,

[41] n 은 0 내지 10의 정수이다.

[42] 위 화학식 4 내지 7에 나타난 구조의 반복 횟수는 특별히 제한되지 않는다. 이는 화학식 4 내지 7의 반복 구조들이 고분자층을 형성하기 때문이다. 예를 들어, 상기 화학식 4 내지 7의 구조의 반복 횟수는 각각 독립적으로 1 내지 1,000,000 범위일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 접착성 고분자는 그래핀층과의 우수한 접착 특성을 가질 뿐만 아니라, 이러한 우수한 접착특성으로 인해 그래핀의 전사 효율 및 외부 환경 요인에 대해 그래핀층의 안정성을 향상시킬 수 있다.

[43] 상기 고분자층은 영하 10°C 내지 영상 100°C의 유리전이온도를 가질 수 있다. 이러한 유리전이온도는 기판 및 그래핀층과의 접착력을 높일 수 있는 범위이다. 유리전이온도가 영하 10°C 미만일 경우에는 고분자층의 기계적 물성이 떨어져 고분자층에 전사된 그래핀층이 쉽게 손상을 입을 수 있고, 유리전이온도가 영상 100°C를 초과할 경우에는 고분자층과 그래핀 사이의 계면 접촉이 어려워 접착력이 저하될 수 있다.

[44] 본 발명에 따른 도펀트는 특별히 제한되지 않으나, 바람직하게는 P형 도펀트를

포함할 수 있다. 상기 도펀트는 고분자층 내에 포함되어 면저항을 낮추는 효과를 갖는다.

- [45] 상기 도펀트는 할로젠 산화물, 황산화물, 금속 할라이드, 질소 산화물, 금속 과산화물, 벤조퀴논계 화합물 및 디브로모안트라센 중 하나 이상을 포함할 수 있다. 할로젠 산화물, 황산화물, 금속 할라이드, 질소 산화물, 금속 과산화물, 벤조퀴논계 화합물 및 디브로모안트라센은 P형 도판트 도핑에 매우 효과적인 물질로서, 그래핀 박막의 면저항 뿐만 아니라 일함수(Workfunction) 특성 변화에도 영향을 미친다. P형 도펀트로 도핑하여 그래핀 박막의 일함수를 조절하면, 기능화된 그래핀 투명전극으로의 제조가 가능하다. 또한, 이러한 그래핀 투명전극은 우수한 광투과도, 면저항값 및 유연성을 가지게 되어 다양한 투명전극 응용분야에서 사용할 수 있다.
- [46] 상기 할로젠 산화물은 요오드계 산화물 및 염소계 산화물 중 하나 이상을 포함할 수 있다. 상기 요오드계 산화물은 아이오딜벤젠, 아이오독시벤조산 및 테스-마틴 피아이오디난 중 하나 이상을 포함할 수 있다. 또한, 상기 염소계 산화물은 NaClO , NaClO_2 , NaClO_3 , NaClO_4 , AgClO_3 및 AgClO_4 중 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [47] 상기 황산화물은 $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$, KHSO_5 , KHSO_4 , K_2SO_4 , FSO_3H 및 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ 중 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [48] 상기 금속 할라이드는 은이온, 금이온, 세륨이온, 철이온, 몰리브덴이온, 텅스텐이온, 주석이온, 루테튬이온 및 탄탈륨이온 중 하나 이상을 포함하는 금속염일 수 있다. 또한 금속 할라이드는 FeCl_3 , MoCl_5 , WCl_5 , SnCl_4 , MoF_5 , RuF_5 , TaBr_5 , SnI_4 , HAuCl_4 , AuCl_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{SO}_4)_3$ 및 $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ 중 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [49] 상기 질소산화물은 AgNO_3 , NO_2F , NO_2Cl , N_2O_5 , NO_2BF_4 , CH_3NO_2 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$, CH_3ONO , $\text{NO}(\text{SbCl}_6)$, NOBF_4 , NOCIO_4 , NOSO_4H , $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}$, NOCl , NOF 및 NOBr 중 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [50] 상기 금속 과산화물은 KMnO_4 , BaMnO_4 , OsO_4 중 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [51] 또한, 상기 벤조퀴논계 화합물은 벤조퀴논, 테트라클로로벤조퀴논, 디클로로디시아노벤조퀴논 및 테트라시아노퀴노디메탄 중 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [52] 본 발명에 따른 도펀트의 함량은, 도펀트 포함 고분자층을 기준으로, 0.01 내지 20wt%일 수 있으며, 바람직하게는 0.1~10wt% 범위일 수 있다. 도펀트의 함량이 0.01wt% 미만 일때는 면저항 감소 효과가 미비하고, 상기 20wt% 초과하는 경우에는 막 평탄성이 저하될 수 있다.
- [53] 기판을 구성하는 소재는 특별히 제한되지 않으며, 예를 들어 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리에틸렌나프탈레이트(PEN), 폴리카보네이트(PC), 폴리에테르설폰(PES), 폴리스াই클릭올레핀(PCO), 폴리아크릴레이트(PA), 폴리에테르에테르케톤(PEEK) 및 폴리이미드(PI) 중

하나 이상을 포함할 수 있다.

- [54] 도 1은 본 발명의 일실시예에 따른 그래핀이 코팅된 기관의 적층구조를 나타낸 모식도이다. 도 1을 참조하면, 기관(10), 기관(10) 상에 도펀트가 포함된 고분자층(20) 및 그래핀층(30)이 순차적으로 적층된 구조임을 알 수 있다.

[55]

- [56] 본 발명은 상기 그래핀 적층체를 제조하는 방법을 제공한다. 예를 들어, 상기 제조방법은,

[57] (a) 기관상에 도펀트를 포함하는 고분자를 도포하는 단계;

[58] (b) 금속 촉매층 상에 형성된 그래핀층과 도펀트를 포함하는 고분자가 도포된 기관을 합지하는 단계; 및

[59] (c) 금속 촉매층을 제거하는 단계를 포함할 수 있다.

[60] 본 제조방법에서 사용되는 도펀트 및 고분자의 종류와 함량은 앞서 설명한 바와 같다. 예를 들어, 도펀트의 함량은, 도펀트 포함 고분자층을 기준으로, 0.01 내지 20wt%일 수 있으며, 바람직하게는 0.1~10wt% 범위일 수 있다.

[61] 본 발명에 따른 그래핀 적층체의 제조방법은, 금속 촉매층을 제거하는 방식에 따라 건식 또는 습식 전사방법을 사용할 수 있다. 건식 전사방법으로는 예를 들어, 롤투롤 방식이 사용될 수 있다. 건식 전사방법은, 용제나 물을 사용하는 용액공정을 포함하지 않고 금속 촉매층에 형성된 그래핀층을 목적 기관상에 직접 건식 전사할 수 있다는 장점이 있다. 또한, 본 발명은 습식 공정을 제외하는 것은 아니다. 예를 들어, 에칭액을 이용하여 금속 촉매층을 제거할 수 있다.

[62] 건식 전사방법을 사용하는 경우에는, 예를 들어 롤투롤 방식을 사용할 수 있다. 구체적으로는, 상기 (c) 단계는, 금속 촉매층 상에 형성된 그래핀층과 도펀트를 포함하는 고분자가 도포된 기관을 상호 접촉하도록 합지한 후, 롤투롤 방식에 의해 금속 촉매층과 그래핀층을 분리하게 된다.

[63] 습식 전사방법을 사용하는 경우에는, 예를 들어 에칭액을 이용하여 금속 촉매층을 제거할 수 있다. 구체적으로는, 상기 (c) 단계는, 금속 촉매층 상에 형성된 그래핀층과 도펀트를 포함하는 고분자가 도포된 기관을 상호 접촉하도록 합지한 후, 에칭액을 이용하여 금속 촉매층을 제거할 수 있다. 상기 금속 촉매층은 특별히 제한되지 않으며, 예를 들어 구리 호일 또는 니켈 박막 등이 사용될 수 있다. 상기 에칭액은 금속 촉매층을 제거할 수 있는 경우라면 특별히 제한되지 않으며, 예를 들어 산, 불산(HF), BOE(buffered oxide etchant), 염화제2철(FeCl_3) 용액, 질산제2철($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$) 용액 및 과황산암모늄($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$) 중 하나 이상을 이용하여 수행될 수 있다.

[64] 본 발명에서 사용되는 고분자의 종류에 따라서 별도의 경화 과정을 거칠 수 있다. 본 발명에서 고분자는 특별히 제한되지 않으며, 열가소성 고분자가 사용될 수 있으며 이 경우에는 별도의 경화 과정이 요구되지 않지만, 열경화성 또는 광경화성 고분자가 사용될 경우에는 열을 가하거나 UV를 조사하는 경화 과정이 포함될 수 있다. 예를 들어, 상기 (b) 단계에서, 금속 촉매층 상에 형성된

그래핀층과 도펀트를 포함하는 고분자가 도포된 기판을 합지하고 열 또는 UV 경화 과정을 포함할 수 있다.

[65] 또한, 본 발명에서 사용되는 그래핀층은 금속 촉매층의 양면에 형성된 구조일 수 있으며, 금속 촉매층의 양면에 형성된 그래핀층의 외면에 각각 도펀트 포함 고분자가 도포된 기판을 합지한 후, 금속 촉매층을 제거하는 과정을 포함할 수 있다. 이는 1 회의 제조공정을 통해 2 개의 그래핀 적층체를 형성할 수 있다는 점에서, 제조 효율을 2배로 높일 수 있다는 장점이 있다. 이 경우에도, 사용되는 고분자의 종류에 따라서 별도의 경화 과정을 거칠 수 있다. 예를 들어, 금속 촉매층의 양면에 형성된 그래핀층의 외면에 각각 도펀트 포함 고분자가 도포된 기판을 합지한 후, 열 또는 UV 경화 과정을 포함할 수 있다.

[66] 도면을 통해 본 발명의 일실시에에 따른 그래핀 적층체를 제조하는 방법을 보다 상세히 살펴본다.

[67] 도 2 및 3은 각각 본 발명의 일실시에에 따른 그래핀 적층체의 제조방법을 모식적으로 나타내었다.

[68] 도 2를 참조하면, 기판(10)의 일면에 도펀트가 포함된 고분자를 도포하여 고분자층(20)을 형성한다. 그런 다음, 그래핀층(30)이 형성된 금속 촉매층(40)을 합지한다. 이 때에는, 고분자층(20)과 그래핀층(30)이 직접 접촉하도록 하며, 부착력을 높이기 위해 롤러 등을 이용하여 밀착시킬 수 있다. 고분자층을 구성하는 성분에 따라 달라질 수 있으나, 고분자가 광경화성인 경우에는 UV 조사를 통해 경화시키는 과정을 포함할 수 있다. 그런 다음, 금속 촉매층(40)을 제거하게 된다. 금속 촉매층(40) 제거는 톨툴 공정 등을 통해 수행될 수 있다. 이때 고분자층(20)의 접착력에 의해 금속 촉매층을 분리시키더라도 그래핀층(30)은 기판(10)에 남게 된다. 혹은, 에칭액을 사용하여 금속 촉매층(40)을 제거할 수 있다. 사용 가능한 에칭액의 종류는 특별히 제한되지 않는다. 금속 촉매층(40)이 제거된 후에는, 기판(10), 도펀트 포함 고분자층(20) 및 그래핀(30)으로 이루어진 적층 구조가 남게 된다.

[69] 도 3에는 또 다른 하나의 실시예에 따른 그래핀 전사방법의 공정을 나타내었다. 도 3은 금속 촉매층(40)의 양면에 형성된 그래핀층(31, 32)을 모두 활용할 수 있는 방법을 개시한 것이다. 도펀트 포함 고분자층(21, 22)이 형성된 두 개의 기판(11, 12)을 금속 촉매층(40)의 상하부 그래핀층(31, 32)에 각각 합지하게 된다. 필요에 따라서는, 열 또는 UV를 조사하는 과정을 더 거칠 수 있다. 그런 다음, 톨툴 또는 에칭액을 이용하여 금속 촉매층을 제거하면, 기판(10), 도펀트 포함 고분자층(21, 22) 및 그래핀층(31, 32)으로 이루어진 적층구조가 2 개 얻어진다. 이러한 방법은, 기존의 그래핀 전사방법과 비교하여 공정 효율을 2배 향상시킬 수 있으며, 전사과정에서 소실되는 그래핀의 양을 최소화할 수 있다.

[70]

[71] 본 발명은 또한, 상기 전사과정에서 형성되는 그래핀 적층체의 중간 구조를 제공한다. 상기 중간구조는 금속 촉매층이 제거되기 전의 모습이다. 예를 들어,

그래핀 적층체는 기판, 도펀트 포함 고분자층, 그래핀층, 금속 촉매층, 그래핀층, 도펀트 포함 고분자층 및 기판이 순차적으로 적층된 구조를 포함할 수 있다. 도 4에는 그래핀 적층체의 일례를 도시하였다. 상기 적층체는 금속 촉매층인 구리 호일(40)을 기준으로 대칭 구조를 형성하고 있다. 기판(11), 도펀트 포함 고분자층(21) 및 그래핀층(31)이 순차 적층되고, 그래핀층(31) 위에 금속 촉매층(40)이 형성된 구조이다. 또한, 금속 촉매층(40) 상에는 그래핀층(32), 도펀트 포함 고분자층(22) 및 기판(10)이 순차적으로 형성된 구조이다.

[72]

[73] 본 발명은 앞서 설명한 그래핀 적층체를 포함하는 전극 또는 전도성 박막을 제공한다. 상기 전극 또는 전도성 박막은 특별한 제한 없이 다양한 형태의 전자 소자에 활용될 수 있다. 또한, 상기 전자 소자는 트랜지스터, 레이저 소자, 터치패널, 유기발광소자, 태양전지 또는 이차전지의 전극 등으로 응용 가능하다.

[74]

[75] 이하 실시예를 들어 본 발명을 더 상세히 설명한다. 본 발명의 실시예는 발명의 상세한 설명을 위한 것일 뿐, 이에 의해 권리범위를 제한하려는 것은 아니다.

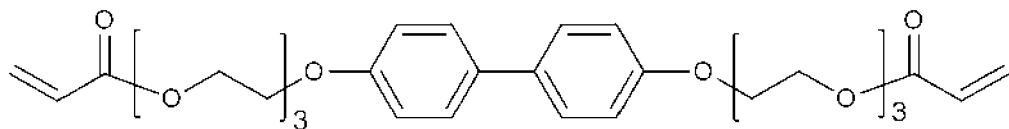
[76]

[77] 실시예 1

[78] 하기 화학식 8로 표시되는 모노머 10g과 화학식 9로 표시되는 모노머 3g, 희석제 2g 및 광개시제 0.1g(CIBA사, 제품번호 184)을 혼합하고, 여기에 도펀트로 테트라시아노퀴노디메탄 0.1wt%를 혼합하여 용액을 제조하였다.

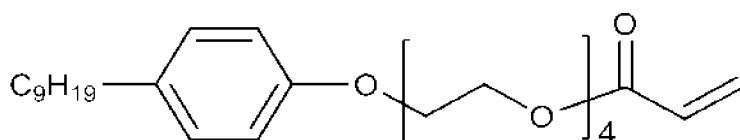
[79] [화학식 8]

[80]



[81] [화학식 9]

[82]



[83] 그런 다음, PET 기판(두께 75 μ m)에 상기 도펀트 포함 용액을 스핀 코팅 방법으로 도포한 후, 70°C에서 1시간 건조시켜 PET 기판에 약 1 μ m 두께의 박막을 제작 하였다.

[84] 그래핀층 제작을 위하여 5cm x 5cm 크기를 갖는 금속 촉매인 구리 호일(두께 25 μ m, 순도 99.8%)을 석영 튜브에 장입하였다. 먼저 산화막 제거를 위하여 1000°C에서 H₂/Ar = 10/50sccm으로 20분간 흘려주었다. 그런 다음, 동일 온도를 유지하면서 CH₄/H₂/Ar = 20/10/50sccm을 30분간 흘려주어 구리 호일 표면에 그래핀층을 형성한 후, Ar = 50sccm 흘려주면서 3.6°C/sec 속도로 냉각하여 그래핀층이 형성된 구리 호일을 제조하였다.

[85] 구리 호일에 형성된 그래핀층을 도펀트가 포함된 고분자가 도포된 PET 기판상에 합지하였다. 구체적으로는, 구리 호일에 그래핀이 형성된 면과 PET 기판에 도펀트 포함 고분자가 도포된 면을 마주보도록 하고, 압력을 가하여 PET 기판과 그래핀층을 합지 시켰다. 그런 다음, UV 경화 과정을 거쳐 구리 호일을 포함하는 그래핀 적층체를 형성하였다. 상기 구리 호일이 포함된 그래핀 적층체를 0.1M의 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 수용액을 이용하여 구리 호일이 제거된 그래핀 적층체를 제조하였다.

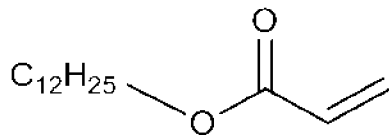
[86]

[87] **실시예 2**

[88] 본 실시예는 실시예 1에서 사용된 상기 화학식 8로 표시되는 모노머 10g과 하기 화학식 3으로 표시되는 모노머 3g을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 그래핀 적층체를 제조하였다.

[89] [화학식 3]

[90]



[91]

[92] **실시예 3**

[93] 본 실시예는 도펀트로 FeCl_3 0.1wt%를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 그래핀 적층체를 제조하였다.

[94]

[95] **실시예 4**

[96] 본 실시예는 도펀트로 KMnO_4 0.1wt%를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 그래핀 적층체를 제조하였다.

[97]

[98] **실시예 5**

[99] 본 실시예는 도펀트로 NaClO 0.1wt%를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 그래핀 적층체를 제조하였다.

[100]

[101] **비교예 1**

[102] 본 비교예 1은 도펀트를 포함하지 않는 그래핀 적층체로, 실시예 1의 도펀트 적용 공정을 제외 하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 그래핀 적층체를 제조하였다.

[103]

[104] **비교예 2**

[105] 본 비교예 2는 도펀트를 포함하지 않는 그래핀 적층체로, 실시예 1의 도펀트 적용 공정을 제외 하고는, 실시예 2과 동일한 방법으로 그래핀 적층체를

제조하였다.

[106]

[107] 실험예 1: 면저항 측정 실험

[108] 1. 실시예 1 및 비교예 1의 면저항 측정

[109] 실시예 1 및 비교예 1에서 제조된 그래핀 적층체에 대한 면저항은 4-탐침 면저항 측정기(4-point probe)로 임의의 9구간을 측정하여 표 1과 2에 각각 나타내었다.

[110] 표 1

[Table 1]

측정	면저항(Ω/sq)
1	298
2	302
3	288
4	274
5	278
6	264
7	277
8	254
9	279

[111] * 상기 측정 1 ~ 9는 임의의 9 구간을 의미함.

[112] 표 2

[Table 2]

측정	면저항(Ω/sq)
1	852
2	823
3	850
4	632
5	790
6	894
7	871
8	843

[113] 표 1은 실시예 1의 면저항 값을 나타낸 것으로, 평균 $279\Omega/\text{sq}$ 의 평균 면저항

값을 나타내었다. 이에 비해, 표 2에 개시된 비교예 1의 면저항 값은 평균 $828\Omega/\text{sq}$ 을 나타내어, 도펀트인 테트라시아노퀴노디메탄의 사용으로 인해 면저항 값이 약 1/3 수준으로 감소되는 것을 확인하였다.

[114] 2. 실시예 2 및 비교예 2의 면저항 측정

[115] 실시예 2 및 비교예 2에서 제조된 그래핀 적층체에 대한 면저항 값을 표 3과 4에 각각 나타내었다.

[116] 표 3

[Table 3]

측정	면저항(Ω/sq)
1	375
2	345
3	327
4	311
5	328
6	346
7	371
8	348
9	355

[117] 표 4

[Table 4]

측정	면저항(Ω/sq)
1	869
2	822
3	836
4	789
5	778
6	874
7	841
8	813
9	865

[118] 표 3은 실시예 2의 면저항 값을 나타낸 것으로, 평균 $351\Omega/\text{sq}$ 의 평균 면저항 값을 나타내었다. 이에 비해, 표 4에 개시된 비교예 2의 면저항 값은 평균

832Ω/sq인 것으로 나타났다. 이를 통해, 도펀트 테트라시아노퀴노디메탄의 사용으로 인해 면저항 값이 약 2/5 수준으로 감소되었음을 확인하였다. 또한, 화학식 3의 모노머보다 화학식 11의 모노머를 사용하는 것이 면저항 값을 낮추는데 보다 효과적임을 확인 하였다.

[119] 3. 실시예 3 내지 5의 면저항 측정

[120] 실시예 3 내지 5에서 제조된 그래핀 적층체에 대한 면저항 값을 표 5 내지 7에 각각 나타내었다.

[121] 표 5

[Table 5]

측정	면저항(Ω/sq)
1	426
2	400
3	444
4	449
5	353
6	403
7	399
8	392
9	396

[122] 표 6

[Table 6]

측정	면저항(Ω/sq)
1	547
2	544
3	571
4	577
5	502
6	557
7	486
8	578
9	586

[123] 표 7

[Table 7]

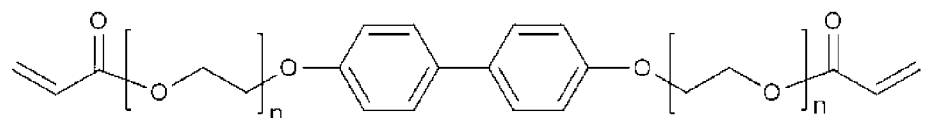
측정	면저항(Ω/sq)
1	501
2	550
3	439
4	546
5	509
6	513
7	486
8	482
9	524

- [124] 상기 표 5 내지 7은 각각 실시예 3 내지 5의 면저항 값을 나타낸 것으로, 각각 평균 $407\Omega/\text{sq}$, $550\Omega/\text{sq}$ 및 $506\Omega/\text{sq}$ 의 면저항 값을 나타내었다. 도펀트의 종류에 따라 면저항 값에 약간의 차이가 발생함을 알 수 있다. 위 결과를 통해 도펀트를 사용하지 않은 경우와 비교하여 도펀트를 사용한 경우에는 면저항 값이 약 3/5수준 이하로 낮아지는 것을 확인하였다.
- [125]
- [126] **실험예 2: 광투과도 측정 실험**
- [127] 실시예 1 및 2에서 제조된 그래핀 적층체에 대하여 광투과도를 측정하였다. 구체적으로는 UV/visible 영역의 광을 조사하고 투과된 광량을 %로 측정 하였다.
- [128] 도 5에는 실시예 1에서 제조된 그래핀 적층체에 대한 광투과도 측정결과를 나타내었다. 도 5를 참조하면, 전 파장대 영역에서 97% 이상의 광투과도를 나타내며, 550 nm 파장의 광에 대해서는 97.83%의 광투과도를 나타내는 것으로 확인되었다.
- [129] 도 6에는 실시예 2에서 제조된 그래핀 적층체에 대한 광투과도 측정결과를 나타내었다. 도 6을 참조하면, 전 파장대 영역에서 97% 이상의 광투과도를 나타내며, 550 nm 파장의 광에 대해서 97.67%의 광투과도를 나타내는 것으로 확인되었다.
- [130] 이를 통해, 본 발명의 도펀트 포함 그래핀 적층체는 면저항 감소 효과 이외에도 광투과도가 매우 우수한 것을 알 수 있다.
- [131]
- [132] 10, 11, 12 : 기관
- [133] 20, 21, 22 : 도펀트 포함 고분자층
- [134] 30, 31, 32 : 그래핀층
- [135] 40 : 금속 촉매층

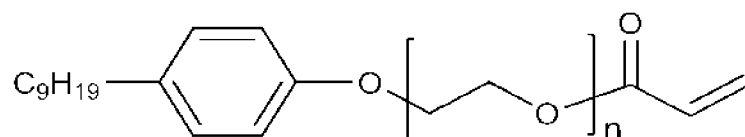
청구범위

- [청구항 1] 기관; 도펀트 포함 고분자층; 및 그래핀층을 포함하는 그래핀 적층체.
- [청구항 2] 제 1 항에 있어서,
면저항이 $600\Omega/\text{sq}$ 이하인 그래핀 적층체.
- [청구항 3] 제 1 항에 있어서,
면저항이 $10\Omega/\text{sq}$ 내지 $400\Omega/\text{sq}$ 인 그래핀 적층체.
- [청구항 4] 제 1 항에 있어서,
고분자층은 폴리에틸렌계, 폴리프로필렌계, 폴리스틸렌계, 폴리염화비닐계, 폴리염화비닐리텐계, 불소계, 아크릴계, 폴리아세트산비닐계, 폴리아미드계, 폴리아세탈계, 폴리카보네이트계, 폴리페닐렌옥사이드계, 폴리에스테르계, 폴리술폰계, 폴리이미드계, 페놀계, 요소계, 멜라민계, 알키드계, 불포화 폴리에스테르계, 에폭시계, 규소계, 아크릴계 및 폴리우레탄계 중 하나 이상을 포함하는 그래핀 적층체.
- [청구항 5] 제 1 항에 있어서,
고분자층은 전도성 고분자를 포함하는 그래핀 적층체.
- [청구항 6] 제 5 항에 있어서,
전도성 고분자는 폴리아세틸렌, 폴리디아세틸렌, 폴리페닐렌, 폴리아닐린, 폴리티오펜, 폴리페닐렌비닐렌, 폴리티오펜비닐렌, 폴리피롤, 폴리플루오렌 및 PEDOT:PSS 중 하나 이상을 포함하는 그래핀 적층체.
- [청구항 7] 제 1 항에 있어서,
고분자층은 하기 화학식 1 내지 3 중 하나 이상의 모노머 중합체를 포함하는 그래핀 적층체

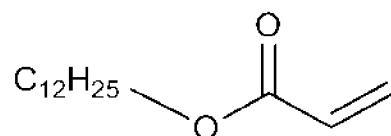
[화학식 1]



[화학식 2]



[화학식 3]



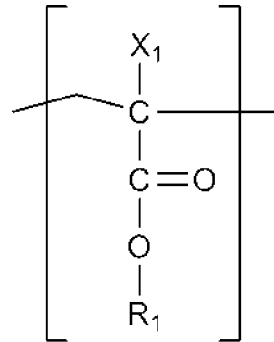
상기 화학식 1 및 2에서, n은 3 내지 20의 정수이다.

[청구항 8]

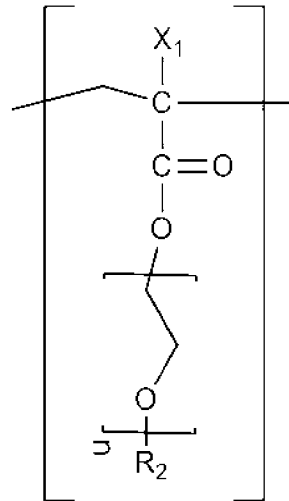
제 1 항에 있어서,

고분자층은 하기 화학식 4 내지 7 중 하나 이상을 포함하는 그래핀 적층체:

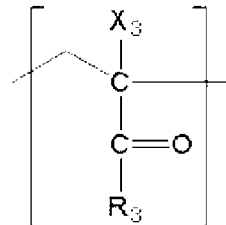
[화학식 4]



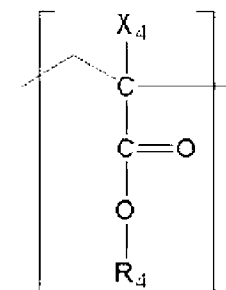
[화학식 5]



[화학식 6]



[화학식 7]



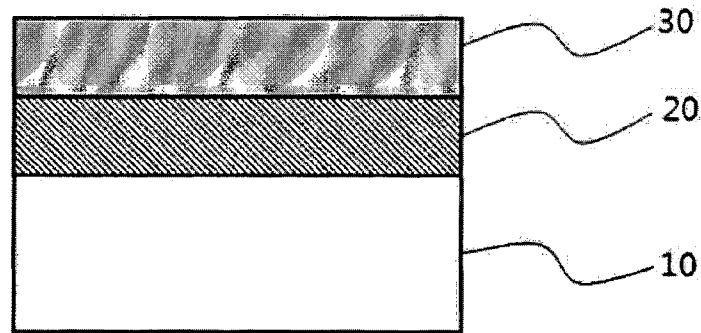
상기 화학식 4 내지 7에서,
 R_1 은 C5 내지 C30의 알킬기이고,
 R_2 는 C5 내지 C20의 알킬기; 또는 C1 내지 C20의 알킬기가 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30의 아릴기이고,
 R_3 는 알코올기; 할로젠기; 또는 말단에 알코올기, 카르복실기, 술폰산기, 아민기, 카보닐기, 시아노기 및 할로젠기 중 하나 이상을 포함하는 C1 내지 C10의 알킬기이고,
 R_4 는 직쇄(linear chain) 또는 측쇄(branched chain)형을 포함하는 C1 내지 C10의 알킬기이고,
 X_1 내지 X_4 는 각각 독립적으로 수소 또는 C1 내지 C5의 알킬기이고,
 n 은 0 내지 10의 정수이다.

- [청구항 9] 제 1 항에 있어서,
 고분자층의 유리전이온도가 영하 10°C 내지 영상 100°C 범위인 그래핀 적층체.
- [청구항 10] 제 1 항에 있어서,
 도펀트는 P형 도펀트를 포함하는 그래핀 적층체.
- [청구항 11] 제 1 항에 있어서,
 도펀트는 할로젠 산화물, 황산화물, 금속 할라이드, 질소 산화물, 금속 과산화물, 벤조퀴논계 화합물 및 디브로모안트라센 중 하나 이상을 포함하는 그래핀 적층체.
- [청구항 12] 제 11 항에 있어서,
 할로젠 산화물은 요오드계 산화물 및 염소계 산화물 중 하나 이상을 포함하는 그래핀 적층체.
- [청구항 13] 제 12 항에 있어서,
 요오드계 산화물은 아이오딘벤젠, 아이오독시벤조산 및 데스-마틴 피아이오디난 중 하나 이상을 포함하는 그래핀 적층체.
- [청구항 14] 제 12 항에 있어서,
 염소계 산화물은 NaClO, NaClO₂, NaClO₃, NaClO₄, AgClO₃ 및 AgClO₄ 중 하나 이상을 포함하는 그래핀 적층체.
- [청구항 15] 제 11 항에 있어서,
 황산화물은 (CH₃)₂SO, KHSO₅, KHSO₄, K₂SO₄, FSO₃H 및 CF₃SO₃H 중 하나 이상을 포함하는 그래핀 적층체.
- [청구항 16] 제 11 항에 있어서,
 금속 할라이드는 은이온, 금이온, 세륨이온, 철이온, 몰리브덴이온, 텅스텐이온, 주석이온, 루테튬이온 및 탄탈륨이온 중 하나 이상을 포함하는 금속염인 그래핀 적층체.
- [청구항 17] 제 11 항에 있어서,

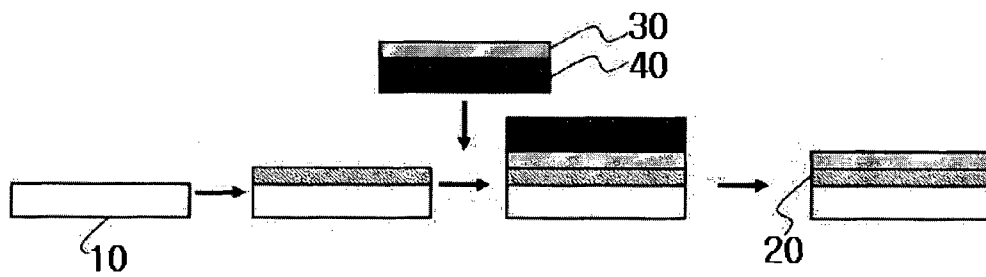
- 금속 할라이드는 FeCl_3 , MoCl_5 , WCl_5 , SnCl_4 , MoF_5 , RuF_5 , TaBr_5 , SnI_4 , HAuCl_4 , AuCl_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{SO}_4)_3$ 및 $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ 중 하나 이상을 포함하는 그래핀 적층체.
- [청구항 18] 제 11 항에 있어서,
질소산화물은 AgNO_3 , NO_2F , NO_2Cl , N_2O_5 , NO_2BF_4 , CH_3NO_2 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$, CH_3ONO , $\text{NO}(\text{SbCl}_6)$, NOBF_4 , NOCIO_4 , NOSO_4H , $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}$, NOCl , NOF 및 NOBr 중 하나 이상을 포함하는 그래핀 적층체.
- [청구항 19] 제 11 항에 있어서,
금속 과산화물은 KMnO_4 , BaMnO_4 및 OsO_4 중 하나 이상을 포함하는 그래핀 적층체.
- [청구항 20] 제 11 항에 있어서,
벤조퀴논계 화합물은 벤조퀴논, 테트라클로로벤조퀴논, 디클로로디시아노벤조퀴논 및 테트라시아노퀴노디메탄 중 하나 이상을 포함하는 그래핀 적층체.
- [청구항 21] 제 1 항에 있어서,
도펀트의 함량은, 고분자층을 기준으로, 0.01 내지 20wt%인 그래핀 적층체.
- [청구항 22] 제 1 항에 있어서,
기판은 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌나프탈레이트, 폴리카보네이트, 폴리에테르설폰, 폴리사이클릭올레핀, 폴리아크릴레이트, 폴리에테르에테르케톤 및 폴리이미드 중 하나 이상을 포함하는 그래핀 적층체.
- [청구항 23] (a) 기판상에 도펀트를 포함하는 고분자를 도포하는 단계;
(b) 금속 촉매층 상에 형성된 그래핀층과 도펀트를 포함하는 고분자가 도포된 기판을 합지하는 단계; 및
(c) 금속 촉매층을 제거하는 단계를 포함하는 그래핀 적층체의 제조방법.
- [청구항 24] 제 23 항에 있어서,
도펀트의 함량은, 고분자층을 기준으로 0.01 내지 20wt%인 그래핀 적층체의 제조방법.
- [청구항 25] 제 23 항에 있어서,
(c) 단계는 건식 전사방법에 의해 금속 촉매층을 제거하는 그래핀 적층체의 제조방법.
- [청구항 26] 제 25 항에 있어서,
(c) 단계는, 롤투롤 방식에 의해 금속 촉매층과 그래핀층을 분리하는 그래핀 적층체의 제조방법.
- [청구항 27] 제 23 항에 있어서,
(c) 단계는 습식 전사방법에 의해 금속 촉매층을 제거하는 그래핀

- 적층체의 제조방법.
- [청구항 28] 제 27 항에 있어서,
(c) 단계는, 에칭액을 이용하여 금속 촉매층을 제거하는 그래핀 적층체의 제조방법.
- [청구항 29] 제 23 항에 있어서,
(b) 단계에서, 금속 촉매층상에 형성된 그래핀층과 도펀트를 포함하는 고분자가 도포된 기판을 합지하고 열 또는 UV 경화 과정을 포함하는 그래핀 적층체의 제조방법.
- [청구항 30] 제 23 항에 있어서,
그래핀층이 형성된 금속 촉매층은 금속 촉매층의 양면에 그래핀층이 형성된 구조이며,
금속 촉매층의 양면에 형성된 그래핀층 각각의 외면에 도펀트를 포함하는 고분자가 도포된 기판을 합지한 후, 금속 촉매층을 제거하는 그래핀 적층체의 제조방법.
- [청구항 31] 제 30 항에 있어서,
금속 촉매층 양면에 형성된 그래핀층 각각의 외면에 도펀트를 포함하는 고분자가 도포된 기판을 합지한 후, 열 또는 UV 경화 과정을 포함하는 그래핀 적층체의 제조방법.
- [청구항 32] 기판, 도펀트 포함 고분자층, 그래핀, 금속 촉매층, 그래핀, 도펀트 포함 고분자층 및 기판이 순차적으로 적층된 구조의 그래핀 적층체.
- [청구항 33] 제 1 항에 따른 그래핀 적층체를 포함하는 전극 또는 전도성 박막.
- [청구항 34] 제 33 항의 전극 또는 전도성 박막을 포함하는 전자 소자.
- [청구항 35] 제 34 항에 있어서,
상기 전자 소자는 트랜지스터, 레이저 소자, 터치패널, 유기발광소자, 태양전지 또는 이차전지인 전자 소자.

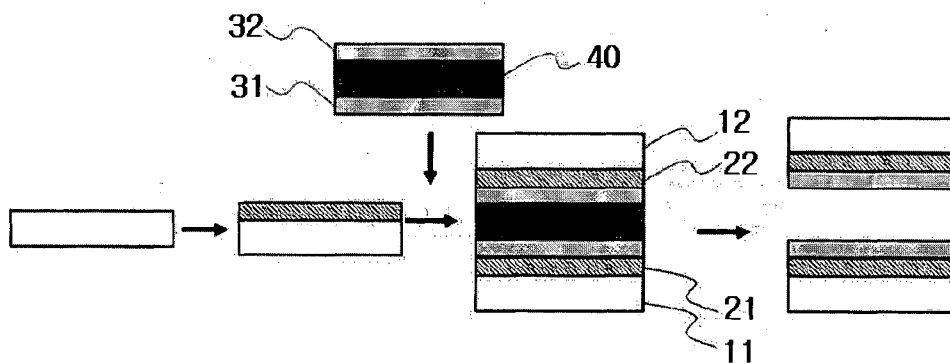
[Fig. 1]



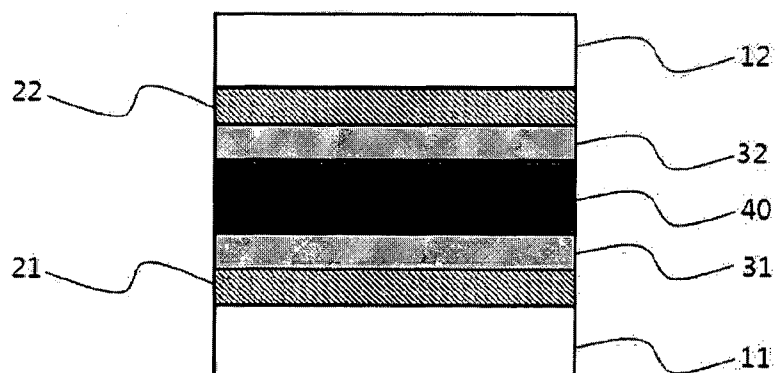
[Fig. 2]



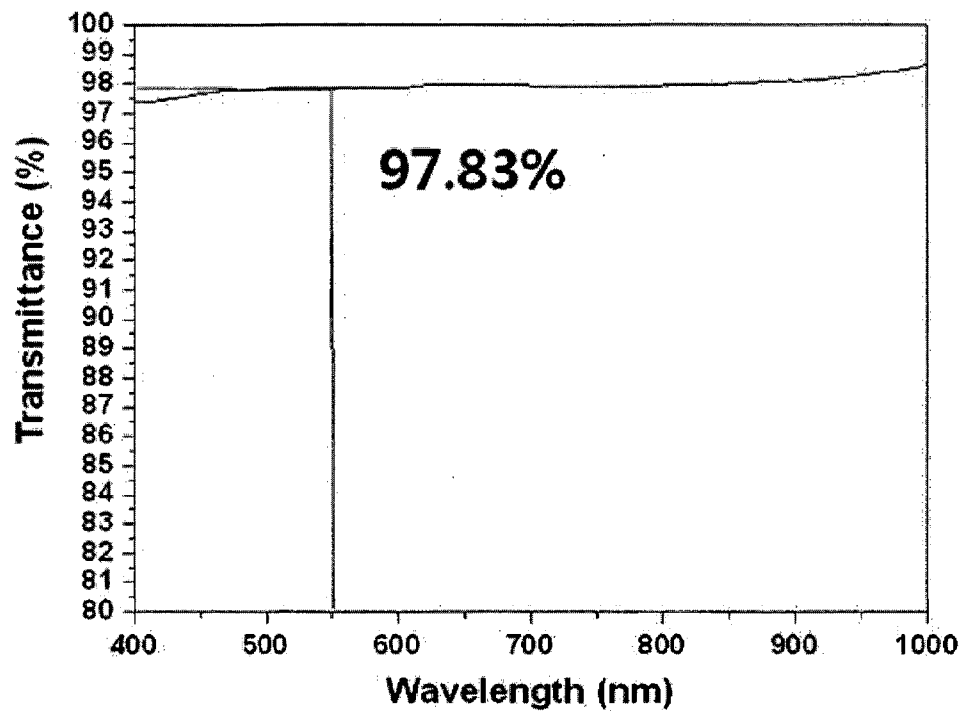
[Fig. 3]



[Fig. 4]



[Fig. 5]



[Fig. 6]

