



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2014-0146175  
(43) 공개일자 2014년12월24일

- |   |  |
|---|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)<br/><i>C01B 31/04</i> (2006.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2014-7031183(분할)</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2012년02월06일<br/>심사청구일자 2014년11월05일</p> <p>(62) 원출원 특허 10-2012-7030005<br/>원출원일자(국제) 2012년02월06일<br/>심사청구일자 2012년11월15일</p> <p>(85) 번역문제출일자 2014년11월05일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/JP2012/052587</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2012/108371<br/>국제공개일자 2012년08월16일</p> <p>(30) 우선권주장<br/>JP-P-2011-025710 2011년02월09일 일본(JP)<br/>JP-P-2011-044523 2011년03월01일 일본(JP)</p> | <p>(71) 출원인<br/>가부시키가이사 인큐베이션 얼라이언스<br/>일본 효고켄 고베시 주오쿠 와키하마쵸 1쵸메 2반<br/>2고 니시야마 하이츠 402</p> <p>(72) 발명자<br/>무라마쓰 가즈오<br/>일본 효고켄 고베시 다루미쿠 다카마루 2쵸메 4반<br/>22-102</p> <p>(74) 대리인<br/>유미특허법인</p> |
|---|--|

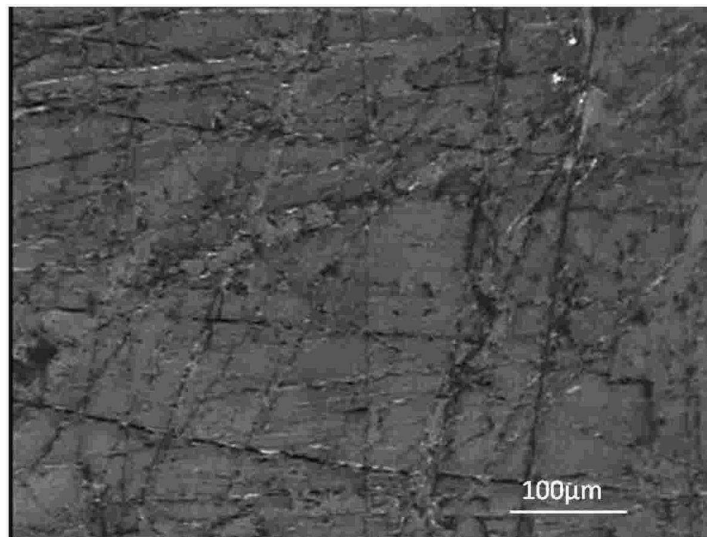
전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 **다층 그래핀 피복 기관의 제조 방법**

(57) 요약

본 발명은, 투명 도전막 및 도전막으로서 이용 가능한 다층 그래핀 피복 기관, 및 그 신규한 제조 방법에 관한 것으로서, 다층 그래핀 집합체로부터, 이것을 구성하는 다층 그래핀을 기관 표면에 적층시키는 것을 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하고, 다층 그래핀 피복 기관을, 보다 간편하게, 또한 안정적으로 제공할 수 있다.

대표도 - 도16



## 특허청구의 범위

### 청구항 1

다층 그래핀 피복 기관의 제조 방법으로서,

다층 그래핀 집합체로부터, 상기 다층 그래핀 집합체를 구성하는 다층 그래핀을 기관 표면에 적층시키는 것을 포함하고,

상기 다층 그래핀 집합체는, 다층 그래핀이 서로 적층되지 않고 3차원적인 공간에서 기상 성장하여 다수 집합한 것이며, 또한 내측으로부터 외측으로 연장된 다층 그래핀이 집합하여 이루어지는 등방성의 다층 그래핀괴(塊)이고,

상기 다층 그래핀 집합체를 구성하는 다층 그래핀은, 직경이 0.1~500 $\mu$ m이고, 두께 0.34~100 nm인, 제조 방법.

### 청구항 2

제1항에 있어서,

다층 그래핀 집합체를 구성하는 다층 그래핀이, 0.34~10 nm의 두께를 가지는 것인, 제조 방법.

### 청구항 3

제1항에 있어서,

적층은, 상기 다층 그래핀 집합체를 기관 표면에 마찰하여 실시되는 것인, 제조 방법.

### 청구항 4

제1항에 있어서,

적층은, 상기 다층 그래핀 집합체로부터 조제된 다층 그래핀 분산액에 기관 표면을 접촉시킨 후, 기관 표면으로부터 용매를 제거함으로써 실시되는 것인, 제조 방법.

### 청구항 5

제1항에 있어서,

적층은, 상기 다층 그래핀 집합체로부터 조제된 다층 그래핀 분산액으로 기관 표면을 딥 코팅함으로써 실시되는 것인, 제조 방법.

### 청구항 6

제1항에 있어서,

적층은, 상기 다층 그래핀 집합체로부터 조제된 다층 그래핀 분산액으로 기관 표면을 스프레이 코팅함으로써 실시되는 것인, 제조 방법.

### 청구항 7

제4항에 있어서,

상기 용매는, 1,2-디클로로에탄, 벤젠, 염화 티오닐, 염화 아세틸, 탄산 테트라클로로에틸렌, 탄산 디클로로에틸렌, 불화 벤조일, 염화 벤조일, 니트로메탄, 니트로벤젠, 무수 아세트산, 옥시염화인, 벤조니트릴, 옥시염화셀렌, 아세토니트릴, 테트라메틸술폰, 디옥산, 탄산-1,2-프로판디올, 시안화 벤질, 아황산 에틸렌, 이소부티로니트릴, 프로피오니트릴, 디메틸카보네이트, 프로필렌카보네이트, 에틸메틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 에틸렌카보네이트, 페닐아인산 이불화물, 아세트산 메틸, n-부티로니트릴, 아세톤, 아세트산 에틸, 물, 페닐인산 이염화물, 디에틸에테르, 테트라하이드로퓨란, 디페닐인산 염화물, 인산 트리메틸, 인산 트리부틸, 디메틸포름아미드, N-메틸피롤리딘, n-디메틸아세트아미드, 디메틸술폰, N-디에틸포름아미드, N-디에틸아세트아미드, 피리

단, 핵사메틸인산 아미드, 핵산, 사염화탄소, 디글라임, 트리클로로메탄, 2-프로판올, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 에틸렌글리콜, 메틸에틸케톤, 2-메톡시에탄올, 디메틸아세트아미드, 톨루엔 및 폴리벤즈이미다졸로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종의 용매 또는 2종 이상의 혼합 용매; 또는 분산제를 첨가한 상기 용매 또는 상기 혼합 용매인, 제조 방법.

**청구항 8**

제5항에 있어서,

덤 코팅에 있어서, 다층 그래핀 분산액의 온도가 40℃ 이상이며, 상기 다층 그래핀 분산액에 침지(浸漬)시킨 기판을 상기 액으로부터 끌어올릴(lift-up) 때의 인상 속도가 1~1000 μm/초인, 제조 방법.

**청구항 9**

제1항에 있어서,

다층 그래핀 피복 기판에 있어서의, 다층 그래핀이 피복된 층의 두께가, 0.5~10000 nm인, 제조 방법.

**청구항 10**

제1항에 있어서,

상기 기판은, 폴리에스테르 수지, 아크릴 수지, 폴리스티렌 수지, 폴리카보네이트 수지, 폴리프로필렌 수지, 폴리에틸렌 수지, 폴리염화 비닐 수지 및 폴리테트라플루오로에틸렌 수지로부터 선택되는 수지로 이루어지는 수지 필름; 폴리에스테르 수지, 아크릴 수지, 폴리스티렌 수지, 폴리카보네이트 수지, 폴리프로필렌 수지, 폴리에틸렌 수지, 폴리염화 비닐 수지 및 폴리테트라플루오로에틸렌 수지로부터 선택되는 1종의 수지 또는 2종 이상을 혼합한 수지를 표면에 피복한 유리 기판; 동, 니켈, 철, 알루미늄 및 티탄으로부터 선택되는 금속으로 이루어지는 금속박, 금속판 또는 금속 필름; 종이; 유리질 카본(glassy carbon) 기판; 사파이어 기판; 또는 방향족 폴리아미드 수지, 방향족 폴리이미드 수지, 및 폴리에스테르 수지로부터 선택되는 수지의 섬유로 이루어진 부직포인, 제조 방법.

**청구항 11**

피가공물 표면에 다층 그래핀을 코팅하기 위한 공구로서,

상기 피가공물 표면과 접촉시키는 공구 표면을 가지고, 상기 공구 표면에 다층 그래핀 집합체를 유지하여 이루어지는 것이고,

상기 다층 그래핀 집합체는, 다층 그래핀이 서로 적층되지 않고 3차원적인 공간에서 기상 성장하여 다수 집합한 것이며, 또한 내측으로부터 외측으로 연장된 다층 그래핀이 집합하여 이루어지는 등방성의 다층 그래핀괴(塊)이고,

상기 다층 그래핀 집합체를 구성하는 다층 그래핀은, 직경이 0.1~500μm이고, 두께가 0.34~100 nm인, 그래핀 코팅용 공구.

**청구항 12**

다층 그래핀 피복층의 두껍고 얇음(thick and thin)에 따른 패턴을 가지는 다층 그래핀 피복 기판의 제조 방법으로서,

상기 패턴에 일치하는 표면의 요철을 구비한 전사형(轉寫型)을 준비하고, 상기 전사형의 표면에 기판의 배면을 중첩시키고, 상기 기판의 표면에 다층 그래핀 집합체로부터 상기 다층 그래핀 집합체를 구성하는 다층 그래핀을 마찰하는 것을 포함하고,

상기 다층 그래핀 집합체는, 다층 그래핀이 서로 적층되지 않고 3차원적인 공간에서 기상 성장하여 다수 집합한 것이며, 또한 내측으로부터 외측으로 연장된 다층 그래핀이 집합하여 이루어지는 등방성의 다층 그래핀괴(塊)이고,

상기 다층 그래핀 집합체를 구성하는 다층 그래핀은, 직경이 0.1~500μm이고, 두께가 0.34~100 nm인, 제조 방법.

**청구항 13**

다층 그래핀 피복 기관의 제조 방법으로서,

다층 그래핀 집합체로부터, 상기 다층 그래핀 집합체를 구성하는 다층 그래핀을 기관 표면에 적층시킨 후, 상기 기관 표면을 프레스 가공하는 것을 포함하고,

상기 다층 그래핀 집합체는, 다층 그래핀이 서로 적층되지 않고 3차원적인 공간에서 기상 성장하여 다수 집합한 것이며, 또한 내측으로부터 외측으로 연장된 다층 그래핀이 집합하여 이루어지는 등방성의 다층 그래핀괴(塊)이고,

상기 다층 그래핀 집합체를 구성하는 다층 그래핀은, 직경이 0.1~500 $\mu\text{m}$ 이고, 두께가 0.34~100 nm인, 제조 방법.

**청구항 14**

제13항에 있어서,

상기 적층은, 상기 다층 그래핀 집합체로부터 조제된 다층 그래핀 분산액, 다층 그래핀 분쇄액 또는 잔사(殘渣) 그래핀 분산액으로 기관 표면을 스프레이 코팅함으로써 실시되는 것인, 제조 방법.

**청구항 15**

다층 그래핀 피복 기관의 제조 방법으로서,

다층 그래핀 집합체로부터, 상기 다층 그래핀 집합체를 구성하는 다층 그래핀을 기관 표면에 적층시키는 것을 포함하되,

상기 적층은, 상기 다층 그래핀 집합체로부터 조제된 다층 그래핀 분산액, 다층 그래핀 분쇄액 또는 잔사 그래핀 분산액으로 상기 기관 표면을 1유체 방식 스프레이 코팅함으로써 실시되는 것이고,

상기 다층 그래핀 집합체는, 다층 그래핀이 서로 적층되지 않고 3차원적인 공간에서 기상 성장하여 다수 집합한 것이며, 또한 내측으로부터 외측으로 연장된 다층 그래핀이 집합하여 이루어지는 등방성의 다층 그래핀괴(塊)이고,

상기 다층 그래핀 집합체를 구성하는 다층 그래핀은, 직경이 0.1~500 $\mu\text{m}$ 이고, 두께가 0.34~100 nm인, 제조 방법.

**청구항 16**

제13항에 있어서,

상기 기관은, 폴리에스테르 수지, 아크릴 수지, 폴리스티렌 수지, 폴리카보네이트 수지, 폴리프로필렌 수지, 폴리에틸렌 수지, 폴리염화 비닐 수지 및 폴리테트라플루오로에틸렌 수지로부터 선택되는 수지로 이루어지는 수지 필름; 폴리에스테르 수지, 아크릴 수지, 폴리스티렌 수지, 폴리카보네이트 수지, 폴리프로필렌 수지, 폴리에틸렌 수지, 폴리염화 비닐 수지 및 폴리테트라플루오로에틸렌 수지로부터 선택되는 1종의 수지 또는 2종 이상을 혼합한 수지를 표면에 피복한 유리 기관; 동, 니켈, 철, 알루미늄 및 티탄으로부터 선택되는 금속으로 이루어지는 금속박, 금속판 또는 금속 필름; 종이; 유리질 카본 기관; 사파이어 기관; 또는 방향족 폴리아미드 수지, 방향족 폴리아미드 수지, 및 폴리에스테르 수지로부터 선택되는 수지의 섬유로 이루어진 부직포인, 제조 방법.

**청구항 17**

제13항 또는 제16항에 있어서,

적층은,

딤 코트, 스펀 코트, 다이 코트, 스프레이 코트, 잉크젯 인쇄, 디스펜서에 의한 인쇄, 플렉소 인쇄(볼록판 인쇄), 오프셋 인쇄(평판 인쇄), 그라비아 인쇄(오목판 인쇄), 스크린 인쇄, 전자 사진, 열전사, 레이저 전사, 슬릿 코트, 바 코트, 블레이드 코트, 수지와 첨가제와 조합한 용융 압출 성형법, 인플레이션법, T 다이법, 플랫 다이법, 용액 캐스팅법, 캘린더법, 연신법, 다층 가공법, 공압출법, 인플레이션법에 따른 공압출, 멀티 매니폴드법(multi-manifold method), 라미네이트법, 압출 라미네이트법, 접착제를 사용한 라미네이트법, 웨트 라미네

이트법, 드라이 라미네이트법, 핫멜트 라미네이트법, 히트실링법, 외부 가열법, 내부 발열법, 이온 도금, 이온 플레이팅, 및 스퍼터링으로 이루어지는 군에서 선택되는 코팅법에 의해 실시되는, 제조 방법.

**청구항 18**

제13항 또는 제16항에 있어서,

프레스 가공은, 냉간 압연법, 열간 압연법, 롤 프레스법, 핫 프레스법, 및 핫 롤 프레스법으로 이루어지는 군에서 선택되는 방법에 의해 실시되는, 제조 방법.

**청구항 19**

제13항에 있어서,

프레스 가공은, 기관에 대해 가열하에서 롤 프레스 및 핫 프레스 중 하나 이상을 행하는 것을 포함하며,

롤 프레스에 있어서의 가열 온도는, 70℃~300℃이고,

롤 프레스의 프레스 하중은, 1~100000 N이며,

롤 프레스의 피드 속도는, 0.1~10 cm/sec이고,

핫 프레스에 있어서의 가열 온도는 70℃~300℃이며,

핫 프레스의 프레스 하중은 1~5000000 N이고,

핫 프레스의 프레스 시간은 10초~10분인, 제조 방법.

**청구항 20**

제13항에 있어서,

기관이  $\pi$  전자 결합을 가지는 수지 필름 또는  $\pi$  전자 결합을 가지는 수지의 섬유로 이루어지는 부직포인, 제조 방법.

**명세서**

**기술분야**

[0001]

본 발명은, 투명 도전막 또는 도전막으로서, 액정 디스플레이, 플라즈마 디스플레이 등의 패널용 전극, 노트북 컴퓨터, 휴대 전화기, 터치 패널 등의 표시 소자용 전극, 또는 리튬 이온 전지, 리튬 이온 커패시터, 연료 전지, 박막 태양 전지, 그 외 1차 전지, 2차 전지 등의 전극 및 전극 기재(基材), 각종 디바이스의 내부에서 발생하는 열을 효율적으로 방열하는 시트 등에 이용 가능한 다층 그래핀 피복 기관 및 그 신규한 제조 방법에 관한 것이다.

**배경기술**

[0002]

투명 도전막(투명 전극)은, 종래, ITO(산화 인듐 주석)를, 스퍼터링, 진공 증착 등에 의해, 유리 기관이나 PET(폴리에틸렌테레프탈레이트) 수지 필름 등의 상에, 피복한 것이 이용되고 있다. 그러나, ITO를 구성하는 인듐은 희토류 원소이며, 그 조달이 불안한 점, 또한 제조 현장에서의 ITO의 분진이 건강에 피해를 줄 우려가 있으므로, 그 대체 재료의 연구 개발이 활발하게 행해지고 있다. 그래핀은 그 유력한 후보로서 기대되고 있지만, 공업적으로 안정적으로 제조할 수 없으므로, 실용화되지 못하고 있다.

[0003]

리튬 이온 전지, 커패시터, 리튬 이온 커패시터, 연료 전지 등에서는 흑연, 카본 블랙 등의 미세 분말을 불화 폴리비닐리덴, 용매와 함께 혼합하고, 슬러리화하고 동박(銅箔) 등의 집전체에 도포하고, 건조시킨 필름형 전극이 실용화되어 있다. 예를 들면, 리튬 이온 전지의 음극에는 인조 흑연, 천연 흑연을 주재료로 하고 동박을 사용한 필름형 전극이 실용화되어 있다. 이와 같은 리튬 이온 전지는 전기 자동차용 구동용 전지로서 실제로 사용되며, 그 에너지 효율의 개선, 1회 충전당 항속 거리의 장거리화가 필요해지고 있어 연구 개발이 활발하게 행해지고 있다.

[0004]

흑연은 리튬 이온의 인터칼레이션(intercalation) 반응에 의해 충전 및 방전을 생기게 하는 활물질이지만, 분체(粉體)이므로 단독으로 시트화하는 것은 곤란하다. 그러므로, 불화 폴리비닐리덴 등의 바인더와 함께 동박 등

에 접착시킴으로써 시트형으로 성형되어 있다. 흑연 단독으로 시트화된 흑연 시트 재료도 존재하지만 그 기계적 강도는 휨 방향, 인장 방향에 있어서 극히 약하기 때문에, 압축 강도가 중요한 내열성 패키징 등에 사용되는데 그치고 있다.

[0005] 다층 그래핀은 흑연과 마찬가지로 리튬 이온의 인터칼레이션을 일으키므로 리튬 이온 전지의 음극 재료, 리튬 이온 커패시터 전극으로서 유망하다. 예를 들면, 그래핀을 동박에 직접 성막할 수 있으면 바인더 성분에서 문제가 되는 전기 저항을 저감시킬 수 있을 뿐만 아니라, 전극층의 박형화가 가능해져 충방전 용량을 높일 수 있다. 또한, 그래핀을 수지 필름 등에 직접적으로 성막 또는 상기 수지 필름 등과 복합화할 수 있으면, 동박을 사용하지 않고도 전지를 구성하는 것이 가능하게 된다. 전기 자동차용 리튬 이온 전지에서는 경량화가 필요하지만, 동의 비중은 대체로 9 g/cm<sup>3</sup>로 무겁다. 이에 비해 그래핀을 성막 또는 복합화한 PET 수지 등을 제조할 수 있으면, 비중은 2 g/cm<sup>3</sup> 미만이기 때문에 대폭적인 경량화가 가능하게 된다.

[0006] 그래핀을 기관 상에 제조하는 기술로서는, CVD법, SiC 열분해법, 산화 그래핀 환원법 등이 있지만, 각각 과제를 안고 있으며, 보다 간편하면서 안정적으로 제조할 수 있는 방법이 요구되고 있다.

[0007] 예를 들면, CVD법은, 동이나 니켈 등의 금속박의 한쪽 면에, 화학적 기상 성장(CVD)에 의해, 그래핀으로 이루어지는 막을 형성한 다음, 상기 막에 수지 필름을 부착한 후, 금속박을 에칭에 의해 제거하고, 상기 제거한 면으로부터, 그래핀으로 이루어지는 막을, PET 수지 등의 최종적인 기관 상에 전사(轉寫)한다(비특허 문헌 1~4). 그러나, 이러한 방법에서는, 금속박의 촉매 작용에 의해 그래핀층과 견고하게 결합한 복합 재료로서 생성하기 위해, 일단 금속박 상에 형성된 막을 기관에 전사하기 위해서는, 금속박을 모두 산으로 제거할 필요가 있어, 제조 프로세스가 번잡하게 되고, 또한 전사하는 과정에 있어서, 상기 막에 결합이 포함될 가능성이 있는 등의 문제가 있다.

[0008] 또한, SiC 열분해법은, SiC 기관을 1300℃ 전후로 가열하여, 표면의 Si를 제거하고, 남은 C를 자율적으로 그래핀에 재조합하는 방법이지만(비특허 문헌 5), 사용하는 SiC 기관이 고가인 점과, SiC 기관으로부터의 전사가 곤란한 점 등의 문제점이 있다.

[0009] 또한, 산화 그래핀 환원법은, 그래파이트 분말을 산화시키고, 용액에 용해시킨 것을 기관에 도포하여 환원하는 것이지만(비특허 문헌 6 및 7), 환원과 같은 프로세스가 필요하고, 완전하게는 환원하기가 곤란하기 때문에 충분한 전기 전도성이나 투명성을 확보하는 것이 어려운 점과 같은 과제가 있다.

### 선행기술문헌

#### 비특허문헌

- [0010] (비특허문헌 0001) Q.Yu et al., Appl. Phys. Lett. 93(2008)113103  
 (비특허문헌 0002) X.Li et al., Science 324(2009)1312  
 (비특허문헌 0003) X.Li et al., Nano Letters 9(2009)4268-4272  
 (비특허문헌 0004) S.Bae et al., Nature Nanotech, 5(2010)574  
 (비특허문헌 0005) C.Berger et al., J. Phys. Chem. B 108(2004)19912  
 (비특허문헌 0006) S.Horiuchi et al., JJAP 42(2003)L1073  
 (비특허문헌 0007) M.Hirata et al., Carbon 42(2004)2929

### 발명의 내용

#### 해결하려는 과제

[0011] 전술한 배경 하에서, 본 발명은, 그래핀으로 이루어지는 투명 도전막 및 도전막을, 보다 간편하게, 또한 안정적으로 제공할 수 있는 방법을 제공하고자 하는 것이다.

[0012] 또한, 본 발명은, 다층 그래핀 집합체로부터, 이것을 구성하는 다층 그래핀을 기관 표면에 적층시킨, 다층 그래

핀 피복 기판을 제공하는 것이다.

**과제의 해결 수단**

- [0013] 본 발명자는, 연구를 거듭한 결과, 다층 그래핀이 다수 집합하여 형성된 다층 그래핀 집합체를 사용하면, 상기 집합체를 구성하는 다층 그래핀을, 기판 표면에 직접 적층시킴으로써, 투명 도전막 및 도전막으로서 유용한 다층 그래핀 피복 기판을 간편하게, 또한 안정적으로 제조할 수 있는 것을 발견하고, 검토를 더욱 거듭하여, 본 발명을 완성시켰다.
- [0014] 즉, 본 발명은,
- [0015] [1] 다층 그래핀 피복 기판의 제조 방법으로서, 다층 그래핀 집합체로부터, 이것을 구성하는 다층 그래핀을 기판 표면에 적층시키는 것을 포함하여 이루어지는, 제조 방법,
- [0016] [2] 다층 그래핀 집합체가, 내측으로부터 외측으로 연장된 다층 그래핀이 집합하여 이루어지는 다층 그래핀피(塊)인, 상기 [1]의 제조 방법,
- [0017] [3] 다층 그래핀 집합체를 구성하는 다층 그래핀이, 0.34~10 nm의 두께를 가지는 것인, 상기 [1] 또는 [2]의 제조 방법,
- [0018] [4] 적층이, 다층 그래핀 집합체를 기판 표면에 마찰함으로써 실시되는 것인, 상기 [1]~[3] 중 어느 하나의 제조 방법,
- [0019] [5] 적층이, 다층 그래핀 집합체로부터 조제된 다층 그래핀 분산액에 기판 표면을 접촉시킨 후, 기판 표면으로부터 용매를 제거함으로써 실시되는 것인, 상기 [1]~[3] 중 어느 하나의 제조 방법,
- [0020] [6] 적층이, 다층 그래핀 집합체로부터 조제된 다층 그래핀 분산액으로 기판 표면을 딥 코팅함으로써 실시되는 것인, 상기 [1]~[3] 중 어느 하나의 제조 방법,
- [0021] [7] 적층이, 다층 그래핀 집합체로부터 조제된 다층 그래핀 분산액으로 기판 표면을 스프레이 코팅함으로써 실시되는 것인, 상기 [1]~[3] 중 어느 하나의 제조 방법,
- [0022] [8] 용매가, 1,2디클로로에탄, 벤젠, 염화 티오닐, 염화 아세틸, 탄산 테트라클로로에틸렌, 탄산 디클로로에틸렌, 불화 벤조일, 염화 벤조일, 니트로메탄, 니트로벤젠, 무수 아세트산, 옥시염화 인, 벤조니트릴, 옥시염화 셀렌, 아세트니트릴, 테트라메틸술폰, 디옥산, 탄산-1,2-프로판디올, 시안화 벤질, 아황산 에틸렌, 이소부티로 니트릴, 프로피오니트릴, 디메틸카보네이트, 프로필렌카보네이트, 에틸메틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 에틸렌카보네이트, 페닐아인산 이불화물, 아세트산 메틸, n-부티로니트릴, 아세톤, 아세트산에틸, 물, 페닐인산 이염화물, 디에틸에테르, 테트라하이드로퓨란, 디페닐인산 염화물, 인산 트리메틸, 인산 트리부틸, 디메틸포름아미드, N-메틸피롤리딘, n-디메틸아세트아미드, 디메틸술폰, N-디에틸포름아미드, N-디에틸아세트아미드, 피리딘, 헥사메틸인산 아미드, 헥산, 사염화탄소, 디글라임, 트리클로로메탄, 2-프로판올, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 에틸렌글리콜, 메틸에틸케톤, 2-메톡시에탄올, 디메틸아세트아미드, 톨루엔 및 폴리벤즈이미다졸로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종의 용매 또는 2개 이상의 혼합 용매; 또는 분산제를 첨가한 상기 용매 또는 상기 혼합 용매인, 상기 [5]~[7] 중 어느 하나의 제조 방법,
- [0023] [9] 딥 코팅에 있어서, 다층 그래핀 분산액의 온도가 40℃ 이상이며, 다층 그래핀 분산액에 침지시킨 기판을 상기 액으로부터 끌어올릴(lift-up) 때의 인상 속도가 1~1000 μm/초인, 상기 [6] 또는 [8]의 제조 방법,
- [0024] [10] 다층 그래핀 피복 기판에 있어서의, 다층 그래핀이 피복된 층의 두께가, 0.5~10000 nm인, 상기 [1]~[9] 중 어느 하나의 제조 방법,
- [0025] [11] 기판이, 폴리에스테르 수지, 아크릴 수지, 폴리스티렌 수지, 폴리카보네이트 수지, 폴리프로필렌 수지, 폴리에틸렌 수지, 폴리염화비닐 수지 및 폴리테트라플루오로에틸렌 수지로부터 선택되는 수지로 이루어지는 수지 필름; 폴리에스테르 수지, 아크릴 수지, 폴리스티렌 수지, 폴리카보네이트 수지, 폴리프로필렌 수지, 폴리에틸렌 수지, 폴리염화 비닐 수지 및 폴리테트라플루오로에틸렌 수지로부터 선택되는 하나의 수지 또는 2개 이상을 혼합한 수지를 표면에 피복한 유리 기판; 동, 니켈, 철, 알루미늄 및 티탄으로부터 선택되는 금속으로 이루어지는 금속막, 금속판 또는 금속 필름; 종이; 유리질 카본(glassy carbon) 기판; 또는 사파이어 기판인, 상기 [1]~[10] 중 어느 하나의 제조 방법,
- [0026] [12] 피가공물 표면에 다층 그래핀을 코팅하기 위한 공구로서, 피가공물 표면과 접촉시키는 공구 표면을

가지고, 상기 공구 표면에 다층 그래핀 집합체를 유지하여 이루어지는, 그래핀 코팅용 공구,

- [0027] [13] 다층 그래핀 피복 기관의 제조 방법으로서, 상기 다층 그래핀 피복 기관이 다층 그래핀의 피복층의 두께에 따른 패턴을 가지는 것이며,
- [0028] 상기 패턴에 일치하는 표면의 요철을 구비한 전사형(轉寫型)을 준비하고, 상기 전사형의 표면에 기관의 배면을 중첩시키고, 상기 기관의 표면에 다층 그래핀 집합체로부터 이것을 구성하는 다층 그래핀을 마찰하는 것을 포함하여 이루어지는, 제조 방법,
- [0029] [14] 다층 그래핀 피복 기관의 제조 방법으로서, 다층 그래핀 집합체로부터, 이것을 구성하는 다층 그래핀을 기관 표면에 적층시킨 후, 상기 기관 표면을 프레스 가공하는 것을 포함하여 이루어지는 제조 방법,
- [0030] [15] 적층이, 다층 그래핀 집합체로부터 조제된 다층 그래핀 분산액, 다층 그래핀 분쇄액 또는 잔사(殘渣) 그래핀 분산액으로 기관 표면을 스프레이 코팅함으로써 실시되는 것인, 상기 [14]에 기재된 제조 방법,
- [0031] [16] 다층 그래핀 피복 기관의 제조 방법으로서, 다층 그래핀 집합체로부터, 이것을 구성하는 다층 그래핀을 기관 표면에 적층시키는 것을 포함하여 이루어지고,
- [0032] 상기 적층이, 다층 그래핀 집합체로부터 조제된 다층 그래핀 분산액, 다층 그래핀 분쇄액 또는 잔사 그래핀 분산액으로 기관 표면을 1유체 방식 스프레이 코팅함으로써 실시되는 것인 제조 방법,
- [0033] [17] 다층 그래핀 집합체로부터, 이것을 구성하는 다층 그래핀을 기관 표면에 적층시킴으로써 제조되는, 다층 그래핀 피복 기관
- [0034] 에 관한 것이다.

**발명의 효과**

- [0035] 본 발명의 제조 방법에 의하면, 원료로서 다층 그래핀 집합체를 사용함으로써, 기관 표면에, 다층 그래핀을, 간단한 방법에 의해 직접 적층시키는 것이 가능하므로, 종래의 방법에 비해, 간편하게, 또한 안정적으로, 투명 도전막, 도전막 및 방열 시트로서 유용한 다층 그래핀 피복 기관을 얻을 수 있다. 따라서, 본 발명의 제조 방법은, 효율적으로, 또한 염가의 투명 도전막, 도전막 및 방열 시트의 제공을 가능하게 한다.

**도면의 간단한 설명**

- [0036] 도 1은 흑연 도가니의 구조를 나타낸 단면도이다.
- 도 2는 흑연 도가니의 구조를 나타낸 단면도이며, 가스 원료가 충전된 상태를 나타낸다.
- 도 3은 흑연 도가니의 구조를 나타낸 단면도이며, 가스 원료를 넣어 상기 도가니를 밀폐한 상태를 나타낸다.
- 도 4는 흑연 도가니의 구조를 나타낸 단면도이며, 가스 원료(3)의 바닥부와 상부 모두를 스페이서로 덮어, 상기 도가니를 밀폐한 상태를 나타낸다.
- 도 5는 흑연 도가니의 구조를 나타낸 단면도이며, 가스 원료(3)의 측면부 모두를 슬리브로 덮어, 상기 도가니를 밀폐한 상태를 나타낸다.
- 도 6은 흑연 도가니의 구조를 나타낸 단면도이며, 가스 원료(3)의 바닥부와 상부 및 측면부 모두를 슬리브와 스페이서로 덮어, 상기 도가니를 밀폐한 상태를 나타낸다.
- 도 7은 가스 원료의 표면에 그래핀이 생성되는 메커니즘을 설명한 개념도(단면도)이다.
- 도 8은 흑연의 결정 구조에 있어서의, 탄소 육각망면의 결정 방위를 나타낸다.
- 도 9는 그래핀이, 가스 원료의 표면으로부터 바깥쪽(대략 방사상(放射狀))으로, 흑연 결정의 a축 방향으로 성장하는 메커니즘을 설명하는 개념도이다.
- 도 10은 분립상(粉粒狀)의 다양한 형상의 가스 원료 주위에, 그래핀이 생성되는 것을 나타내는 개념도(단면도)이다.
- 도 11은 종래의 흑연 재료가 이방적으로 생성되고, 성장하는 메커니즘을 나타내는 개념도이다.
- 도 12는 그래핀이, 가스 원료의 표면으로부터 등방적으로 성장하는 메커니즘을 나타내는 개념도이다.

- 도 13은 구상태(球狀態)의 가소 원료의 외표면 및 내부에 그래핀이 생성되는 메커니즘을 나타내는 개념도(단면도)이다.
- 도 14는 구상태의 가소 원료의 외표면에 그래핀이 생성되고 벌크(bulk)상의 그래핀피가 생성되는 메커니즘을 나타내는 개념도(단면도)이다.
- 도 15는 실시예 1에서 사용한 다층 그래핀피의 표면의 주사형 전자 현미경(SEM) 사진이다.
- 도 16은 실시예 1에서 제조한 투명 도전막 표면의 광학 현미경 사진이다.
- 도 17은 실시예 1에서 제조한 투명 도전막 표면의 SEM 사진이다.
- 도 18은 도 17의 확대 도면이다.
- 도 19는 실시예 2-4에서 얻어진 다층 그래핀 피복 기관의 표면의 SEM 사진이다.
- 도 20은 실시예 3의, PET 수지의 표면에 형성된 다층 그래핀으로 이루어지는 피복층의 표면의 SEM 사진이다.
- 도 21은 실시예 3의, 아크릴 수지의 표면에 형성된 다층 그래핀으로 이루어지는 피복층 표면의 SEM 사진이다.
- 도 22는 실시예 4의, 동판의 표면에 형성된 다층 그래핀으로 이루어지는 피복층 표면의 SEM 사진이다.
- 도 23은 실시예 7에 있어서의, 다층 그래핀의, 표면의 일부를 찍은 투과형 전자 현미경(TEM) 사진이다.
- 도 24는 도 23의 다층 그래핀의 확대 도면으로서, 그 단부의 격자상을 나타낸 것이다.
- 도 25는 제조예 3-1의 생성물의, 표면의 전자 현미경상을 나타낸 도면 대응 사진이다.
- 도 26은 도 25의 고배율상을 나타낸 도면이다.
- 도 27은 제조예 3-1의 생성물의, 파면(破面)의 SEM 사진이다.
- 도 28은 제조예 3-5의 생성물의, 파면의 SEM 사진이다.
- 도 29는 제조예 3-6의 생성물의, 파면의 SEM 사진이다.
- 도 30은 제조예 3-1의 라만 분광 스펙트럼의 측정 결과이다.
- 도 31은 제조예 3-5의 라만 분광 스펙트럼의 측정 결과이다.
- 도 32는 제조예 4의 생성물의, 표면의 SEM 사진이다.
- 도 33은 도 32의 고배율상을 나타낸 도면이다. 사진 중의 바는 2 $\mu$ m이다.
- 도 34는 제조예 5의 생성물의, 표면의 SEM 사진이다. 사진 중의 바는 20 $\mu$ m이다.
- 도 35는 제조예 7에서 사용한 흑연 도가니, 유리질 카본제 스페이서의 구조 및 시료 충전 상태를 나타낸 모식도이다.
- 도 36은 제조예 7에서, 유리질 카본제 스페이서의 표면에 생성되고, 기상 성장 흑연(다층 그래핀)으로 이루어지는 막상(膜狀) 생성물의 생성 상황을 나타내는 외관 사진이다.
- 도 37은 제조예 7에서 생성된 막상 생성물의 단부의 SEM 사진이다.
- 도 38은 도 37에서 평탄하게 보이는 부분을 확대한 SEM 사진이다.
- 도 39는 도 38의 확대 도면이다.
- 도 40은 도 37에서 움기된 것처럼 보이는 부분을 확대한 SEM 사진이다.
- 도 41은 도 40의 확대 도면이다.
- 도 42는 제조예 8에서 시료의 표면 부분에 생성된 것의 SEM 사진이다.
- 도 43은 도 42의 확대 도면이다.
- 도 44는 도 43의 확대 도면이다.
- 도 45는 제조예 9의 생성물의 SEM 사진이다.

- 도 46은 도 45의 확대 도면이다.
- 도 47은 제조예 10의 생성물의 SEM 사진이다.
- 도 48은 도 47의 확대 도면이다.
- 도 49는 제조예 11에서 생성된, 다층 그래핀피의 SEM 사진이다.
- 도 50은 도 49의 확대 도면이다.
- 도 51은 본 발명의 다층 그래핀피의, 다층 그래핀을, 부분적으로 벽개(劈開)시킨 다층 그래핀피(제조예 12)이다.
- 도 52는 도 51의 확대 도면이다.
- 도 53은 다층 그래핀 집합체를 유지한 그래핀 코팅용 공구의 모식도이다.
- 도 54는 실시예 9에서 사용한 그래핀 코팅용 공구의 외관을 나타낸 도면 대응 사진이다.
- 도 55는 실시예 10에서 사용한 전사형이다.
- 도 56은 실시예 10에서 얻어진, 다층 그래핀의 피복층의 두께에 따른 패턴을 가지는 다층 그래핀 피복 기판이다.
- 도 57은 실시예 11에서 얻어진, 카피지에 피복된 다층 그래핀 표면의 SEM 사진이다.
- 도 58은 도 57의 확대 도면이다.
- 도 59는 실시예 11에서 얻어진, 폴리에스테르 부직포에 코팅된 다층 그래핀 표면의 SEM 사진이다.
- 도 60은 실시예 12의 다층 그래핀 피복 기판의 외관 사진이다.
- 도 61은 실시예 14의 다층 그래핀 피복 기판의 표면의 SEM 사진이다.
- 도 62는 실시예 15에 있어서 액적을 적하한, PET 필름 표면의 FE-SEM 사진이다.
- 도 63은 실시예 15에 있어서 액적을 적하한, 동판 표면의 FE-SEM 사진이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0037]

본 발명에 있어서, 다층 그래핀 집합체는, 다층 그래핀이 서로 적층되지 않고 다수 집합한 것으로서, 그 형상, 형태, 크기 등에는 구애받지 않는다. 구체적으로는, (A) 내측으로부터 외측으로 연장된 다층 그래핀이 집합하여 이루어지는 다층 그래핀피(본 집합체는, 등방성 흑연 입자의 형태를 가지며, 또한 이들로 이루어지는 벌크상 흑연 구조체의 형태를 가질 수도 있다. 상기 흑연 입자의 크기는, 약 1~약 1000 $\mu\text{m}$ , 상기 흑연 입자를 구성하는 다층 그래핀의 크기는, 직경 또는 폭이 약 0.1~약 500 $\mu\text{m}$ , 두께가 약 0.34~약 100 nm, 바람직하게는 약 0.34~약 10 nm, 보다 바람직하게는 약 0.34~약 3.5 nm이다. 이하에서, 본 집합체를, 간단히, 「다층 그래핀피」라고도 함); (B) 막상의 형태를 이룬 다층 그래핀 집합체로서, 각 다층 그래핀이 평판 또는 구면에 대하여 대략 수직으로 그 흑연 결정의 a축 방향을 성장시킨 상태에 있으며, 이와 같은 다층 그래핀이, 평판 표면 또는 구면을 덮어 전체적으로 막상이 된 것(본 집합체를 구성하는 다층 그래핀의 크기는, 직경 또는 폭이 약 1~약 500 $\mu\text{m}$ , 두께는 약 0.34~약 100 nm, 바람직하게는 약 0.34~약 10 nm, 보다 바람직하게는 약 0.34~약 3.5 nm이다. 이하, 본 집합체를, 간단히, 「막상 다층 그래핀 집합체」라고도 함); (C) 섬유상 다층 그래핀 집합체로서, 다층 그래핀이 상기 섬유의 중심으로부터 외측으로 그 흑연 결정의 a축 방향으로 성장한 상태에 있으며, 이와 같은 다층 그래핀이, 다수 연속되어 전체적으로 섬유상 집합체를 구성하고 있는 것(본 집합체의 크기는, 직경 1~500  $\mu\text{m}$ , 길이 0.01~30 mm의 섬유상이며, 본 집합체를 구성하는 다층 그래핀의 크기는, 직경 0.1~500  $\mu\text{m}$ , 두께 1~100 nm이다. 이하, 본 집합체를, 간단히, 「섬유상 다층 그래핀 집합체」라고도 함); (D) 상기 (A)를 구성하는 다층 그래핀을 부분적으로 벽개시킨 다층 그래핀피(다층 그래핀의 두께는, 약 0.34~약 9 nm이다. 이하, 본 집합체를, 단지, 「벽개된 다층 그래핀피」라고도 함) 등을 예로 들 수 있다.

[0038]

다층 그래핀 집합체를 구성하는 「다층 그래핀」은, 단층 그래핀도 포함할 수 있다. 또한, 상기 「다층 그래핀」은, 전술한 바와 같은 크기, 두께를 가지는 것이며, 보다 상세하게는, 「다층 그래핀피」이다. 또한, 「다층 그래핀」의 다른 바람직한 예로서는, 수층 그래핀(Few-Layer Graphene : 두께 약 0.34nm~약 3.1nm인, 10층 정도까지의 다층 그래핀)을 들 수 있다.

- [0039] 이러한 다층 그래핀 집합체 중, 상기 (A)의 다층 그래핀피의 제조 방법으로서, 잔류 수소를 포함하도록 가소한 유기 화합물의 분립체(粉粒體)를 준비하고, 이것을 내열성 재료로 구성된 밀폐 용기에 넣고, 상기 용기마다 가압된 가스 분위기를 사용한 열간 정수압 가압하는 것을 포함하여 이루어지고, 열간 정수압 가압 처리에 있어서의 최고 도달 온도가 900℃ 이상 2000℃ 미만인 제조 방법을 예로 들 수 있다. 이하에서, 상기 제조 방법에 대하여 설명한다.
- [0040] 내열성 재료로 구성된 밀폐 용기(예를 들면, 흑연제 도가니)는, HIP 처리 중에 가스 원료로부터 발생하는 수소, 탄화수소, 일산화탄소, 물 등의 가스에 의한 CVD 반응이 일어나도록 하기 위한 반응 용기의 역할을 담당한다. 가스압에 의한 등방적인 고압을 유지하면서, 내부에서 생성되는 반응 가스를 외부로 확산시키지 않고 화학 반응이 일어나도록 할 필요가 있으므로, 적절한 재질 및 밀폐 구조로 할 필요가 있다. 재질이 지나치게 치밀하면, 용기(예를 들면, 도가니) 내외의 압력차가 생겨 용기(예를 들면, 도가니)는 폭발적으로 파괴된다. 한편, 재질이 지나치게 다공질이면 내부에서 발생한 반응 가스가 용기(예를 들면, 도가니)의 외부로 확산되므로 화학 반응의 효율이 저하된다.
- [0041] 또한, HIP 처리 후의 제품을 외부로 인출할 필요가 있는 점, HIP 처리 전의 원료의 삼입 생산성의 관점에서, 가능한 한 간단하고 용이하게 용기(예를 들면, 도가니)를 밀폐할 필요가 있는 점, HIP 처리 시에는 약 900℃ 이상의 고온에 노출되는 점, 가스 원료로부터의 반응 가스 생성에 의한 내부 압력에 견딜 수 있는 강도를 고온에서 유지할 필요가 있는 점 등을 감안하여, 적절한 재질과 구조로 용기(예를 들면, 도가니)를 구성할 필요가 있다.
- [0042] 용기를 구성하는 내열성 재료로서는, 흑연 외에, 알루미늄, 마그네시아, 지르코니아 등의 세라믹, 철, 니켈, 지르코늄, 백금 등의 금속 등을 예로 들 수 있다. 용기(예를 들면, 도가니)의 재질로서는 흑연 재료가 매우 적합하다. 구체적으로는 압출 성형, CIP 성형, 몰딩 성형, 진동 성형, 래밍(ramming) 성형 등에 의한 인조 흑연 재료, 주로 열경화성 수지 성형에 의한 유리질 탄소를 포함하는 경질 탄소 재료, 탄소 섬유 강화 탄소 재료 및 이들의 복합 재료에 의해 구성할 수 있다. 흑연 재료의 기공율은, 용기(예를 들면, 도가니)의 내부에서 화학 반응을 효율적으로 일어나도록 하기 위해서 중요하며, 개기공율(외관 기공율)이 약 20% 미만인 것을 바람직하게 사용할 수 있다. 개기공율이 약 20% 이상인 재질에서는 반응 가스가 용기(예를 들면, 도가니)의 외부로 확산되므로 흑연이 생성되는데 필요한 농도를 유지할 수 없다. 다만, 용기(예를 들면, 도가니)의 체적과, 이것을 수납하는, HIP 처리하는 챔버의 용적 사이에 그다지 차이가 없는 경우에는, 비록 용기(예를 들면, 도가니)의 개기공율이 약 20% 이상이라도, 용기(예를 들면, 도가니)의 외부로 확산되는 반응 가스의 양이 그다지 많지는 않으므로, 효율성에 큰 영향은 미치지 않는다.
- [0043] 본 발명에 사용되는 용기 중, 흑연 도가니로서, 예를 들면, 가스 원료의 도가니 내부로의 충전, HIP 처리 후의 생성물의 인출을 효율적으로 행하기 위하여, 나사식 흑연 도가니를 사용할 수 있다(도 1~도 3). 도가니 본체(2)의 상부의 내벽(2a), 도가니 덮개부(1)의 외주부(1a)에는 소정의 탭 가공에 의해 나사부가 형성되어 있고, 가스 원료(3)를 충전한 후에 도가니 덮개부(1)를 나사부가 맞물리도록 선회시켜, 조여서 밀폐한다.
- [0044] 가스 원료의 밀폐도를 높이기 위해 개기공율이 낮은 경질의 탄소 재료로 구성된 스페이서(4)를 사용하여, 이것을, 가스 원료(3)의 바닥부 및 상부 전체(또는 일부)를 덮은 상태에서 열간 정수압 가압 처리함으로써, 가스 원료(3)로부터 발생하는 반응 가스의 도가니 상부, 바닥부로부터의 산일(散逸)을 제어할 수 있다(도 4).
- [0045] 또한, 개기공율이 낮은 경질의 탄소 재료로 구성된 슬리브(5)를 사용하여, 이것을 가스 원료(3)의 측면부 전체(또는 일부)를 덮은 상태에서(도 5), 또는 스페이서(4) 및 슬리브(5)를 동시에 사용하여, 가스 원료 주위의 전체(또는 일부)를 덮은 상태에서(도 6), 열간 정수압 가압 처리함으로써, 반응 효율을 높일 수 있다. 스페이서 및 슬리브를 구성하는 상기 탄소 재료로서는, 유리질 카본, 다이아몬드 유사 카본, 비정질 카본 등을 예로 들 수 있으며, 이들 중 1종을 사용하거나 또는 2종 이상을 동시에 사용할 수도 있다. 상기 탄소 재료의 개기공율은, 통상적으로 약 0.5% 미만이다. 그리고, 스페이서와 슬리브에 대해서는, 비록 개기공율이 0%이고 가스 원료의 주위 전체를 덮었다고 해도, 스페이서와 슬리브의 조인트에는 간극이 생기므로, 가스 원료를 스페이서와 슬리브로 밀폐한 것이 되지는 않는다.
- [0046] 나사식 흑연 도가니에 있어서의, 나사의 종류로서는, 삼각 나사(나사산 단면이 정삼각형에 가까운 형태를 한 나사), 각(角)나사, 사다리꼴 나사 등을 예로 들 수 있지만, 이 중에서 삼각 나사가 바람직하다.
- [0047] 수소가 잔류되는 가스 원료를 사용하여, HIP 처리에 의해 기상 성장 흑연을 생성시키는 프로세스에서는, 사용하는 원료의 종류에 관계없이, 가스 온도, 가스 원료의 잔류 수소량, 가스 원료의 형상, HIP 처리 온도, 압력, 승온 승압 속도 등에 의해, 생성되는 흑연의 결정화도, 진밀도를 제어할 수 있다.

- [0048] 잔류 수소량으로서는, HIP 처리 시에, 본 발명의 목적물을 제조하는 관점에서, CVD 반응에 필요한 수소, 탄화수소, 일산화탄소, 물 등의 가스가 충분히 발생하는 수소량이면 되며, 통상적으로 약 6500 ppm 이상, 바람직하게는 약 10000 ppm 이상이다. 수소가 잔류하는 가스 원료는, 유기 화합물의 분립체를 가스함으로써 얻을 수 있다. 이 경우, 통상, 가스 온도에 따라 잔류 수소량이 변화한다. 즉, 가스 온도가 높아짐에 따라 잔류 수소량이 감소한다.
- [0049] 바람직한 가스 온도로서는, 약 1000℃ 이하, 바람직하게는 약 800℃ 이하이다.
- [0050] 이와 같이 하여 얻어진 수소가 잔류되는 가스 원료를, 적절한 조건 하에서, HIP 처리한다. HIP 처리 시의 온도는, 약 900℃ 이상에서 기상 성장 흑연을 얻을 수 있는 한편, 지나치게 고온(예를 들면, 약 2000℃)에서는, 여기(勵起)된 수소에 의한 에칭에 의해 목적물이 손상을 입는다(도 29). 따라서, 본 발명에 있어서, HIP 처리 시의 최고 도달 온도는, 약 900℃ 이상 약 2000℃ 미만일 필요가 있다. 또한, 본 발명의 목적물을 효율적으로 제조하는 관점에서는, HIP 처리 시의 최고 도달 온도는, 약 1100℃~약 1900℃, 바람직하게는 약 1200℃~약 1800℃의 범위이다.
- [0051] HIP 처리 시의 최고 도달 압력으로서 적절한 값은, 가스 원료의 입자 사이즈 등에 따라 다르지만, 통상, 약 1 MPa~약 300 MPa, 바람직하게는 약 10 MPa~약 200 MPa의 범위, 더욱 바람직하게는 약 30 MPa~약 200 MPa의 범위에서, HIP 처리를 실시할 수 있다.
- [0052] HIP 처리에 있어서는, 통상, 가소한 온도 부근까지 온도를 상승시키기 전에, 먼저 압력을 소정의 압력까지 높이고(압력 선행 패턴), 가스 원료가 비산하지 않도록 한 후 온도를 가스 온도 부근까지 상승시키고, 그 후, 필요에 따라 승온·가압하여, 최고 도달 온도 및 최고 도달 압력에 도달하도록 하는 것이, 생산 효율의 관점에서 바람직하다. 상기 소정의 압력으로서, 약 70 MPa를 예로 들 수 있다. 한편, 입자 사이즈가 약 1 $\mu$ m 이하와 같이 작은 경우 등에는, 전술한 압력 선행 패턴을 특별히 필요로 하지 않아, 효율적으로 HIP 처리를 실시할 수 있다.
- [0053] 이와 같이 하여 얻어지는 본 발명에 따른 다층 그래핀피는, 높은 결정화도를 가진다. 본 발명에 있어서, 다층 그래핀피의 진밀도로서는, 1.85 g/cm<sup>3</sup> 이상이 바람직하고, 2.0 이상이 보다 바람직하고, 2.1 이상이 더욱 바람직하고, 2.2 이상이 가장 바람직하다. 다만, 가스 원료의 입자 사이즈가 큰 경우에는, 후술하는 바와 같이, 생성물 중에 있어서의 다층 그래핀피의 생성 비율이 저하되므로, HIP 처리 후의 생성물의 진밀도를 그대로 측정하면, 낮은 진밀도가 되는 경우가 있을 수 있지만, 생성된 다층 그래핀피의 부분의 진밀도가 전술한 범위에 있는 한, 본 발명의 다층 그래핀피로서 바람직하게 사용할 수 있다. 또한, 상기 다층 그래핀피의 전체 기공율은, 40% 이상이 바람직하고, 50% 이상이 보다 바람직하다. 상기 다층 그래핀피 중, 진밀도와 전체 기공율에 대하여 전술한 「바람직한 범위」의 임의의 것을 각각 동시에 만족시키는 것은, 이들 진밀도 또는 전체 기공율 중 어느 한쪽만을 만족시키는 다층 그래핀피보다, 더욱 바람직한 다층 그래핀피이다. 이와 같은 것으로서는, 예를 들면, 진밀도가 1.85 g/cm<sup>3</sup> 이상이면서 전체 기공율이 40% 이상인 것, 진밀도가 2.0 g/cm<sup>3</sup> 이상이면서 전체 기공율이 50% 이상인 것 등이 있지만, 이들로 한정되지 않고, 그 외의 모든 조합도 본 발명의 범위 내에 포함된다.
- [0054] 가스 원료로부터 다층 그래핀이 생성되는 메커니즘을 도 7에 나타낸다. 유기 화합물을 가소한 원료 입자(6)를 소정 조건에서 HIP 처리하면, 가스 온도보다 고온에서 가열된 가스 원료 입자(6)의 내부로부터 수소, 탄화수소, 일산화탄소, 이산화탄소 등의 기체(6a)가 발생한다. 기체(6a)는 재료 중의 기공을 통과하면서 가스 원료 입자(6)의 표면에 도달한다. 이 과정에서, 온도, 압력에 의해 여기되고 물리화학적으로 그래핀(7)이 생성된다. 가스 원료는 반응 가스의 발생에 의해 수축하면서, 외부 및 내부에 그래핀(7)을 형성한다.
- [0055] HIP 처리에서는 아르곤, 질소 등의 기체에 의해 같은 방향으로 압력이 인가되므로, 도 8 및 도 9에 나타낸 바와 같이, 그래핀의 성장은 가스 원료 입자(6)의 표면(6s)으로부터 대략 방사상으로, 그래핀(7)의 면 내측 방향(7a)(흑연 결정의 a축 방향)으로 성장해 나간다. 또한, 반응 초기에 형성된 그래핀(7)을 기점(起點)으로 그래핀(7)이 탄소를 연결하면서 "7a"의 방향으로 확장되고, 동시에 그래핀(7)이 "7c"의 방향으로 적층되면서 다층 그래핀이 성장한다. 이 경우에, 고압의 가압 매체 가스가, 그래핀 표면에 있어서 차폐 효과를 발현하고, 그래핀이 서로 접촉·접합하고, 다층화하는 것을 방해하기 때문에, 그래핀의 성장이 "7c" 방향에서 더욱 억제되어 방사상으로 "7a" 방향으로부터 성장한 결과, 본 발명에 따른 다층 그래핀피가 생성되는 것으로 여겨진다.
- [0056] HIP 처리하는 가스 원료의 형상은, 구형, 타원 구형, 입주상(立柱狀), 원기둥형, 섬유상, 부정형의 괴상 등 다양한 형상의 분립체를 사용할 수 있다(도 10). 어느 경우에도, 가스 원료 입자(6)의 표면(6s)으로부터 대략 방

사상으로 그래핀(7)이 탄소를 연결하면서 "7a" 방향으로 확장되고, 동시에 그래핀(7)이 "7c" 방향으로 적층되면서 다층 그래핀이 성장한다. 그러므로, 종래는 그래핀(7)이 입자 전체에서 하나의 방향에 모여서 성장된 흑연 재료, 예를 들면, 입자의 표면은 "7a" 방향으로, 입자의 두께는 "7c" 방향으로 선택적으로 배향한 이방성이 큰 흑연 재료 밖에 제조할 수 없었지만(도 11), 본 발명에서는, 그래핀(7)의 성장이 "7a" 방향으로 향하면서, 상기 "7a"로 향하는 성장이 대략 방사상으로 연장되고, 결과적으로 내측으로부터 외측으로 연장된 다층 그래핀이 집합하여 이루어지는 다층 그래핀피를 얻을 수 있다(도 12). 또한, 이러한 다층 그래핀피는, 등방성 흑연 입자의 형태를 가질 수 있고, 이들이 벌크상으로 늘어선 흑연 구조체일 수도 있다.

[0057] 가소 원료의 조성 온도, 잔류 수소량, 흑연 도가니 구조, HIP 처리 조건의 선택에 따라, 가소 원료(6)의 내부, 또는 외부에서의 그래핀의 생성 정도는 결정된다. 적절한 조건을 선택함으로써 도 13에 나타낸 바와 같이 가소 원료(6)의 외표면 및 내부에 그래핀(7)을 생성시켜, 벌크상의 그래핀피로서의 결정화도를 높여 진밀도를 향상시킬 수 있다.

[0058] 본 발명에 따른 그래핀의 생성 메커니즘을 보다 상세하게 설명한다. 가소된 원료는, HIP 처리에 있어서 아르곤, 질소 등의 압력 매체에 의해 등방적으로 가압된다. 따라서, 먼저 HIP 처리의 초기 단계에서 가소 원료의 알갱이 주위에 고압, 고밀도의 상이 형성된다. HIP 처리 온도가 가소 온도보다 높아지면 가소 원료로부터 기체가 발생하기 시작하지만, 고압 고밀도의 압력 매체로의 기체의 확산 계수가 작아지므로, 가소 원료 주위에 고농도의 반응 기체 영역(수소, 탄화수소, 일산화탄소 등)이 형성된다. HIP 처리는 등방적인 가압이므로, 반응 기체 영역은 입자의 외표면에 균일하게, 또한 입자의 형상으로 서로 유사하게 형성된다.

[0059] 이들 반응 기체 영역에서는, HIP 처리 온도가 더욱 높으며, 구체적으로는 약 900℃ 이상으로 되면 여기되어, 이른바 열CVD 반응이 일어나게 하여 그래핀을 석출한다. 일반적으로는 CVD 장치, 플라즈마 CVD 장치 등을 사용하여 기관 표면에 반응 기체를 공급하여 이루어지는 CVD 반응을, HIP 장치를 이용하여 흑연 도가니 용기 내의 가소 원료 주위에 발생하는 반응 기체 영역에서 실시하는 것이 본 발명의 특징적인 반응 메커니즘이다. 따라서, 구형의 가소 원료인 경우에는, 도 25에 나타낸 바와 같이 구의 표면으로부터 대략 방사상으로 그래핀이 생성되고, 부정형인 가소 원료의 경우에는 도 34에 나타낸 바와 같이 각각의 표면으로부터 서로 유사하게 그래핀이 성장한다.

[0060] 원료의 가소 온도에 최적 범위가 있는 이유는, CVD 반응에서 효율적으로 그래핀을 생성시키기 위해 탄화수소, 수소, 일산화탄소 등의 적절한 원료 기체 종류를 구성할 필요가 있기 때문이며, 예를 들면, 약 900℃를 초과한 가소 온도가 되면 잔류되는 수소가 적어져서 효율적인 그래핀 석출이 어려워진다. 또한, HIP 처리 온도에 적절한 범위가 있는 이유는, 약 900℃보다 낮은 온도에서는 발생하는 기체의 열 여기가 생기기 어려워 CVD 반응이 진행되기 곤란한 점이 발견되었고, 또한 약 2000℃를 초과한 온도가 되면 수소에 의한 석출 그래핀의 에칭의 영향이 커지는 것을 발견하였기 때문이다.

[0061] 또한, 사용하는 가소 원료의 입자 사이즈에 대해서는, CVD 반응이 입자의 표면에서 주로 일어나므로, 입자 사이즈가 크면 체적에 대한 표면적의 비율이 작아지고, 결과적으로 얻어진 생성물에서 차지하는 그래핀의 양이 저해된다. 따라서, 입자 사이즈가 작은 원료를 사용하는 것이, 그래핀(7)의 생성 비율을 높일 수 있다(도 14). 따라서, 생산 효율의 관점에서는, 구형 수지를 사용하는 경우에는, 입자 사이즈(평균)가 약 100 $\mu$ m 이하인 것을 사용하는 것이 바람직하다. 다만, 유리질 탄소 등의 경질 카본 재료 입자 등의 극히 표면에 그래핀을 성장시키는 경우에는, 필요에 따라 100 $\mu$ m보다 큰 입자를 선택함으로써 목적으로 하는 생성물을 용이하게 얻을 수 있다.

[0062] 그러므로, 종래에는, 기관의 표면에 대하여 평행하게, 탄소 육각망면이 막상으로 적층된 것 등 이방성이 높은 흑연 재료 밖에 제조할 수 없었지만, 본 발명에서는, 3차원적인 공간에서 효율적으로 적층수를 제어한 그래핀을 생성시켜, 결과적으로, 내측으로부터 외측으로 연장된 다층 그래핀이 집합하여 이루어지는 다층 그래핀피(등방성 흑연 입자, 벌크상 흑연 구조체를 포함함)를 극히 단시간에 제조할 수 있다. 따라서, 종래는 흑연 재료로부터 박리하거나, 또는 금속의 촉매 효과를 이용하여 금속 기관 상에 형성하는 등의 방법에 따라 제조하였기 때문에, 그래핀을 직접적으로, 또한 대량으로 합성하는 것이 곤란했지만, 본 발명에서는 범용적인 HIP 장치 및 일반적인 유기 원료를 사용하여 직접적으로, 또한 대량으로 그래핀을 제조하는 것이 가능하게 되었다.

[0063] 일반적으로, 유기 화합물은, 가열함으로써, 고분자화가 진행되며, 또한 구조 중의 산소, 질소, 수소 원자가 열역학적으로 불안정하게 되기 때문에 방출되어 탄소화가 진행된다. 따라서, 대부분의 유기 화합물은, 약 300℃ 이상의 열처리에 의해 이러한 반응이 진행되며, 약 400℃ 이상에서는, 탄소와 수소, 산소, 질소 등이 적절하게 잔류한 가소 원료가 되기 때문에, 본 발명에서는 이와 같이 가소된 유기 화합물을 가소 원료로서 사용할 수 있다.

- [0064] 본 발명에서 사용하는 유기 화합물로서는 이하의 것을 예로 들 수 있다. 구체적으로는, 천연 유기 고분자로서는, 전분, 셀룰로오스, 단백질, 콜라겐, 알긴산, 다마르, 코바르, 로진, 구타페르카, 천연 고무 등이 있으며, 반합성 고분자로서는 셀룰로오스계 수지, 셀룰로오스아세테이트, 셀룰로오스니트레이트, 셀룰로오스아세테이트 부틸레이트, 카제인 플라스틱, 대두 단백질 플라스틱 등을 예로 들 수 있고, 합성 고분자로서는, 열경화성 수지인 페놀 수지, 유레아 수지, 멜라민 수지, 벤조구아나민 수지, 에폭시 수지, 디알킬프탈레이트 수지, 불포화 폴리에스테르수지, 비스페놀 A형 에폭시 수지, 노볼락형 에폭시 수지, 다관능기 에폭시 수지, 지환상 에폭시 수지, 알키드 수지, 우레탄 수지 등과, 열가소성 수지인 폴리에스테르 수지[폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 수지, 폴리트리메틸렌테레프탈레이트 수지, 폴리부틸렌테레프탈레이트 수지, 폴리에틸렌나프탈레이트 수지, 폴리부틸렌나프탈레이트 수지 등], 염화 비닐 수지, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 및 폴리스티렌 등을 예로 들 수 있고, 합성고무로서는 폴리이소프렌, 부타디엔 등을 예로 들 수 있고, 합성 섬유로서는 나일론, 비닐론, 아크릴 섬유, 레이온 등을 예로 들 수 있고, 그 외에 폴리아세탄산 비닐, ABS 수지, AS 수지, 아크릴 수지, 폴리아세탈, 폴리이미드, 폴리카보네이트, 변성 폴리페닐렌에테르(PPE), 폴리아릴레이트, 폴리술폰, 폴리페닐렌술폰, 폴리에테르에테르케톤, 불소 수지, 폴리이미드이미드, 실리콘 수지 등을 사용할 수 있다.
- [0065] 또한, 석유, 석탄 등의 화석 연료를 정제할 때 등에 생성되는 석유계 피치, 석탄계 피치, 석유 코크스, 석탄 코크스, 카본 블랙, 활성탄은 물론, 자원 순환형 사회의 형성을 위해, 폐기물 중의 탄소의 유효 이용의 관점에서 탄화 시스템의 도입이 각지에서 진행되고 있으며, 전술한 각종 수지 등의 혼합물인 페플라스틱, 페페트병, 폐목재, 폐식품, 음식물 쓰레기 등의 식품계 폐기물 등도, 원료인 유기 화합물로서 사용할 수 있다.
- [0066] 이들 탄화수소계 원료를 산소에 의해 연소시켜 이산화탄소, 일산화탄소로서 방출하지 않고, 주로 질소 기류 중 등의 불활성 분위기 중에서 소정의 승온 속도·가소 온도로 소성한다. 가소에는 전기, 가스 등에 의한 외열식 배치로(batch furnace), 고연속식 다관로(多管爐), 또는 내열식 회전 킬른로(kiln furnace), 요동(搖動) 킬른로 등을 사용한다.
- [0067] 상기 (B)의 막상 다층 그래핀 집합체는, 상기 (A)의 다층 그래핀피의 제조 방법에 있어서, 예를 들면, 유리질 카본, 다이아몬드 유사 카본, 비정질 카본, 흑연, 동, 니켈, 철, 코발트, 그 외의 내열성 금속, 세라믹스, SiC, GaN, Si, 그 외의 반도체 등으로 구성된 기재를 사용하고, 상기 기재의 표면에 다층 그래핀을 성장시킴으로써, 제조할 수 있다. 이 경우에, 기재는, 스페이서와 같은 평판형 외에, 구형, 입주상, 각뿔형, 원추형, 부정 형상 등 다양한 형상으로 형성할 수 있으며, 또한 그 표면은 결점 연마, 경면(鏡面) 연마할 수도 있다. 기재의 형상이나 표면 상태를 변화시킴으로써, 얻어지는 막상 다층 그래핀 집합체의 생산성이나 형상을 컨트롤할 수 있다.
- [0068] 또한, 상기 (C)의 섬유상 다층 그래핀 집합체는, 상기 (A)의 다층 그래핀피의 제조 방법으로, 동시에 생성하는 것이다.
- [0069] 또한, 상기 (D)의 벽개한 다층 그래핀피는, 상기 (A)의 다층 그래핀피를 호스트 재료로 하는 흑연 층간 화합물(Intercalation Compound: 흑연층 사이에, 황산 이온, 알칼리 금속 유기 착체 등이 침입한 것)을 통하여 제조할 수 있다. 즉, 흑연 층간으로의 이온 등의 인터칼레이션에 의해, 다층 그래핀피를 구성하는 다층 그래핀의 층간이 확장되고, 이로써, 다층 그래핀피의 각처에서 응력이 발생한다. 또한, 이러한 흑연 층간 화합물을 급속 가열함으로써, 흑연 결정의 c축 방향에 있어서 체적이 급격하게 팽창한다. 이들 과정을 통하여, 다층 그래핀이 효과적으로 벽개된, 보다 얇은 두께를 가지는 그래핀을 제조할 수 있다.
- [0070] 그래핀층은, 전자와 정공(홀) 모두 캐리어로서 유지하게 할 수 있으므로, 전자를 수용하는 억셉터형 및 전자를 공여하는 도우너형의 모든 층간 화합물을 형성할 수 있다. 이와 같은 층간 화합물에 대해서는, 그래핀 적층 수가 많은 흑연에 있어서, 여러 가지로 연구 개발되고 있으며, 흑연 층간 화합물로서 알려져 있다(이나가키 미치오, 탄소 1989[No.139] 207-213). 다층 그래핀피를 호스트 재료로 하는 흑연 층간 화합물은, 통상적인 방법에 의해, 예를 들면, 다층 그래핀피를, 진한 황산과 진한 질산의 혼합 용액, 알칼리 금속과 축합 다환 탄화수소의 테트라하이드로퓨란 용액 등에 더하여 교반함으로써, 조제할 수 있다. 이와 같이 하여 얻은 흑연 층간 화합물을 급속 가열하는 방법으로서, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 상기 층간 화합물을, 세라믹스계의 자성 도가니 등에 장전하고, 이것을 가열한 전기로 중에 투입하는 방법 등이 있다. 이 경우의 전기로의 온도로서는, 예를 들면, 600℃~1000℃의 범위인 것이 바람직하다. 이와 같은 조제를 거쳐, 다층 그래핀의 두께는, 약 0.34~약 9 nm가 된다. 상기 벽개한 다층 그래핀피는, 원래의 「다층 그래핀피」를 구성하는 다층 그래핀보다 얇은 다층 그래핀 및 단층 그래핀으로 구성되므로, 광투과성과 전기 전도성을 겸비한 투명 도전막을 제조하는데 있어서, 보다 바람직하다.
- [0071] 이와 같이 하여 얻어지는 상기 (B)~(D)의 다층 그래핀 집합체에 대하여, 진밀도나 전체 기공율의 바람직한 범

위는, 다층 그래핀피(A)에 대하여 설명한 것과 같다.

[0072] 이와 같이 하여 얻어지는 다층 그래핀 집합체로부터, 이것을 구성하는 다층 그래핀을 기판 표면에 적층시키는 방법에 대하여 설명한다.

[0073] 기판으로서, 다층 그래핀을 적층시킬 수 있는 재료로 이루어지는 것이라면, 환언하면, 다층 그래핀이, 반데르발스(van der Waals) 결합에 의해, 그 표면에 부착될 수 있는 재료로 이루어지는 것이라면, 특별히 한정은 없지만, 바람직한 예로서, 그 부자 구조 중에, 벤젠핵, 이중 결합 등에 의한  $\pi$  전자 결합을 가지는 수지 필름, 금속 박, 금속판, 금속 필름, 종이, 유리질 카본 기판, 사파이어 기판 등을 들 수 있다.  $\pi$  전자 결합을 가지는 수지 필름은, 그래핀이 가지는  $\pi$  전자 궤도와와의 중첩에 의해, 그래핀 사이에서, 보다 견고한 반데르발스 결합을 발현 시키게 되는 것으로 여겨진다. 이와 같은  $\pi$  전자 결합을 가지는 수지로서는, 폴리에스테르 수지(예를 들면, PET 수지, 폴리트리메틸렌테레프탈레이트 수지, 폴리부틸렌테레프탈레이트 수지, 폴리에틸렌나프탈레이트 수지, 폴리부틸렌나프탈레이트 수지 등), 아크릴 수지, 폴리스티렌 수지, 폴리카보네이트 수지, 폴리프로필렌 수지, 폴리에틸렌 수지, 폴리염화 비닐 수지, 폴리테트라플루오로에틸렌 수지[테플론(등록상표) 수지] 등을 예로 들 수 있으며, 그 중에서, PET 수지, 폴리스티렌 수지, 폴리카보네이트 수지가 바람직하고, 기계적 강도가 높은 PET 수지가 가장 바람직하다. 그리고, 이들 수지는, 필름형으로 만들어, 기판으로서 사용하는 것 외에, 단독으로 또는 2종류 이상을 혼합하여 유리판 등의 표면에 피복함으로써, 이들 수지로 피복된 유리판 등으로 형성하여, 이것을 기판으로서 사용할 수도 있다. 금속박, 금속판, 또는 금속 필름을 구성하는 금속으로서, 동, 니켈, 철, 알루미늄, 티탄 등을 예로 들 수 있고, 이 중에서 동이 바람직하다. 종이는, 식물 섬유(주로 셀룰로오스)로 이루어지는 부직포의 일종으로서, 예를 들면, 상질지, 코트지, 캔트지, 팡택지, 모조지, 또는 함침지 등이 있다.

[0074] 그리고, 기판에 대하여, 「다층 그래핀을 적층시킬 수 있는 재료로 이루어지는 것」으로서, 수지 섬유로 이루어지는 부직포를 예로 들 수도 있다. 수지는,  $\pi$  전자 결합을 가지는 것이 보다 바람직하다. 또한, 「 $\pi$  전자 결합을 가지는 수지」로서는, 방향족 폴리아미드 수지, 방향족 폴리이미드 수지, 폴리에스테르 수지 등도 예로 들 수 있다.

[0075] 다층 그래핀의 기판 표면에 대한 적층은, 반데르발스 결합을 통하여 행해지므로, 다층 그래핀을 기판 표면에 접촉시키고 반데르발스 결합을 발현시킬 수 있는 수단이라면, 어떠한 수단이라도, 바람직하게 사용할 수 있다.

[0076] 이와 같은 수단으로서, 예를 들면, 다층 그래핀 집합체를 기판 표면에 마찰하는 것이 있다. 마찰은, 다층 그래핀 집합체를 기판 표면에 끌고루 접촉시킨다면, 어떤 방법으로 행해도 된다. 기판 및 다층 그래핀 집합체의 크기에 따라 다르지만, 예를 들면, 실시예 1~5와 같이, 30 mm 사방의 기판에, 손가락으로 유지할 수 있는 정도 크기의 다층 그래핀피를 사용하여 마찰하는 경우에는, 세로, 가로, 대각선, 대각선의 4 방향으로, 각각 기판의 끝에서 끝까지 1회 마찰하는 것을 1회로 카운트하여, 복수회(예를 들면, 2~10 회 정도, 바람직하게는 3~8 회 정도, 보다 바람직하게는 4~6 회 정도) 실시하면 된다.

[0077] 높은 생산성으로 다층 그래핀을 기판 표면에 피복하기 위해서는, 그래핀 코팅용 공구를 사용하는 것이 유효하다. 여기에 「그래핀 코팅용 공구」란, 피가공물 표면에 다층 그래핀을 코팅하기 위한 공구로서, 피가공물 표면과 접촉시키는 공구 표면을 가지고, 상기 공구 표면에 다층 그래핀 집합체를 유지하여 이루어지는 공구이다. 여기에, 「공구 표면」이란, 다층 그래핀 집합체를 유지시킨 후, 피가공물 표면과 접촉시킴으로써, 다층 그래핀 집합체를 피가공물 표면에 마찰하는 역할을 하는 공구의 표면이다. 공구 표면은, 상기 역할을 행한다면, 어떠한 형태라도 되며, 예를 들면, 평판형이라도 되고 또는 완만한 곡면형이라도 된다. 또한, 「유지」란, 어떤 것을 어떤 장소에 머물게 하고 있는 상태를 의미하고, 그 수단은 구애받지 않는다. 따라서, 예를 들면, 다층 그래핀 집합체가, 접착제 등에 의해, 공구 표면에 접착되어 있는 상태도 포함하는 개념이다. 이와 같은 그래핀 코팅용 공구로서는, 다양한 형태를 가지는 것을 고려할 수 있지만, 도 53에 그 예로서의 모식도를 나타내고, 도 54에 실시예 9에서 형성한 회전식 공구의 외관 사진을 나타낸다. 도 53에 나타낸 공구에서는, 다층 그래핀 집합체(8)는, 받침대(9)의 표면(공구 표면)에, 에폭시 수지계 접착제층(12)을 통하여, 접착되어 있다. 도 53의 A는, 볼트, 너트 등으로 소정의 기계 장치에 장착하는 형식을 가지는 것이다. 도 53의 B는, 손으로 마찰할 수 있도록, 받침대(9)를 파지부(10)에 접합한 것이다. 마찰은, 파지부(10)를 손으로 잡고 행한다. 도 53의 C는, 다층 그래핀 집합체(8)가, 접착제층(12)에 의해 받침대(9)의 표면에 접착되고, 또한 이 받침대(9)가 회전축(11)에 접합되어 있다. 그러므로, 상기 회전축(11)을 통하여, 리머(reamer), 드릴, 머시닝 센터 등의 회전형 가공 장치에 장착할 수 있다. 이로써, 다층 그래핀 집합체(8)를 회전시키면서 기판 재료에 마찰할 수 있다. 상기 공구의 재질은, 그 형상을 유지할 수 있다면 특별히 한정은 없으며, 어떤 재질로 이루어지는 것

이라도 상관없지만, 이와 같은 재질로서는, 예를 들면, 경질 재료인 스테인레스 등이 있다.

[0078] 다층 그래핀의 기관 표면에 대한 피복을 보다 높은 생산성으로 실시하기 위해서는, 강도가 높은 재료로 구성되며, 롤투롤(roll to roll) 방식 등으로 연속적으로 공급되며, 어떤 방향으로 소정의 속도로 이동하는 기관 재료에 대하여, 그래핀 코팅용 공구를 사용하여, 다층 그래핀 집합체를 마찰하는 것이 유효하다. 마찰은, 수지 필름 등의 기재를 고속으로 이동시키면서, 정지한 공구를 가압하거나, 또는 회전 또는 진동시킨 공구를 가압하는 등에 의해, 실시할 수 있다. 상기 공구는, 원하는 위치에 고정될 수 있으며, 연속적으로 공급되는 기관 재료에, 계속적으로 코팅을 행할 수 있다.

[0079] 또는, 적층에 대한 다른 수단으로서, 다층 그래핀 집합체로부터 조제된 다층 그래핀 분산액에 기관 표면을 접촉시킨 후, 기관 표면으로부터 용매를 제거하는 것을 예로 들 수 있다.

[0080] <다층 그래핀 분산액>

[0081] 다층 그래핀 집합체로부터의 다층 그래핀 분산액의 조제는, 예를 들면, 다층 그래핀 집합체를 사전에 분쇄한 후 용매에 투입하고, 초음파를 인가하고, 원심분리한 후에 얻어진 상청액(supernatant)을 채취함으로써 실시할 수 있다. 또는, 이러한 조제는, 다층 그래핀 집합체를 용매에 투입한 후 분쇄하고, 초음파를 인가하고, 원심분리한 후에 얻어진 상청액을 채취하는 것에 의해서도 실시할 수 있다.

[0082] 여기서, 다층 그래핀 집합체의 표면에는 가압 매체 가스가 부착되어 있으므로, 원하는 바에 따라, 상기 다층 그래핀 집합체 또는 이것을 분쇄한 것을 열처리(예를 들면, 100℃ 이상의 온도에서 열처리)하여, 상기 가압 매체 가스를 제거한 후, 나중의 공정에 제공할 수도 있다.

[0083] 용매를 투입하기 전의 분쇄는, 다층 그래핀 집합체로부터, 이것을 구성하는 다층 그래핀을 분리할 수 있는 것이면 특별히 한정은 없으며, 예를 들면, 다층 그래핀 집합체를, 건식, 습식의 기계적 분쇄 장치, 믹서, 블렌더, 볼 밀, 진동 밀, 초음파 밀, 호모지나이저, 초음파 호모지나이저, 초음파 파쇄기, 유발(乳鉢) 등에 의해 물리적으로 세편화(細片化)함으로써 실시할 수 있다.

[0084] 용매에 투입한 후의 분쇄는, 용매 중에서, 다층 그래핀 집합체로부터, 이것을 구성하는 다층 그래핀을 분리할 수 있는 것이면 특별히 한정은 없으며, 예를 들면, 용매 중의 다층 그래핀 집합체를 회전식 믹서 등에 의해 물리적으로 세편화함으로써 실시할 수 있다.

[0085] 상기 용매로서는, 1,2-디클로로에탄, 벤젠, 염화 티오닐, 염화 아세틸, 탄산 테트라클로로에틸렌, 탄산 디클로로에틸렌, 불화 벤조일, 염화 벤조일, 니트로메탄, 니트로벤젠, 무수 아세트산, 옥시염화인, 벤조니트릴, 옥시염화 셀렌, 아세토니트릴, 테트라메틸술폰, 디옥산, 탄산-1,2-프로판디올, 시안화 벤질, 아황산 에틸렌, 이소부티로니트릴, 프로피오니트릴, 디메틸카보네이트, 프로필렌카보네이트, 에틸메틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 에틸렌카보네이트 등의 탄산 에스테르류, 페닐아민산 이불화물, 아세트산 메틸, n-부티로니트릴, 아세톤, 아세트산 에틸, 물, 페닐인산 이염화물, 디에틸에테르, 테트라하이드로퓨란, 디페닐인산 염화물, 인산 트리메틸, 인산 트리부틸, 디메틸포름아미드, N-메틸피롤리딘, n-디메틸아세트아미드, 디메틸술폰, N-디에틸포름아미드, N-디에틸아세트아미드, 피리딘, 헥사메틸인산 아미드, 헥산, 사염화탄소, 디글라임, 트리클로로메탄, 2-프로판올, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 에틸렌글리콜 등의 다가 알코올류, 메틸에틸케톤, 2-메톡시에탄올, 디메틸아세트아미드, 톨루엔, 폴리벤즈이미다졸을 예로 들 수 있다. 이들 용매는, 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

[0086] 또한, 이들 용매에는, 그래핀의 분산량을 증가시키기 위해, 또는 그래핀의 용매 중의 응집을 방지하기 위하여, 분산제를 첨가할 수 있다. 분산제로서는, 계면활성제 외에, 그래핀에 대하여 약한 결합력 및 쿨롱력과 같은 전기적인 인력을 가지고, 또한 그 구조 중에 수산기, 카르복시기 등의 친수성 관능기를 가지는 것을 예로 들 수 있다. 후자의 예로서는, 예를 들면, 벤젠핵에 수산기가 결합된 페놀, 나프톨 등의 페놀류의 모노머, 폴리머, 스티렌, 프로필렌, 아크릴로니트릴, 아세트산 비닐 등의 탄소 이중 결합을 가지는 모노머, 폴리머, 콜라겐, 케라틴, 액틴, 미오신, 카제인, 알부민, GFP, RFP 등의 단백질, 글리신, 티로신, 트레오닌, 글루타민 등의 아미노산 등이 있다.

[0087] 한편, 계면활성제로서는, 지방산염(예를 들면, 도데칸산 나트륨), 콜산염(예를 들면, 콜산 나트륨), 모노알킬 황산염(예를 들면, 라우릴 황산 나트륨), 알킬폴리옥시에틸렌 황산염, 알킬벤젠술포산염(예를 들면, 도데실벤젠술포산 나트륨), 모노알킬 인산염 등의 음이온계 계면활성제(음이온성 계면활성제), 알킬트리메틸암모늄염(예를 들면, 세틸트리메틸암모늄브로마이드), 디알킬디메틸암모늄염(예를 들면, 디데실디메틸암모늄클로라이드), 알킬벤질 디메틸암모늄염(예를 들면, 알킬벤질디메틸암모늄 염화물) 등의 양이온계 계면활성제(양이온성 계면활성제), 알

킬디메틸아민옥시드, 알킬카르복시페타인 등의 양성 계면활성제(쌍성 계면활성제), 폴리옥시에틸렌알킬에테르(예를 들면, 폴리옥시에틸렌도데실에테르), 지방산 소르비탄에스테르, 알킬폴리글루코시드, 지방산 디에탄올아미드, 알킬모노글리세릴에테르 등의 비이온성 계면활성제(비이온성 계면활성제)를 사용할 수 있다. 이들 중, 모노알킬 황산염이 보다 바람직하다.

[0088] 상기 용매 중에서, 디메틸포름아미드, 분산제(바람직하게는, 계면활성제)를 첨가한 물, 2-메톡시에탄올 등이 바람직하다.

[0089] 분산제의 투입량은, 용매 중량에 대하여, 0.001~10 중량%의 범위이며, 0.02~5 중량%의 범위인 것이 바람직하지만, 투명 도전막, 도전막 등의 피막 형성 후에 세정 공정을 거치는 경우에는, 반드시 전술한 범위로 제한되는 것은 아니다.

[0090] 다층 그래핀 집합체의 투입량은, 용매 중량에 대하여, 0.001~50 중량%의 범위이며, 바람직하게는, 0.01~10 중량%의 범위이다.

[0091] 초음파 인가에 대하여, 그 수단은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 초음파 세정기를 사용하여 실시할 수 있다. 예를 들면, 인가하는 초음파의 주파수는, 약 20~약 100 kHz의 범위인 것이 바람직하다. 또한, 인가하는 시간은, 1~60 분 정도가 바람직하다.

[0092] 원심분리는, 약 100~약 100000 G의 가속도의 범위, 바람직하게는 약 100~약 10000 G의 가속도의 범위에서, 약 1~약 60 분간, 바람직하게는 약 5~약 30 분간 실시하는 것이 바람직하다.

[0093] 이와 같이 하여 얻어지는 원심분리 후의 상청액에는, 다층 그래핀이 분산되어 있다. 상기 분산액에는, 원하는 바에 따라 이 분야에서 통상적으로 사용되는 첨가제(예를 들면, 증점제, 분산제, 희박화제 등)를 가할 수도 있다.

[0094] 리튬 이온 전지의 전극재나 방열 시트 등과 같이, 광투과성이 요구되지 않는 다층 그래핀 피복 기관을 제조하는 경우에는, 기관 표면에 그래핀을 두껍게 적층시키거나, 다공질 부직포 등의 기관 표면의 오목부에 다층 그래핀을 적층시키는 것이 유용하지만, 이와 같은 경우에는, 다층 그래핀을 보다 고농도로 포함하는, 다층 그래핀 분쇄액이나 잔사 그래핀 분산액을 사용하는 것이 유효하다.

[0095] <다층 그래핀 분쇄액>

[0096] 다층 그래핀 분쇄액은, 다층 그래핀 집합체를 사전에 분쇄한 후 용매에 투입함으로써, 또는 다층 그래핀 집합체를 용매에 투입한 후 분쇄함으로써 조제할 수 있다. 사용하는 용매 및 분산제, 분쇄 수단, 투입하는 다층 그래핀 집합체의 양 등의 여러 조건은, 전술한 다층 그래핀 분산액의 설명에서 기재된 바와 같다.

[0097] <잔사 그래핀 분산액>

[0098] 잔사 그래핀 분산액은, 다층 그래핀 분산액을 조제할 때 얻어지는, 원심분리 후의 잔사(원심분리 후의 상청액을 제거한 후에 남은 것)에, 상기 용매 및 필요에 따라 분산제 등을 첨가함으로써 조제할 수 있다. 잔사 그래핀 분산액에 있어서의 잔사 그래핀의 농도는, 1 중량%~90 중량%인 것이 바람직하다.

[0099] 다층 그래핀 분산액, 다층 그래핀 분쇄액, 및 잔사 그래핀 분산액(이하, 총칭하여 「다층 그래핀 분산액 등」이라고 함)으로의 기관 표면의 접촉은, 전술한 목적을 달성할 수 있다면, 어떤 방법에 따라 실시해도 된다. 이것은, 통상적인 코팅법, 예를 들면, 딥 코트법, 스핀 코트법, 다이코트법, 스프레이 코트법 등에 의해 실시할 수 있고, 그 외에 잉크젯 인쇄, 디스펜서에 의한 인쇄, 플렉소 인쇄(볼록판 인쇄), 오프셋 인쇄(평판 인쇄), 그라비아 인쇄(오목판 인쇄), 스크린 인쇄, 전자 사진, 열전사·레이저 전사, 슬릿 코트, 바 코트, 블레이드 코트, 수지나 첨가제와 조합한 용융 압출 성형법, 인플레이션법, T 다이법, 플랫다이법, 용액 캐스팅법, 캘린더법, 연신법, 다층 가공법, 공압출법, 인플레이션법에 따른 공압출, 멀티매니폴드법, 라미네이트법, 압출 라미네이트법, 접착제를 사용한 라미네이트법, 웨트 라미네이트법, 드라이 라미네이트법, 핫멜트 라미네이트법, 히트실링법, 외부 가열법, 내부 발열법, 이온 도금, 이온 플레이팅, 스퍼터링 등의 기존 기술을, 모두 바람직하게 사용할 수 있다. 또한, 기관 표면으로부터의 용매의 제거도, 이러한 목적을 달성할 수 있다면, 어떤 방법에 의해 실시해도 된다. 이것은, 통상, 다층 그래핀 분산액 등을 접촉시킨 기관 표면을 통상적인 방법에 의해 건조시킴으로써 실시할 수 있다. 건조는, 가열 및/또는 송풍에 의해서 실시될 수 있고, 그 외에 자연 건조에 의해 실시될 수도 있다.

[0100] 예를 들면, 다층 그래핀 분산액 등으로의 기관 표면의 접촉 및 기관 표면으로부터의 용매의 제거는, 다층 그래

핀 분산액 등으로 기관 표면을 딥 코팅함으로써 실시할 수 있다. 딥 코팅의 조건은, 사용하는 용매나 기관의 종류, 용매에 대한 다층 그래핀 집합체의 투입량 등에 따라 변동하지만, 예를 들면, 분산액의 온도는, 기관 표면으로부터의 용매의 제거(건조)를 원활하게 행할 수 있도록, 40℃ 이상이 바람직하고, 50℃ 이상이 보다 바람직하고, 60℃ 이상이 더욱 바람직하다. 기관의 인상 속도는, 예를 들면, 용액조가 1조인 경우에 1회로 성막하는 경우에는, 1000~1 μm/초인 것이 바람직하지만, 용액조의 다조화에 의한 복수회의 성막을 실시하는 경우에는, 반드시 전술한 범위로 제한되는 것은 아니며, 더욱 고속으로 성막할 수도 있다.

[0101] 이와 같이 하여 얻어지는 다층 그래핀 피복 기관은, 그 피복층의 두께가, 약 0.5~300 nm, 바람직하게는 약 2~100 nm이며, 투명 도전막 또는 투명 전극으로서 유용하다. 또한, 리튬 이온 전지 등의 도전막과 같이, 광투과성을 필요로 하지 않는 용도에서는, 그 필요 특성에 따라, 피복층의 두께는 1~10 μm 정도의 두께까지 후막화(厚膜化)하는 것도 유용하다.

[0102] 그래핀 분산액에 대한 기관 표면의 접촉 및 기관 표면으로부터 용매를 제거하는 다른 방법으로서, 그래핀 분산액을 고압 기체와 함께 기관 표면에 분출하는 스프레이 코팅(웨트 블라스트 등도 포함함)을 예로 들 수 있다. 이 방법에서는, 압축기로 압축한 0.1~10 MPa의 공기, 질소, 아르곤 등의 압축 기체를 사용하여, 분무기, 에어건 등의 기체-액체 혼합 장치를 통하여, 고압 고속의 기체와 액체의 혼합물을, 기관 표면에 분출한다. 이 때, 그래핀 분산액이 기관 표면에 접촉하면, 그래핀은 기관 표면에 용이하게 접촉, 접촉되고, 기체는 기류에 의해 용이하게 건조, 증발된다. 또한, 필요에 따라 고온으로 유지한 액체, 기체를 사용하면, 및/또는, 기관 표면을 별도로 가열하면, 그래핀을 기관 표면에 효율적으로 코팅할 수 있다. 투명 도전막이나 도전막 및 전극 시트 등을 대량 생산하는 경우에는, 롤투롤 방식으로 기관을 공급하면서, 스프레이 코팅으로 고압의 기체와 그래핀 분산액을, 고속으로 기관 표면에 분출함으로써, 높은 생산성으로 성막을 실시할 수 있다.

[0103] 리튬 이온 전지의 전극재나 방열 시트 등과 같이, 광투과성을 필요로 하지 않는 경우에는, 기관 표면에, 다층 그래핀을 두껍게 적층시켜 두꺼운 그래핀층(얇은 흑연층이라고도 할 수 있음)을 형성하거나, 다공질 부식포 등의 수지 기관의 내부에도 다층 그래핀을 적층, 충전시키는 것이 유용하다. 이와 같은 경우에는, 스프레이 코팅용 액체로서, 다층 그래핀 농도가 보다 높은, 다층 그래핀 분쇄액이나 잔사 그래핀 분산액을 사용하는 것이 유효하다.

[0104] 터치 패널용 투명 도전 필름 등과 같이, 높은 광투과성이 요구되는 경우에는, 기관 표면에, 적층수가 적은 그래핀을 얇게 적층시키는 것이 유효하지만, 이와 같은 경우에는, 통상의 스프레이 코팅(액체 및 기체의 2가지 유체를 사용하는 2유체 방식의 스프레이 코팅)에서는, 얇은 그래핀이 압축 기체의 풍속에 의해 쉽게 비산되어, 기관 표면에 착지할 수 없을 확률이 높아지는 경우가 있다. 따라서, 이에 대응하기 위하여, 다층 그래핀 분산액이나, 또한 충분히 원심분리를 행한 상청액으로 이루어지는, 보다 얇은 그래핀을 포함하는 다층 그래핀 분산액을 사용하는 것이 유효하며, 또한 상기 분산액만을 노즐 선단으로부터 미량의 액적으로서 돌출시키는, 디스펜서 또는 잉크젯 등의 1유체 방식의 스프레이 코팅을 사용하는 것이, 상기 다층 그래핀의 착지율을 높이기 위해 유효하다. 사용하는 노즐의 내경은, 약 1μm~약 1000μm인 것이 바람직하다.

[0105] 본 발명의 다층 그래핀 피복 기관에 있어서는, 전술한 바와 같이, 기관 표면에, 다층 그래핀을 적층한 후, 또한 상기 기관 표면을 프레스 가공하는 것이 바람직하다. 특히, 투명 도전 필름 용도 등, 적층수가 적은 다층 그래핀을 얇게 적층하는 것이 요구되는 경우에는 더 한층 바람직하다. 본 발명의 그래핀은 적층수가 적은 경우에는 그 두께는 1nm 전후가 되지만, 한편으로는 기관(예를 들면, PET 필름) 등의 표면에는 100~1000 nm 레벨에서의 표면 거칠기나 두께에 편차가 있다. 그러므로, 예를 들면, 그래핀 분산액을 기관 표면에 접촉시키고 용매를 제거함으로써 적층시킨 경우, 그래핀 표면과 기관 표면을 균일하게 또한 완전하게 밀접시키기 곤란한 경우가 있다. 이와 같은 경우에는 다층 그래핀과 기관의 계면에 대하여, 프레스 가공에 의해 압력을 인가함으로써, 다층 그래핀 표면과 기관 표면을 근접시키는 것이, 다층 그래핀의 배향성을 높일 뿐만 아니라, 기관에 대한 접촉력을 높이는데 있어서 유효한 것으로 여겨진다. 이 경우에, 동시에 가열함으로써, 예를 들면, 수지 기관의 경우 등은 수지가 가온에 의해 용이하게 변형되어, 다층 그래핀 표면과 기관 표면을 더욱 근접시키는 것이 가능하다. 또한, 전술한 가압을 행하기 위한 부재의 표면을 정밀하게 연마하고 그 표면 거칠기나 평행도, 평면도를 향상시키면 수지 기관 등이 변형에 의해 상기 부재 표면의 형상을 추종하므로, 다층 그래핀과 기관 표면을 보다 균일하게 또한 완전하게 근접시키는 것이 가능하게 된다. 또한, 코팅을 실시하는 기관의 표면을 사전에 코로나 처리, 플라즈마 처리 등의 방법으로 청정화, 또는 표면 처리를 행하여, 다층 그래핀과 기관의 접촉력을 높이는 것도 유효하다.

[0106] 프레스 가공으로서, 냉간 압연, 열간 압연 등, 공지의 어떤 방법도 사용할 수 있지만, 생산성을 높이기 위한

의미에서는, 롤 프레스, 핫 프레스 등의 양산성이 높은 장치를 사용하는 것이 유효하다. 특히, 가열 하에서 롤 프레스(핫 롤 프레스)를 행한 후, 핫 프레스를 행하는 것이 유효하다. 롤 프레스에 있어서의 가열 온도는, 사용하는 기관의 재질에 의존하지만, 예를 들면, 약 70℃~약 300℃가 바람직하다. 프레스 하중은, 약 1~100000 N이 바람직하고, 피드 속도는, 약 0.1~약 10 cm/sec가 바람직하다. 또한, 핫 프레스에 있어서의 가열 온도는 약 70℃~약 300℃가 바람직하고, 프레스 하중은 약 1~약 5000000 N이 바람직하고, 시간은 약 10초~10분이 바람직하다.

[0107] 다층 그래핀은 종래의 흑연에 비해 그 그래핀 적층수가 적으면서 큰 반데르발스력을 가지므로, 이 반데르발스력(접착력)을 활용하여, 임의인 형상으로 다층 그래핀을 적층하고, 충전하여, 결과적으로 결정성이 높은 흑연 구조체를 얻을 수 있다. 종래의 흑연 재료의 제조 방법에서는, 수지 등의 원료를 성형하고, 이것을 3000℃ 정도의 고온까지 서서히 탄소화, 흑연화함으로써 제조되고 있었다. 이 경우에는, 각종 형상을 부여하기 위해서는 기계적 가공 등에 의해 흑연재 재료를 절삭, 연삭하거나, 또는 흑연계의 분체와 바인더를 혼합하고, 이들을 코팅하고, 프레스 성형하는 등의 번잡한 공정이 필요하였다. 본 발명에서는, 사전에 대량으로 제조한 다층 그래핀을 각종 형상의 기관에 적층하고, 충전시키는 간단한 방법에 의해, 기관이 가지고 있는 강도, 유연성, 경량성 등의 장점과, 그래핀 및 그래핀을 적층시킨 그래파이트로서의 도전성, 열전도성, 전자파 차폐 특성, 항균성, 윤활성, 내열성, 내약품성 등의 장점을 부여할 수 있게 된다.

[0108] 다층 그래핀을 적층시켜 가면, 그 적층이 진행됨에 따라 그 형태나 특성은 흑연에 근접한다. 따라서, 본 발명의 방법을 적용함으로써, 이른바 보텀업(bottom-up)적인 방법으로 각종 형태의 흑연 부재를 제조할 수 있다.

[0109] 예를 들면, 흑연이 가지는 높은 열전도성을 살려서, 스마트폰 등의 박형의 휴대 단말기의 내부에 축적되는 열, 국부적으로 가열되는 히트 스폿 대책으로서 얇은 흑연 시트가 활용되고 있다. 종래의 흑연 부재에서는, 예를 들면, 제강용 전극 등의 대형 및 두꺼운 부재를 가공하는 것은 확립되어 있지만, 얇은 시트형 부재를 가공은 곤란하였다. 그러므로 흑연과 황산 등의 흑연 층간 화합물을 합성하고 이것을 급속히 가열시키고 팽창시킨 팽창 흑연을 압연하고, 핫 프레스 성형한 흑연 시트나, 폴리이미드 등 흑연화되기 쉬운 수지 필름을 적층시키고 가압하면서 3000℃ 정도까지 열처리한 흑연 필름 등이 실용화되어 있다. 이들 흑연 시트에서는 대체로 100μm, 흑연 필름에서는 50μm 정도까지의 두께를 가지는 부재가 실용화되어 있지만, 흑연 단독으로는 기계적 강도가 낮고, 또한 접착력이 약한 경향이 있으므로, 보다 얇으면서도 기계적 강도, 가공성이 우수한 것을 제조하기가 곤란하다.

[0110] 본 발명의 방법을 응용하여, 비교적 공극 비율이 높은 다공질인 수지 기관에, 다층 그래핀을 적층함으로써, 기관의 공극에 다층 그래핀을 충전하여, 얇고, 고강도이며, 전도성, 열전도성, 내열성, 내약품성, 항균성 등의 흑연의 우수한 특성을 겸비한 가공성이 양호한 부재, 시트를 제조할 수 있다. 기관에 다층 그래핀을 적층하고, 충전하는 공정에 특별히 제한은 없으며, 전술한 기관 표면에 대한 다층 그래핀의 적층 방법 등 다양한 가공 방법을 적용할 수 있다. 이들 어느 가공 방법을 적용하더라도, 다층 그래핀, 특히 단층도 포함하는 수층 그래핀이 가지는 높은 접착력에 의해, 기관 또는 그래핀 상호에 대한 무바인더에서의 적층, 충전이 가능하게 된다. 이와 같이 무바인더로 그래핀을 적층, 충전할 수 있는 것이 장점이지만, 생산성, 대면적화 등의 요인에 의해 바인더나 계면활성제 등을 사용하는 것에 대한 제한은 없다.

[0111] 구체적 흑연 필름의 가공 방법으로서, 반데르발스 결합을 통하여 이루어지므로, 다층 그래핀을 기관 표면에 접촉시키고 반데르발스 결합을 발현시킬 수 있는 수단이라면, 어떠한 수단이라도 바람직하게 사용할 수 있다. 다층 그래핀 집합체를 기관 표면에 마찰하는 방법, 다층 그래핀 집합체로부터 조제된 다층 그래핀 분산액에 기관 표면을 접촉시킨 후, 기관 표면으로부터 용매를 제거하는 방법, 냉간 압연, 열간 압연, 롤 프레스, 핫 프레스 등을 사용하여, 기관과 그래핀의 접착력을 높이는 방법, 이들 방법을 적절하게 조합하고, 반복하는 방법 등을 흑연 필름의 가공 방법으로서 예로 들 수 있다. 또한, 흑연 필름의 강도를 높이기 위하여, 그래핀 분산액 중에 바인더 성분이나 이 분야에서 통상적으로 사용되는 첨가제(예를 들면, 증점제, 분산제, 희박화제 등)를 가할 수도 있다.

[0112] 터치 패널용 투명 도전 필름의 투명 도전막을 형성하는 경우에는, 높은 광투과성이 요구되므로, 섬유상, 튜브형의 다층 그래핀을 사용하고, 비교적 낮은 피복율로 광투과성을 유지하면서, 전기가 흐르는 도전 패스를 형성하는 것이 유효하다.

[0113] <두껍고 얇은(thick and thin) 패턴>

[0114] 본 발명에 따른 다층 그래핀 피복 기관 중, 다층 그래핀 피복층의 두껍고 얇음에 따른 패턴을 가지는 다층 그래

핀 피복 기관(패턴을 가진 다층 그래핀 피복 기관)은, 상기 패턴에 일치하는 표면의 요철을 구비한 전사형(轉寫型)을 준비하고, 상기 전사형의 표면에 기관(수지 필름, 부직포, 종이 등)의 배면을 중첩시키고, 상기 기관의 표면에 다층 그래핀 집합체로부터 이것을 구성하는 다층 그래핀을 마찰함으로써, 제조할 수 있다.

[0115] 여기에, 「패턴」이란, 두껍고 얇음이 있는 피복층의 한쪽, 예를 들면, 두꺼운 쪽의 피복층(두꺼운 층)에 의해 형성되는, 도형 또는 도안을 말하여, 예를 들면, 격자형, 망형, 물방울 모양 등이 있지만, 이들로 한정되지 않는다. 패턴으로서, 회로(예를 들면, 전자 회로 등)의 배치도를 사용할 수도 있다. 패턴에 있어서, 두꺼운 층 부분은, 예를 들면, 도전층으로서 사용할 수 있다. 상기 두꺼운 층 부분은 연속되어 있는 층일 수도 있다. 또한, 얇은 쪽의 피복층(박층 부분)은, 예를 들면, 광투과성을 확보하는데 사용할 수 있다.

[0116] 「전사형」이란, 표면의 요철로 이루어지는 패턴을 구비한 지지체로서, 전사형의 블록부가, 오목부에 비해 강한 힘으로 기관을 아래로부터 지지하고, 이로써, 블록부 상의 기관 표면에, 오목부보다 두껍게 다층 그래핀을 마찰함으로써, 상기 패턴을, 기관의 표면에 재현시키는 기능을 하는 것이다. 전사형의 형태는, 예를 들면, 평판형이라도 되고, 곡면형이라도 된다. 전사형의 재질은, 마찰에 견딜 수 있는 강도를 가지는 것이면 특별히 제한은 없으며, 이와 같은 재질로서는, 예를 들면, 금속(예를 들면, 알루미늄 등), 세라믹스 등이 있다.

[0117] 또한, 마찰 시에는, 기관이 「 $\pi$ 전자 결합을 가지는 수지로 이루어지는 필름이나 상기 수지의 섬유로 이루어지는 부직포」인 경우에는, 상기 기관의 표면을 가열해 둘 수도 있다. 이렇게 함으로써, 수지가 연화되어, 전사형과 밀착되므로, 전사형 패턴을 기관 표면에 재현하기 쉬워진다. 가열 온도는, 수지의 종류에 따라 다르지만, 바람직한 범위로서는, 약 30℃~350℃, 보다 바람직하게는 약 50℃~250℃를 예로 들 수 있다. 이 경우에 있어서, 기관을 가열하는 것은, 통상적인 방법에 의해 행할 수 있고, 예를 들면, 열전도성이 양호한 금속제의 전사형 등을 사용하여, 이것을 소정의 온도로 설정한 핫 플레이트 상에 있어서, 잠시동안 유지하여 전사형 표면을 가열한 후, 그 위에 기관을 중첩시킴으로써, 달성할 수 있다.

[0118] 그리고, 「패턴을 가진 다층 그래핀 피복 기관의 제조 방법」에 대해서는, 전술한 것 외에도, 이것과 모순되지 않는다면 「다층 그래핀 피복 기관의 제조 방법」에 대한 설명을 적용할 수 있다.

[0119] 이와 같이 하여 얻어지는 패턴을 가진 다층 그래핀 피복 기관은, 투명성과 도전성을 겸비한 투명 도전막으로서 유용하며, 그 외에 패턴으로서 회로를 이용하면, 막 자체가 회로로서도 기능하는 것이다. 또한, 패턴을 가진 다층 그래핀 피복 기관은, 방열성 시트, 정전기 제거 시트 등으로서도 이용할 수 있다.

[0120] 본 발명에 있어서, 수소량은, 금속 재료의 수소 정량 방법 통칙(JIS Z 2614 : 1990. 분석 방법은 「강(鋼)」의 조건인 불활성 가스 가열법에 따른다. 구체적으로는 아르곤 가스 분위기 중에서 시료를 2000℃까지 가열시키고, 발생한 수소의 적산량을 가스 크로마토그래피에 의해 측정함)에 의해 측정된 것이다.

[0121] 또한, 분립체는, 그것을 구성하는 입자의 사이즈나 형상에 명확한 한정은 없지만, 상대적으로 섬세한 입자로 이루어지는 분체 또는 비교적 조대(粗大)한 입자의 집합체로 이루어지는 입체를 포함한다.

[0122] 또한, 개기공율(외관 기공율)은, 재료의 외형상으로부터 구해지는 체적 중에 존재하는, 액체, 기체 등이 침입할 수 있는 공극(개기공) 용적의 비율이다. 일반적으로는, 개기공율이 높은 재료는 연속 구멍을 가지며 기체 투과성을 가진다. 본 명세서에 있어서, 개기공율은, 이하의 계산식에 의해 구해진다.

[0123] 
$$\text{개기공율}(\%) = \{(\text{겉보기 비중}-\text{부피 비중})/\text{겉보기 비중}\} \times 100$$

[0124] 겉보기 비중 : 분쇄하지 않은 상태의 시료를 사용하여, 헬륨 가스 치환 피크노미터법에 의해, 시마즈 제작소에서 제조한 밀도계 AccuPyc1330-PCW를 사용하여 측정함

[0125] 부피 비중 : 시료 중량을, 시료의 외형 치수로부터 산출하고 체적으로 나눈 값

[0126] 또한, 전체 기공율은, 재료의 외형상으로부터 구해지는 체적 중에 존재하는 전체 공극(개기공 외에, 폐기공도 포함함) 용적의 비율이다. 본 명세서에 있어서, 전체 기공율은, 이하의 계산식에 의해 구해진다.

[0127] 
$$\text{전체 기공율}(\%) = \{(\text{진비중}-\text{부피 비중})/\text{진비중}\} \times 100$$

[0128] 진비중 : 측정 대상물에 포함되는 공극에 의한 영향을 최소화하기 위하여, 이것을 미세 분말로 분쇄한 상태에서 측정함 비중이며, 본 발명 중의 실시예나 제조예에서는 74 $\mu$ m의 체(seive)를 통과한 분말 시료로 측정하고 있다.

[0129] 그리고, 겉보기 비중, 부피 비중, 진비중은, 각각, 겉보기 밀도, 부피 밀도, 진밀도와 동일한 의미이다.

[0130] 본 명세서에 있어서, 스페이서 및 슬리브는, 모두 흑연제의 밀폐 용기 내에 넣어 사용하는 것으로서, 상기 용기

의 내벽과 가스 원료가 직접 접촉하지 않도록 양자 사이에 삽입하는 것이다. 스페이서는, 주로 가스 원료를 상하로부터 덮는 것을 말하여, 슬리브는, 주로 가스 원료를 측면으로부터 덮는 것을 말하지만, 용기의 형상에 따라서는, 양자를 구별하는 의미가 없는 경우도 있을 수 있다.

- [0131] 「벌크상」, 「벌크 상태」 또는 「벌크 구조체」에 있어서의 「벌크」란, 기본이 되는 구성 단위가 이어진 것을 의미한다.
- [0132] 평균 입자 직경[입자 사이즈(평균)]은, 레이저 회절식 입도 분포 측정 장치를 사용하여, 레이저 회절·산란법에 의해 측정하였다. 즉, 입자군에 레이저광을 조사하고, 거기로부터 발해지는 회절·산란 광의 강도 분포 패턴으로부터, 계산에 의해 입도 분포를 구하였다.
- [0133] 본 명세서에 있어서, 수치의 범위를, 예를 들면, 1200~1900으로 나타낸 경우에는, 1200 이상 1900 이하를 의미한다.
- [0134] [실시에]
- [0135] 이하 실시예를 예로 들어 본 발명을 설명하지만, 본 발명은 이들로 한정되는 것은 아니다.
- [0136] 실시예 1
- [0137] 제조예 1에서 얻은 다층 그래핀피로부터, 크기가 수 mm~수십 mm이며, 손으로 잡을 수 있는 것을 골라냈다. 상기 그래핀피의 표면의 SEM을 도 15에 나타내었다. 크기가 수  $\mu\text{m}$ 로 두께가 극히 얇은 꽃잎형 다층 그래핀으로 이루어지며, 이들이 다수 집합한 구조인 것을 알 수 있다.
- [0138] 두께가 300 $\mu\text{m}$ 인 PET 수지 필름을 30 mm×30 mm의 형상으로 잘라내고, 에틸 알코올에 적신 면봉으로 표면을 닦아내어 세정하고·탈지 처리를 행하여, 기관으로 만들었다.
- [0139] 기관의 표면과, 상기 다층 그래핀피를 손으로 잡고 마찰시켜, 기관과 다층 그래핀피의 계면에서 마찰력을 생기게 하여, 기관 표면에, 다층 그래핀을 적층시키고 피복층을 형성하였다. 다층 그래핀피를 기관 표면과 마찰하는 것은, 먼저 필름 상의 하나의 방향(이것을 세로 방향이라고 함), 다음으로, 세로 방향에 대하여 직교하는 가로 방향, 또한 세로 방향에 대하여 45° 방향, 또한 세로 방향에 대하여 315° 방향에 있어서, 각각의 방향의 끝에서 끝까지 1회 마찰한 것을, 마찰 횟수 1회로 카운트하여 복수회 실시하고, 충분한 표면 도전성을 얻을 수 있도록, 모든 기관 표면에 다층 그래핀이 전사되도록 했다.
- [0140] 얻어진 다층 그래핀 피복 기관(투명 도전막)의 표면은, 얇은 회색을 나타내며, 상기 막을 통하여 신문 등의 활자가 판독 가능하였다. 상기 투명 도전막 표면의 광학 현미경 사진을 도 16에, SEM 사진을 도 17 및 도 18에 각각 나타내었다. 이들로부터, 기관의 표면에, 다층 그래핀이 간극없이 피복되어 있는 것을 확인할 수 있었다. 기관의 PET 수지 필름은 전기 전도성이 없기 때문에, 전자선을 조사한 경우에 기관 표면의 전자 밀도가 높아져 기관이 과열 변형되므로, SEM 관찰이 곤란하지만, 다층 그래핀이 피복된 기관에서는, 그 표면에서 전자 전도성이 생겨, SEM으로 그 표면을 안정적으로 관찰할 수 있었다.
- [0141] 얻어진 투명 도전막의 표면 저항은, 미쓰비시 화학 아날리테크사에서 제조한 표면 저항 측정 장치(저항울계·로레스타 EPMCP-T360형)를 사용하여, 4단자 4탐침법에 따른 정전류 인가 방식에 의해 측정하였다(이하에서도, 동일한 방법에 의해, 표면 저항을 측정하였다). 광투과성에 대해서는, 가시 자외분광 광도계(에즈원사 제조, CE1021)를 사용하여, 400 nm, 500 nm, 600 nm, 700 nm의 각 파장에서의 광투과율을 측정하였다(이하에서도, 동일한 방법에 의해, 광투과율을 측정하였다). 이들 결과를, 표 1-1 및 표 1-2에 나타내었다.
- [0142] 기관으로서 사용한 PET 수지 필름에서는, 가시광선 영역의 광은 87.9%의 투과율로 투명하지만, 전기 전도성이 없으므로 표면 저항은 무한대가 되어 측정이 불가능하였다. 이에 비해, 다층 그래핀피를 마찰함으로써, 표면에 다층 그래핀으로 이루어지는 피복층이 형성된 것은, 마찰 횟수에 따라 그 값이 상이하지만, 광투과성을 유지하면서 충분한 전기 전도성을 얻을 수 있어 그래핀으로 이루어지는 피복층의 두께가 극히 얇으면서, 전기적인 배선막으로서 사용 가능한 표면 저항값을 얻을 수 있었다.

[0143] [표 1-1]

	마찰 횟수	광투과율(%)				평균값
		400 nm	500 nm	600 nm	700 nm	
PET 필름	0	86.3	88	88.6	88.8	87.9
실시에 1	10	21.9	26.2	28.4	29.7	26.6
	5	26.3	28.4	31.9	31.7	29.6
	3	53.4	56.6	59.1	60.7	57.7

[0144]

[0145] [표 1-2]

	마찰 횟수	표면 저항 ( $\Omega / \square$ )			
		측정 1	측정 2	측정 3	평균값
PET 필름	0	측정 불능	측정 불능	측정 불능	측정 불능
실시에 1	10	1,350	1,800	1,300	1,480
	5	3,450	3,050	2,820	3,110
	3	14,870	6,280	14,070	11,740

[0146]

[0147] 실시예 2

[0148] 제조예 2-1~2-6의 다층 그래핀피, 및 제조예 2에서 준비한 인조 흑연 A(신일본 테크노 카본사, IGS895), 인조 흑연 B(도호 카본사, MGY-72)를, 흑연 재료로서 준비했다. 이들의 진밀도, 겉보기 밀도, 부피 밀도 및 전체 기공율을 표 2-1에 나타내었다.

[0149] 이들 흑연 재료를 사용하여, 실시예 1과 동일한 방법으로 처리하여, 다층 그래핀 피복 기판을 제조하였다. 이때, 흑연 재료를 기판에 마찰하는 횟수는, 어느 경우에도 5회로 하였다.

[0150] 각 흑연 재료에 대하여, 기판 표면에 다층 그래핀으로 이루어지는 피복층이 형성되었는지의 여부를, 광학 현미경으로 관찰했다. 또한, 얻어진 기판에 대한, 광투과율 및 표면 저항을 측정하였다. 결과를, 표 2-2 및 표 2-3에 나타내었다.

[0151] 시판중인 인조 흑연 A 및 B으로는, PET 수지 필름 표면에 피복층이 전혀 형성되지 않았고, 표면 저항은 전류가 흐르지 않아 무한대이며 측정이 불가능하였다. 한편, 다층 그래핀피로는, 진밀도가  $1.85 \text{ g/cm}^3$  미만인 경우에, 다층 그래핀에 의한 피복층이 형성되기 어렵고, 진밀도가 대략  $1.85 \text{ g/cm}^3$  이상이면서 전체 기공율이 대체로 40% 이상일 것이, 피복층의 형성에 필요한 것으로 여겨진다. 또한, 진밀도가 대체로  $2.0 \text{ g/cm}^3$  이상이면서 전체 기공율이 대략 50% 이상인 경우에, 양호한 피복층이 형성되고, 균일한 피복면을 얻을 수 있는 것으로 여겨진다. 도 19에, 실시예 2-4의 피복층의 표면의 SEM을 나타낸다. 그리고, 도 19에 있어서는, 부분적으로 꽃잎형의 다층 그래핀이 박리되어 있는 상태가 관찰되었다.

[0152] [표 2-1]

제조예	진밀도 $\text{g/cm}^3$	겉보기밀도 $\text{g/cm}^3$	부피밀도 $\text{g/cm}^3$	전체기공율 %
2-1	1.73	1.68	1.15	33.5
2-2	1.84	1.73	1.05	42.9
2-3	1.88	1.61	1.10	41.5
2-4	1.93	1.82	0.99	48.7
2-5	2.04	1.85	0.97	52.5
2-6	2.16	1.21	0.70	67.6
인조흑연 A	2.12	2.09	1.98	6.6
인조흑연 B	2.13	2.02	1.86	12.7

[0153]

[0154] [표 2-2]

실시예	원료	피복층	광투과율(%)				평균값
			400nm	500nm	600nm	700nm	
2-1	제조예 2-1	성막되지 않음	85.1	85.3	85.9	87.0	85.8
2-2	제조예 2-2	성막되지 않음	85.0	84.9	86.2	87.8	86.0
2-3	제조예 2-3	약간 성막	76.5	77.3	78.9	80.5	78.3
2-4	제조예 2-4	성막	65.6	69.1	68.9	70.4	68.5
2-5	제조예 2-5	성막	57.9	59.8	63.9	66.3	62.0
2-6	제조예 2-6	성막되며, 또한 균일한 피복면	51.4	55.5	57.4	58.9	55.8
2-7	인조 흑연 A	성막되지 않음	83.2	84.0	85.1	87.0	84.8
2-8	인조 흑연 B	성막되지 않음	82.8	83.1	84.0	86.4	84.1

[0155]

[0156] [표 2-3]

실시예	표면 저항 ( $\Omega/\square$ )			평균값
	측정 1	측정 2	측정 3	
2-1	측정 불능	측정 불능	측정 불능	
2-2	측정 불능	측정 불능	측정 불능	
2-3	340,000	315,600	556,890	404,163
2-4	14,870	6,280	14,070	11,740
2-5	3,450	3,050	2,820	3,107
2-6	3,200	2,850	2,780	2,943
2-7	측정 불능	측정 불능	측정 불능	
2-8	측정 불능	측정 불능	측정 불능	

[0157]

[0158] 실시예 3

[0159] 두께가 300 $\mu\text{m}$ 인 PET 수지 필름, 두께가 500 $\mu\text{m}$ 인 아크릴 수지 필름, 두께가 200 $\mu\text{m}$ 인 폴리스티렌 수지 필름, 두께가 1 mm인 폴리카보네이트 수지 필름, 두께가 50 $\mu\text{m}$ 인 폴리프로필렌 수지 필름, 두께가 100 $\mu\text{m}$ 인 폴리에틸렌 수지 필름, 두께가 50 $\mu\text{m}$ 인 폴리염화 비닐 필름, 두께가 500 $\mu\text{m}$ 인 테플론(등록상표) 수지 필름, 두께가 500 $\mu\text{m}$ 인 유리판을 30 mm×30 mm의 형상으로 잘라내고, 각각의 표면을 에틸 알코올에 적신 면봉으로 닦아내어 세정하고·탈지 처리를 행하여, 기관으로 만들었다.

[0160] 이들 기관 표면에, 제조예 1에서 얻은 다층 그래핀피를 사용하여, 실시예 1 과 동일한 방법으로, 다층 그래핀으로 이루어지는 피복층이 형성되었는지의 여부를 확인하였다. 그리고, 다층 그래핀피를 기관에 마찰하는 횟수는, 5회로 하였다.

[0161] 전술한 바와 같이 얻은 기관의 표면을, 광학 현미경, SEM으로 관찰하여, 피복층 형성의 유무, 표면의 균일성을 확인하고, 결과를 표 3에 나타내었다. 유리 이외의 수지는, 다층 그래핀으로 이루어지는 피복층이 형성되었다. 특히, 분자 구조 중에 벤젠핵, 이중 결합 등의  $\pi$  전자 결합을 가지는 수지가, 양호한 피복층 형성성을 나타낸다. 이는, 그래핀이 가지는  $\pi$  전자 궤도와와의 중첩에 의해, 이들  $\pi$  전자를 가지는 수지의 표면에서, 보다 견고한 반데르발스 결합이 발현했기 때문인 것으로 여겨진다. 도 20에는, PET 수지 필름 상에 형성된, 다층 그래핀으로 이루어지는 피복층의 표면의 SEM을, 도 21에는, 아크릴 수지 필름 상에 형성된, 다층 그래핀으로 이루어지는 피복층의 표면의 SEM을, 각각 나타낸다.

[0162] [표 3]

	피복층 유무	피복층 표면의 균일성
PET 수지	유	매우 양호
아크릴 수지	유	양호
폴리스티렌 수지	유	양호
폴리카보네이트 수지	유	양호
폴리프로필렌 수지	유	불균일
폴리에틸렌 수지	유	불균일
폴리염화 비닐	유	불균일
테플론 수지	유	불균일
유리	무	

[0163]

[0164]

실시예 4

[0165]

두께가 300 $\mu$ m인 동판, 두께가 70 $\mu$ m인 동박, 두께가 30 $\mu$ m인 알루미늄 박, 및 두께가 200 $\mu$ m인 티탄판에 대해서는 30 mm×30 mm의 형상으로, 두께가 125 $\mu$ m인 실리콘 웨이퍼, 두께가 150 $\mu$ m인 SiC 기판, 두께가 125 $\mu$ m인 질화 알루미늄 기판, 두께가 100 $\mu$ m인 GaN 기판, 두께가 125 $\mu$ m인 유리질 카본 기판, 및 두께가 100 $\mu$ m인 사파이어 기판에 대해서는  $\phi$ 50 mm의 형상으로 잘라내고, 에틸 알코올에 적신 면봉으로 표면을 닦아내어 세정하고·탈지 처리를 행하여, 기판으로 만들었다.

[0166]

이들 기판 표면에, 제조예 1에서 얻은 다층 그래핀피를 사용하여, 실시예 1 과 동일한 방법으로 처리하여, 다층 그래핀으로 이루어지는 피복층이 형성되었는지의 여부를 확인하였다. 그리고, 다층 그래핀피를 기판에 마찰하는 횟수는, 5회로 하였다.

[0167]

전술한 바와 같이 얻은 기판의 표면을, 광학 현미경, SEM으로 관찰하여, 피복층 형성의 유무, 표면의 균일성을 확인하고, 결과를 표 4에 나타내었다. 동판, 동박, 알루미늄 박, 티탄판, 유리질 카본 기판, 및 사파이어 기판에서, 다층 그래핀으로 이루어지는 피복층을 확인할 수 있었다. 피복면의 균일성은, 동판, 동박이 가장 양호하여, 표면 전체가 다층 그래핀으로 덮혀 있었다. 도 22에, 동판의 표면에 형성된, 다층 그래핀으로 이루어지는 피복층의 표면의 SEM을 나타낸다.

[0168]

[표 4]

	피복층 유무	피복층 표면의 균일성
동판	유	양호
동박	유	양호
알루미늄박	유	부분적으로 부착
티탄 판	유	부분적으로 부착
실리콘 웨이퍼	무	
SiC 기판	무	
질화 알루미늄 기판	무	
유리질 카본 기판	유	부분적으로 부착
사파이어 기판	유	부분적으로 부착

[0169]

[0170]

실시예 5

[0171]

마쓰나미유리사에서 제조한 슬라이드글라스(폭 26 mm×길이 76 mm×두께 0.8 mm)의 전체면을, 에탄올을 사용하여 닦아내어 세정하고·탈지 처리하였다. 폴리에스테르 수지(유니치카사 제조)와 아크릴 수지를 1 : 1의 중량비로 혼합하고, N,N-디메틸포름아미드에 침지하여, 수지 농도가 5000 ppm인 용액을 조제했다. 가부시키가이샤 SDI에서 제조한 마이크로 스피드 딥 코터를 사용하여, 50℃의 온도에서, 10 $\mu$ m/초의 인상 속도로, 유리 표면에 수지를 코팅했다. 제조한 수지 코트 유리를, 24시간 풍건(風乾)시켜, 다층 그래핀 피복층 형성용 기판으로 만들었다.

[0172]

이 기판 표면에, 제조예 1에서 얻은 다층 그래핀피를 사용하여, 실시예 3과 동일한 방법으로 처리한 바, 기판 표면에, 다층 그래핀으로 이루어지는 피복층이 형성되고, 유리·수지·그래핀으로 이루어지는 투명한 복합 재료를 얻었다.

[0173]

실시예 6

[0174]

0.1 중량%의 라우릴 황산 나트륨을 포함하는 물(물+계면활성제), N,N-디메틸포름아미드(DMF), 2-메톡시에탄올

의 3종류의 용매를 준비했다. 제조에 1에서 얻은 다층 그래핀피를, 각 용매에 대한 중량비가 0.1 중량%로 되도록 각각 칭량(稱量)하고, 혼합한 후에, 금속제 커터를 가지는 습식 믹서에 의해, 회전수 1000 rpm으로 15분간 해쇄(解碎) 처리를 행하여, 다층 그래핀피가 해쇄된, 3종류의 다층 그래핀 분산액을 얻었다. 각 분산액을, 시판중인 초음파 세정기(탁상형 초음파 세정기 W-113, 혼다 전자사 제조)에 장전하고, 42 kHz, 100 W의 출력으로, 30분간, 초음파 인가하였다. 초음파 인가 후의 용액은, 다층 그래핀피로부터 꽃잎형의 다층 그래핀이 용매 중에 분산되므로, 흑색을 나타내고 있었다. 이어서, 이 분산액을, 800 G의 가속도로 30분간 원심분리하여, 연한 흑색의 상청액을 회수하고, 그래핀 디코트용 분산액으로 하였다.

[0175] 두께 300 $\mu$ m의 PET 수지 필름, 두께 300 $\mu$ m의 동판을 폭 20 mm×길이 70 mm로 잘라내어, 딥 코트용 기관으로 만들었다.

[0176] 가부시키가이샤 SDI사에서 제조한 마이크로 스피드 딥 코터를 사용하여, 표 5에 기재된 조건에서, PET 수지 필름 및 동판에, 딥 코팅을 행하고, 기관 표면에 대한 다층 그래핀 피복층의 형성을 시도했다.

[0177] 물+계면활성제의 용매로 PET 수지 필름에 딥 코팅한 경우에는, 용액 온도가 40℃에서는, 인상 속도 10 $\mu$ m/초에서도 다층 그래핀 피복층은 형성되지 않았고, 용액 온도가 50℃에서부터 다층 그래핀의 부분적 부착이 관찰되었고, 60℃에서 안정적으로 피복층이 형성되었다. 다만, 80℃에서는 PET 수지 필름이 열에 의해 변형되었다. 2-메톡시에탄올의 용매로, PET 수지 필름에 딥 코팅한 경우도 동일한 경향이 있었지만, 40℃의 용액 온도에서도 피복층이 형성되어, 50℃에서 안정적으로 피복층이 형성되었다. N,N-디메틸포름아미드 용액으로 동판에 딥 코팅한 경우에는, 40℃의 용액 온도에서도 피복층이 형성되고, 50℃에서 안정적으로 피복층이 형성되고, 60℃에서는 균일한 피복면을 얻을 수 있었다.

[0178] 딥 코트의 경우에는, 용매 계면으로부터 기관이 대기중에 노출될 때, 동시에 용매가 증발 건조함으로써, 용매 중에 분산되어 있는 다층 그래핀이 기관 표면에 적층되고, 피복층이 형성된다. 용액 온도가 낮은 경우에는, 용매의 증발 속도가 느리며, 용매와 기관과의 계면에서 건조가 원활하게 일어나지 않으므로, 용매 중에 분산되어 있는 그래핀이 용매 중에 그대로 존재한 채로, 안정적인 피복층의 형성이 일어나지 않은 것으로 여겨진다.

[0179] [표 5]

분산액	물+계면활성제	물+계면활성제	물+계면활성제	물+계면활성제
기관	PET	PET	PET	PET
분산액 온도	40℃	50℃	60℃	80℃
초음파 인가	있음	있음	있음	있음
인상 속도	10 $\mu$ m/초	10 $\mu$ m/초	10 $\mu$ m/초	10 $\mu$ m/초
그래핀의 성막	생기지 않음	약간 부착	다량으로 성막	기관이 변형

분산액	2-메톡시에탄올	2-메톡시에탄올	2-메톡시에탄올	2-메톡시에탄올
기관	PET	PET	PET	PET
분산액 온도	30℃	40℃	50℃	80℃
초음파 인가	있음	있음	있음	있음
인상 속도	10 $\mu$ m/초	10 $\mu$ m/초	10 $\mu$ m/초	10 $\mu$ m/초
그래핀의 성막	생기지 않음	약간 부착	다량으로 성막	기관이 변형

분산액	DMF	DMF	DMF	DMF
기관	동판	동판	동판	동판
분산액 온도	30℃	40℃	50℃	60℃
초음파 인가	있음	있음	있음	있음
인상 속도	10 $\mu$ m/초	10 $\mu$ m/초	10 $\mu$ m/초	10 $\mu$ m/초
그래핀의 성막	생기지 않음	약간 부착	다량으로 성막	균일하게 성막

[0180]

[0181] 실시예 7

[0182] 제조에 11에서 얻어진 다층 그래핀피를 마노 유발(瑪瑙乳鉢)로 분쇄하고, 분쇄 후의 시료를 디메틸포름아미드에 투입하여, 흑연량이 5 중량%인 혼합 용액을 제조하였다. 이 혼합 용액을 초음파 세정기(W-113, 혼다전자사 제조)에 의해 초음파를 인가(42 kHz의 주파수로 30분간, 출력 100 W)한 후에, 원심분리(700 G의 가속도로 30분)에 의해 고형분을 침강(沈降)시켰다. 얻어진 용액의 상청액을 사용하여, 용액 중에 분산되어 있는 그래핀을 TEM 관찰용 마이크로그리드로 여과하고, 마이크로그리드 상에 포착된 성분에 대한 TEM 관찰을 행했다. TEM 관찰 결과, 도 23과 같이 얇은 시트형으로 존재하고 있는 것(다층 그래핀)이 다수 관찰되었다. 도 24에 얇은 시트형으

로 얻어진 다층 그래핀의 단부의 TEM에 의한 격자상을 나타냈으나, 그래핀층이 7층 정도 적층한 상태를 확인할 수 있었고, 이러한 사실로부터 두께 약 2.1 nm의 다층 그래핀을 얻을 수 있는 것을 확인하였다.

- [0183] 실시예 8
- [0184] 0.1 중량%의 라우릴 황산 나트륨을 포함하는 물(물+계면활성제)을 준비하고, 실시예 6와 동일한 방법으로 처리하여, 다층 그래핀 분산액을 얻었다. 상기 분산액을, 그래핀 스프레이 코팅용 분산액으로 하였다.
- [0185] 가부시키가이샤 키소과워틀의 미니콤팩레서(TYPE226)를 준비하고, 이 회사에서 제조한 에어 브러시(E1307N)에 접속하였다. 에어 브러시의 액체 용기에 분산액을 충전하고, 0.2 MPa의 공기압에 의해, 분산액을 분출 가능하도록 조정하였다. 그리고, 에어 브러시의 노즐 직경은, 내경 0.4 mm로 하였다. 금속제의 핫 플레이트의 표면에, 30 mm×30 mm×두께 300 $\mu$ m의 PET 수지 필름을 설치하고, 그 표면에 분산액을 분사하여, 그 표면을 관찰했다. 핫 플레이트를 가열하지 않고 실시한 경우에는 표면에 액적이 남아, 필름 표면에 그래핀은 접촉되지 않았지만, 핫 플레이트를 60 $^{\circ}$ C로 가열한 경우에는, 그래핀이 접촉되어, 다층 그래핀 피복 기판을 얻을 수 있었다.
- [0186] 실시예 9
- [0187] 제조예 11에서 얻어진 다층 그래핀피를, 대략 3~5 mm의 형상으로 커터로 잘라내어 소편(小片)으로 만들었다. 외경 20 mm의 원반 형상의 표면(공구 표면)을 가지는 시트를, 강철제의  $\phi$ 3 mm×길이 30 mm의 회전축에 접합한 공구를 준비하고, 상기 공구 표면에, 다층 그래핀피의 소편을 접착하였다(단, 공구 표면의 중심부로부터  $\phi$  약 9 mm의 부분에는, 다층 그래핀피를 접착하지 않았다). 접착에는, 에폭시 수지계 탄성 접착제(세메다인사 EP001N)를 사용하였다. 충분히 접착제를 경화시키기 위해 24시간 방치했다. 완성된 그래핀 코팅용 공구의 외관 사진을 도 54에 나타내었다. 공구 표면에, 소편으로 한 다층 그래핀피가 접착되어 있는 상태가 관찰되었다. 제조한 공구를 료비 가부시키가이샤에서 제조한 호비 루터(HR100)에 장착하고, 회전 제어 메모리(1)에 의해, 30 mm×30 mm×두께 300 $\mu$ m의 PET 수지 필름에, 3분간 누르면서 필름 전체면을 이동시켜, 다층 그래핀 피복 기판을 얻었다.
- [0188] 실시예 10
- [0189] 두께 120 $\mu$ m, 폭 150 mm, 길이 150 mm의 PET 수지 필름의 표면을 에틸 알코올에 적신 면봉으로 닦아내어 세정하고·탈지 처리를 행하여 기판으로 만들었다. 또한, 폭 160 mm, 길이 160 mm, 두께가 3 mm이며, 직경 5 mm인 원형의 구멍이, 구멍의 중심 위치 사이의 피치 9 mm로 전체면에 가공된 알루미늄판을, 전사형으로서 준비했다(도 55).
- [0190] 표면 온도를 70 $^{\circ}$ C로 설정한 핫 플레이트 상에, 상기 알루미늄판을 설치하고, 5분간 유지한 후에, 상기 알루미늄판 상에 PET 수지 필름의 배면을 중첩시키고, 내열성 테이프로 외주부를 고정했다. 이 PET 수지 필름(기판)의 표면에, 제조예 13에서 얻은 다층 그래핀피를 마찰하면서, 상기 표면 상에 전사형 형상이 드러나도록, 다층 그래핀을 코팅했다. 상기 기판의 전체 표면을 코팅하는데 필요한 시간은 대략 5분 정도였다. 코팅 후에, PET 수지 필름의 외주부를 10~20 mm의 폭으로 절단하고, 내열성 테이프에서의 접착 자국 등의 문제가 있는 부분을 제거하였다. 이와 같이 하여, 폭 130 mm, 길이 130 mm, 두께 120 $\mu$ m이며, 전사형의 원형의 구멍 부분을 제외한 부분에는, 다층 그래핀이 두께 약 0.5 $\mu$ m로 비교적 두껍게 코팅되고, 한편, 전사형의 원형의 구멍 부분에는, 다층 그래핀이 얇게 밖에 코팅되어 있지 않은, 다층 그래핀 피복층의 두껍고 얇음에 따른 패턴을 가지는 PET 수지 필름(패턴을 가진 다층 그래핀 피복 기판)을 얻을 수 있었다. 상기 필름의 외관 사진을 도 56에 나타내었다.
- [0191] 이와 같이 하여 얻어진, 패턴을 가진 다층 그래핀 피복 기판에 대하여, 그래핀이 두껍게 코팅된 부분과, 얇게 밖에 코팅되어 있지 않은 부분의 표면 저항을, 각각 3회 측정하고, 그 평균값을 구하였다. 광투과성에 대해서는, 400 nm, 500 nm, 600 nm, 700 nm의 각 파장에서의 광투과율을 측정하고, 그 평균값을 구하였다.
- [0192] 표면 저항(평균값)은, 두껍게 코팅된 부분에서 800 $\Omega$  / □, 얇게 밖에 코팅되어 있지 않은 부분에서는 85000 $\Omega$  / □, 또한 가시광선에서의 평균 광투과율은, 두껍게 코팅된 부분에서는 33.5%, 얇게 밖에 코팅되어 있지 않은 부분에서는 85%였다. 따라서, 필름의 전체면에 있어서, 광투과성과 도전성을 겸비한, 다층 그래핀 피복층의 두껍고 얇음에 의한 패턴을 가지는 투명 도전막을 얻을 수 있었다.
- [0193] 실시예 11
- [0194] 종이 두께 약 90 $\mu$ m, 백색도 약 84%, 칭량 70 g/m<sup>2</sup>의 카피 용지(아스크루사 제조, 상품명 멀티 페이지 슈퍼 셀렉

트 스무드)를, 폭 150 mm, 길이 150 mm로 잘라내어 기관으로 만들었다. 또한, 직경 10 $\mu$ m의 폴리에스테르 섬유로 이루어지는, 두께 70 $\mu$ m의 폴리에스테르 부직포를, 폭 150 mm, 길이 150 mm로 잘라내어, 다른 기관으로 만들었다. 이들 기관의 표면에, 각각, 제조에 13에서 얻은 다층 그래핀피를 마찰하면서, 다층 그래핀을 피복하였다. 피복은, 각 기관의 표면에 있어서, 테스터에서의 저항 측정값이 1000 $\Omega$ 을 초과할 때까지 반복적으로 실시하였다. 기관을 뒤집어, 배면에 대해서도 동일한 피복을 행하여, 표면과 배면의 양면에 대하여, 각각 임의의 10개소에서 측정된 저항값이 모두 1000 $\Omega$  미만이 되고, 그리고, 표면과 배면에서의 도통(導通)을 얻을 수 있을 때까지 실시하였다. 가공에 필요로 한 시간은, 카피지에서는 약 6분, 폴리에스테르 부직포에서는 약 8분이었다. 그리고, 테스터는 ELPA사에서 제조한 아날로그 테스터 EAT-01B를 사용하였다.

[0195] 카피지에 코팅된 다층 그래핀의 표면의 SEM을 도 57 및 도 58(도 57의 확대도)에 나타내었고, 폴리에스테르 부직포에 코팅된 다층 그래핀의 표면의 SEM을 도 59에 나타내었다. 용지의 경우에는 셀룰로오스 섬유의 표면에, 한쪽 폴리에스테르 부직포의 경우에는 폴리에스테르 섬유 표면에, 모두 무바인더로, 다층 그래핀이 코팅된 다층 그래핀 피복 기관을 얻을 수 있었다.

[0196] <마찰/핫 롤 프레스/핫 프레스>

[0197] 실시예 12

[0198] (1) 두께 110 $\mu$ m, 칭량 75 g/m<sup>2</sup>의 폴리에스테르 부직포를 핫 플레이트 상에 고정하고, 핫 플레이트 온도를 80 $^{\circ}$ C로 설정했다. 제조에 13에서 얻은 다층 그래핀피를 폴리에스테르 부직포에 마찰하면서 척층을 행하였다(처리물 1).

[0199] (2) 상기 처리물 1을, 피드 속도 2 cm/sec, 하중 280 N, 롤 온도 80 $^{\circ}$ C에서 핫 롤 프레스했다(처리물 2).

[0200] (3) 상기 처리물 2를, 열판 온도 80 $^{\circ}$ C, 하중 10000 N, 시간 10 min의 핫 프레스 처리에 제공했다(처리물 3).

[0201] (4) 상기 처리물 1~3 각각에 대하여, 두께, 부피 밀도, 저항율을 측정하였다. 또한, 처리 1, 2, 3의 다층 그래핀 피복 기관의 외관 사진을 도 60에 나타내었다. 처리물 1의 외관은 흑색이었지만, 처리물 2, 처리물 3은 금속 광택을 나타내고, 처리물 3의 다층 그래핀 피복 기관은 가장 금속적인 광택을 나타낸다. 처리물 1, 2, 3의 피복 후의 두께는 각각 83 $\mu$ m, 66 $\mu$ m, 61 $\mu$ m이며, 형상과 중량으로부터 산출한 부피 밀도(단위: g/cm<sup>3</sup>)는 각각 1.0, 1.3, 1.5이며, 롤 프레스, 핫 프레스 처리에 의해 고밀도화를 실현하였다. 고밀도화에 의해 고유 전기 저항은 감소하여, 처리물 1, 처리물 2, 처리물 3에서 각각 3.5 $\Omega$ ·cm, 1.5 $\Omega$ ·cm, 0.1 $\Omega$ ·cm였다. 그리고, 고유 전기 저항의 측정은 표면 저항계(다이아인스트루먼트사 제조, 하이레스터 UP)에 의해 실시하였다.

[0202] (5) 상기 처리물 3을, 직경 10 mm의 원반형으로 잘라내었다. 120 $^{\circ}$ C에서 1시간 건조 후의 다층 그래핀 피복 기관을 작용극으로 하고, 아르곤 가스 분위기의 글러브 박스 내에서, 금속 리튬을 반대극으로, 전해액에 LiBF<sub>4</sub>를 사용하여 양극 셀을 구성하고, 전위 범위 0~3 V, 전류 밀도 40 mA/g에서 충방전 특성을 측정하였다. 측정된 충방전 35사이클째의 가역 용량은 210 mAh/g, 쿨롱 효율은 90.1%이며, 리튬 이온 전지 음극재 및 집전체로서 충분히 기능하였다.

[0203] (6) 상기 처리물 1~3과, 상기 폴리에스테르 부직포의 열확산율을 알박 이공사에서 제조한 열확산율 측정 장치(MODEL LaserPIT-M2)를 사용하여 측정하였다. 폴리에스테르 부직포의 열확산율(10<sup>-6</sup> m<sup>2</sup>/S)은 0.02였지만, 처리물 1~3에서는 각각 0.318, 0.635, 2.502로 향상되었고, 폴리에스테르 부직포에 비해, 처리물 3에서는 약 100배의 열확산율을 얻을 수 있었다.

[0204] <잔사 그래핀 분산액 도포/핫 롤 프레스/핫 프레스>

[0205] 실시예 13

[0206] (1) 시약 특급 그레이드(와코순약)의 2-프로판올의 용매를 준비했다. 제조에 1에서 얻은 다층 그래핀피를, 용매에 대한 중량비가 0.1 중량%로 되도록 각각 칭량하고, 혼합한 후에, 금속제의 커터를 가지는 습식 믹서에 의해, 회전수 1000 rpm으로 15분간 해쇄 처리를 행하여, 다층 그래핀피를 해쇄한 후, 혼합액을, 시판중인 초음파 세정기(탁상형 초음파 세정기 W-113, 혼다전자사 제조)에 장전하고, 42 kHz, 100 W의 출력으로, 30분간, 초음파 인가하였다. 초음파 인가 후의 혼합액은, 다층 그래핀피로부터 꽃잎형의 다층 그래핀이 용매 중에 분산되어, 흑색을 나타내고 있었다. 이어서, 이 분산액을, 800 G의 가속도로 30분간 원심분리하여, 상청액을 제거하였다. 흑색 잔사를 회수하고, 상기 잔사에, 2-프로판올을, 그래핀 분산량이 30 wt%로 되도록 주입하고 교반하여, 잔사

그래핀 분산액을 제조하였다.

[0207] (2) 두께 110 $\mu$ m, 칭량 75 g/m<sup>2</sup>의 폴리에스테르 부직포 E, 두께 50 $\mu$ m, 칭량 40 g/m<sup>2</sup>의 폴리에스테르 부직포 F를 준비하고, 80 $^{\circ}$ C로 설정된 핫 플레이트 상에 설치하였다. 상기 (1)에서 제조한 잔사 그래핀 분산액을 수작업으로 코팅한 후, 피드 속도 1cm/sec, 하중 500 N, 물 온도 80 $^{\circ}$ C에서 핫 롤 프레스를 실시하고, 이어서, 열판 온도 80 $^{\circ}$ C, 하중 10000 N, 시간 10 min의 핫 프레스 처리를 실시하였다. 표면 저항계(다이아인스트루먼트사 제조, 하이레스터 UP)를 사용하여, 코팅면 및 배면의 저항율을 측정할 때, 부직포 E에서는 코팅면에서 측정한 경우에는 10 $\Omega$ ·cm, 배면에서 측정한 경우에는 측정 불가능(전기 저항이 과대하여 오버 레인지)이며, 두꺼운 부직포를 사용함으로써 한쪽 면이 절연면인, 도전성 및 열전도성의 시트를 얻을 수 있었다. 마찬가지로 측정한 부직포 F에서는, 양면 모두 0.1 $\Omega$ ·cm 미만이며, 부피 밀도는 1.7까지 향상되어 있었다.

[0208] <스프레이 코팅/핫 롤 프레스/핫 프레스>

[0209] 실시예 14

[0210] (1) 시약 특급 그레이드(와코순약)의 2-프로판올의 용매를 준비했다. 제조에 1에서 얻은 다층 그래핀피를, 용매에 대한 증량비가 0.1 중량%로 되도록 각각 칭량하고, 혼합한 후에, 금속제의 커터를 가지는 습식 믹서에 의해, 회전수 1000 rpm으로 15분간 해쇄 처리를 행하여, 다층 그래핀피를 해쇄한 후, 혼합액을, 시판중인 초음파 세정기(탁상형 초음파 세정기 W-113, 혼다전자사 제조)에 장전하고, 42 kHz, 100 W의 출력으로, 30분간, 초음파 인가하였다. 초음파 인가 후의 혼합액은, 다층 그래핀피로부터 꽃잎형의 다층 그래핀이 용매 중에 분산되어, 흑색을 나타내고 있었다. 이어서, 이 분산액을, 800 G의 가속도로 30분간 원심분리하고, 상청액을 회수하여 분산량이 0.05 mg/ml인 다층 그래핀 분산액을 얻었다.

[0211] (2) 가부시키가이샤 키소 파워 툴의 미니컴프레서(TYPE226)를 준비하고, 이 회사에서 제조한 에어 브러시(E1307N)에 접속하였다. 에어 브러시의 액체 용기에, 상기 (1)에서 조제한 다층 그래핀 분산액을 장전하고, 0.2 MPa의 공기압에서, 분산액을 분출 가능하도록 조정하였다. 그리고, 에어 브러시의 노즐 직경은, 내경 0.4 mm로 하였다. 80 $^{\circ}$ C의 온도로 설정한 금속제의 핫 플레이트의 표면에 가로 50 mm, 세로 50 mm, 두께 100 $\mu$ m의 PET 필름을 설치하고, 에어브러시와 기관의 거리를 110 mm로 설정하고, 20 ml의 분산액을 스프레이했다. 스프레이 코팅 후에, 120 $^{\circ}$ C로 설정한 롤 사이에서 하중 400 N의 롤 프레스를 행하고, 이어서, 140 $^{\circ}$ C로 설정한 열판에 의해 하중 10000 N로 5분간 핫 프레스를 행하였다. 스프레이 코팅 후 및 핫 프레스 후의 다층 그래핀 적층 필름의 표면 저항을 다이아인스트루먼트사에서 제조한 하이레스터 UP를 사용하여, 파장 550 nm에서의 광투과율을 자외 가시광 분광 광도계(CECIL사 제조, Auris CE2021)를 사용하여 측정하였다. 스프레이 코팅 직후의 광투과율은 70%, 표면 저항은 800000 $\Omega$  / □이며, 핫 프레스 후에는 광투과율은 55%로 저하되었지만, 표면 저항은 1500 $\Omega$  / □로 향상되었다. 스프레이 코팅 후의 필름, 또한 핫 롤 프레스 및 핫 프레스를 실시한 후의 필름 각각에 대하여, 표면을 FE-SEM으로 관찰했다[도 61의 (a) : 스프레이 코팅 후의 필름, (b) : 핫 롤 프레스 및 핫 프레스 실시 후의 필름]. 전반적으로 그래핀이 응집된 상태가 관찰되었지만, 핫 롤과 핫 프레스 처리에 의해 그래핀이 평면적으로 필름 상에 정착되었고, 그뿐만 아니라 그래핀 사이의 접촉점이 증가하여 도전 패스 형성이 촉진되어 있었다.

[0212] <1유체 방식 스프레이 코팅>

[0213] 실시예 15

[0214] 실시예 14의 (1)에서 조제한 다층 그래핀 분산액을 사용하여, 공기압으로 실린더 내의 분산액을 선단이 미세한 노즐로부터 미량 돌출시키는 정밀 디스펜서에 의해, 1유체 방식의 스프레이 코팅을 실시하였다. 즉, 내경 100 $\mu$ m의 노즐을 사용하여, 분산액을 공급하는 전자 밸브의 개폐 시간, 개폐 거리, 인가 공기 압력을 조정하고, 대략 500 $\mu$ m 사이즈의 미량 액적을 0.5 mm 간격으로, 가열된 기관 상에 적하하였다. 기관으로서, PET 필름 및 동판을 사용하였고, 가열 온도는 90 $^{\circ}$ C로 하였다. 적하 부분의 각 기관 표면의 상황을 FE-SEM으로 관찰했다[도 62의 (a) : PET 필름 표면의 상황, (b) : (a)의 확대도, 도 63의 (a) : 동판 표면의 상황, (b) : (a)의 확대도]. 10 $\mu$ m 전후의 크기로 두께가 얇은 그래핀이 롤형으로 수축하면서 피복된 부분이 다수 관찰되었다. 실시예 14 등의 2유체 방식의 스프레이 코팅에서는 이와 같이 얇은 그래핀은 관찰되지 않았으므로, 2유체 방식에서는, 얇은 그래핀이 공기의 흐름에 의해 날려서 제거된 부분이 많은 것으로 여겨진다. 이에 비해, 1유체 방식의 경우에는, 돌출된 액적이 거의 모두 기관이나 필름 표면에 착지되어, 얇은 그래핀을 피복하기에 적절한 프로세스인 것이 확인되었다.

[0215] <다층 그래핀피(A)>

[0216] (제조예 1)

[0217] 펠릿상의 PET 수지(평균 입자 직경 3 mm)를 불활성 가스 분위기 중에서 600℃의 최고 도달 온도에서 가소했다. 가소 후의 원료의 잔류 수소량은 22000 ppm이었다. 가소한 가소 원료를, 부피 밀도 1.80, 개기공율 10%의 재질로 구성된 나사 식(삼각 나사) 흑연 도가니에 장전하고, 나사식 윗덮개를 선회시키면서 나사를 체결하여 가소 원료를 밀폐했다. 상기 흑연 도가니를 열간 정수압 가압 장치에 장전한 후에 아르곤 가스를 사용하여 600℃의 온도, 70 MPa 압력까지 1시간에 도달시키고, 그 후 시간당 500℃의 승온 속도로 가열 및 가압하여 190 MPa의 최고 도달 압력, 1500℃의 각 최고 도달 온도로 승온 및 승압하고, 최고 도달 온도 및 압력에서 1시간 유지한 다음, 실온까지 강온 및 강압했다. 처리 후의 시료로서 다층 그래핀피(진밀도 2.08, 겉보기 밀도 1.33, 부피 밀도 0.75, 전체 기공율 63.9)를 얻었다.

[0218] (제조예 2)

[0219] 원료로서 PET 수지 대신 페놀포름알데히드 수지(평균 입자 직경 20 $\mu$ m)를 사용하였고, 또한 표 6에 나타낸 처리 조건을 사용한 점 이외는, 제조예 1과 동일한 방법으로 처리하여, 각 시료를 얻었다(제조예 2-1~제조예 2-6).

[0220] [표 6]

제조예	가소 온도 ℃	HIP 처리		
		승온 승압 패턴	최고 도달 온도 ℃	가압 가스
2-1	1000	1000℃ 도달까지 140Ma로 가압, 이후는 500℃ / Hr로 가열	2500	Ar 가스
2-2	890	800℃ 도달까지 120Ma로 가압, 이후는 500℃ / Hr로 가열	2500	Ar 가스
2-3	890	800℃ 도달까지 120Ma로 가압, 이후는 500℃ / Hr로 가열	2000	Ar 가스
2-4	890	800℃ 도달까지 120Ma로 가압, 이후는 500℃ / Hr로 가열	2000	N <sub>2</sub> 가스
2-5	890	800℃ 도달까지 120Ma로 가압, 이후는 500℃ / Hr로 가열	1800	Ar 가스
2-6	600	600℃ 도달까지 120Ma로 가압, 이후는 500℃ / Hr로 가열	1800	Ar 가스

[0221]

[0222] (제조예 3)

[0223] 평균 입자 직경 20 $\mu$ m의 페놀포름알데히드 수지 분말을 불활성 가스 분위기 중 600, 700, 900, 1000℃의 각 최고 도달 온도에서 가소했다. 가소 후의 원료의 잔류 수소량을 분석하여 표 7에 결과를 나타낸다. 각 온도에서 가소한 가소 원료를 부피 밀도 1.80, 개기공율 10%의 재질로 구성된 나사식(삼각 나사) 흑연 도가니에 장전하고, 나사식 윗덮개를 선회시키면서 나사를 체결하여 가소 원료를 밀폐했다. 상기 흑연 도가니를 열간 정수압 가압 장치에 장전한 후에 아르곤 가스를 사용하여 600℃의 온도, 70 MPa 압력까지 1시간에 도달시키고, 그 후 시간당 500℃의 승온 속도로 가열 및 가압하여 190 MPa의 최고 도달 압력, 1400℃, 1800℃, 2000℃, 2500℃의 각 최고 도달 온도로 승온 및 승압하고, 최고 도달 온도 및 압력에서 1시간 유지한 후, 실온까지 강온 및 강압했다. 흑연 도가니 삼입으로부터 인출할 때까지의 소요 시간은 8~12 시간이었다. 처리 후의 시료의 부피 밀도, 기공율, 진밀도를 측정하여 표 7에 나타내었다.

[0224] [표 7]

제조예 번호	가스(소성)		열간 정수압 가압 처리			처리 후의 시료의 물성		
	가스 °C	잔류 수소량 ppm	온도 °C	압력 MPa	유지시간 hr	진밀도 g/cm <sup>3</sup>	부피밀도 g/cm <sup>3</sup>	기공율 %
3-1	600	20000	1400	190	1	2.16	0.66	69
3-2			1800	190	1	2.16	0.63	71
3-3	700	10000	1800	190	1	2.09	0.58	72
3-4	900	5000	1800	190	1	1.88	0.68	64
3-5			2000	190	1	1.93	0.99	49
3-6			2500	190	1	1.73	1.15	34
3-7	1000	2000	2000	190	1	1.83	1.01	45

[0225]

[0226]

표 7에 나타낸 바와 같이 가스 온도가 600°C, 전술한 측정 방법에 의한 잔류 수소량이 20000 ppm인 경우가 흑연의 이론 밀도에 가장 가까운 진밀도가 얻어지고(제조예 3-1, 2), 가스 온도가 높아짐에 따라 진밀도의 값은 저하되었고(제조예 3-3, 4), 가스 온도가 900°C, 전술한 측정 방법에 의한 잔류 수소량이 5000 ppm인 경우에는, 진밀도가 1.88이 되었다(제조예 3-4). 그리고, 가스 온도가 900°C 또는 1000°C에 있어서 열간 정수압 가압 처리 시의 최고 도달 온도가 2000°C 또는 2500°C에 있어서도, 진밀도의 값은 모두 2.0 미만이다. 도 25에는 제조예 3-1의 시료 표면을, 도 26에는 도 25의 표면을 확대한 전자 현미경 사진을, 도 27에는 제조예 3-1의 시료의 파면(破面)의 전자 현미경 사진을 각각 나타내었고, 구형 가스 원료의 표면에 방사상으로 그래핀이 기상 성장되어 있다.

[0227]

도 28에는 제조예 3-5, 도 29에는 제조예 3-6의 시료의 파면의 전자 현미경 사진을 나타내었으며, 제조예 3-1에 비해 그래핀의 성장 정도가 낮고, 특히 제조예 3-6의 경우에는 2000°C 이상의 고온에서 여기된 수소에 의한 흑연의 예칭의 흔적이 관찰되었다.

[0228]

도 30에는 제조예 3-1의 라만 분광 스펙트럼의 측정 결과를 나타내었다. 1580 cm<sup>-1</sup> 부근의 SP<sup>2</sup> 흑연 결합에 의한 날카로운 피크가 관찰되며, 난층(亂層) 구조를 나타낸 1360 cm<sup>-1</sup> 부근의 피크는 거의 관찰되지 않고, 그 강도비 I1360/I1580(I<sub>B</sub>/I<sub>G</sub>)으로 표시되는 R값은 0에 가까운 값을 나타내어 결정성이 극히 우수한 구조였다. 한편, 제조예 3-5의 라만 스펙트럼의 측정 결과를 도 31에 나타내었으며, 1360 cm<sup>-1</sup> 부근의 피크가 관찰되어 그 강도비 I1360/I1580(I<sub>B</sub>/I<sub>G</sub>)은 큰 값을 나타낸다.

[0229]

(제조예 4)

[0230]

평균 입자 직경 500µm의 페놀포름알데히드 수지 분말을 불활성 가스 분위기 중 600°C의 최고 도달 온도에서 가소했다. 그 후, 열간 정수압 가압 처리 시의 최고 도달 온도를 1400°C로 한 점 이외는, 가소된 원료를 제조예 3과 동일한 방법으로 처리하였다. 흑연 도가니 삽입으로부터 인출할 때까지의 소요 시간은 12시간이었다. 처리 후의 시료의 전자 현미경 사진을 도 32에, 그 표면의 확대 사진을 도 33에 각각 나타내었다. 구형 입자의 전체 표면에 방사상으로 성장한 기상 성장 흑연이 확인되었지만, 입자가 결합된 벌크 구조체는 얻을 수 없었다. 얻어진 시료의 진밀도는 1.80이었다.

[0231]

(제조예 5)

[0232]

폐기된 음료용 페트병 재료를 잘게 재단하여, 평균 약 200µm(가로와 세로에서 가장 긴 부분의 치수) 정도로 만들고, 불활성 가스 분위기 중 600°C의 최고 도달 온도에서 가소했다. 가소된 원료를 스테인레스 유발로 분쇄하여 입상으로 만들고, 그 후, 이것을 제조예 4와 동일한 방법으로 처리하였다. 흑연 도가니 삽입으로부터 인출할 때까지의 소요 시간은 12시간이었다. 처리 후의 시료의 전자 현미경 사진을 도 34에 나타내었다. 부정형 입자의 전체 표면에 대략 방사상으로 성장된 그래핀이 확인되었다. 얻어진 시료의 진밀도는 1.90이었다.

[0233]

(제조예 6)

[0234]

평균 입자 직경 20µm의 페놀포름알데히드 수지 분말을 불활성 가스 분위기 중 700°C의 최고 도달 온도에서 가소했다. 가스 원료를 표 8에 나타낸 각 흑연 도가니에 장전하고, 나사식 윗덮개를 조여서 가스 원료를 밀폐했다. 상기 흑연 도가니를, 열간 정수압 가압 처리 시의 최고 도달 온도를 1500°C로 한 점 이외는, 제조예 4와 동일한 방법으로 처리하였다.

[0235] [표 8]

제조예 번호	흑연 도가니					스페이서	슬리브	처리후의 시료의 진밀도 g/cm <sup>3</sup>
	부피밀도 g/cm <sup>3</sup>	개기공율 %	나사			재질: 유리질 카본	재질: 유리질 카본	
			형식	피치	조수			
6-1	1.85	8	삼각나사	1	16	없음	없음	2.17
6-2	1.8	10	삼각나사	1	16	없음	없음	2.16
6-3	1.6	23	삼각나사	1	16	없음	없음	2.05
6-4	1.85	8	삼각나사	1	3	없음	없음	2.01
6-5	1.85	8	삼각나사	1	5	없음	없음	2.05
6-6	1.85	8	삼각나사	2	8	없음	없음	1.99
6-7	1.85	8	각나사	1	16	없음	없음	1.98
6-8	1.85	8	사다리꼴나사	1	16	없음	없음	2.03
6-9	1.85	8	삼각나사	1	16	있음	없음	2.19
6-10	1.85	8	삼각나사	1	16	있음	있음	2.23

[0236]

흑연 도가니의 재질로서, 보다 기공율이 높고 부피 밀도가 낮은 것을 사용함에 따라 처리 후의 시료의 진밀도가 저하되었다(제조예 6-1~6-3). 흑연 도가니의 나사 형상이, 피치 2 mm의 경우(제조예 6-6) 및 조수(條數)가 적은 경우(제조예 6-4, 제조예 6-5)에는, 제조예 6-1에 비해 진밀도가 낮았다. 또한, 흑연 도가니의 나사 형상이 삼각 나사(제조예 6-1)인 경우에 비해, 각나사(제조예 6-7), 사다리꼴 나사(제조예 6-8)에서는 낮은 진밀도가 얻어졌다.

[0238]

가스 원료를 흑연 도가니에 삽입하고, 밀폐할 때, 기체 투과성이 낮고 개기공율이 0%인 유리질 카본으로 스페이서를 제조하고, 가스 원료의 상부 및 하부를 모두 덮도록 설치한 경우에는(도 4, 제조예 6-9), 진밀도는 2.19까지 상승하였고, 또한 가스 원료의 측면부를 모두 덮도록, 슬리브를 맞추어서 사용한(도 6) 제조예 6-10에서는, 2.23의 진밀도를 얻을 수 있었다.

[0239]

<막상 다층 그래핀 집합체(B)>

[0240]

(제조예 7)

[0241]

평균 입자 직경 20 $\mu$ m의 페놀포름알데히드 수지 분말을, 불활성 가스 분위기 중 500 $^{\circ}$ C의 최고 도달 온도에서 가소했다. 가소 후의 원료의 잔류 수소량은 40000 ppm이었다. 가소 원료를 부피 밀도 1.80, 개기공율 10%의 재질로 구성된 나사식 흑연 도가니에, 유리질 카본제의 스페이서로 협지(狹持)하는 형태로 밀폐했다. 그리고, 도 35에 나타낸 바와 같이 흑연 도가니의 윗덮개의 나사를 조음으로써, 상부 스페이서가 흑연 도가니의 가이드부에서, 나사의 결합력에 의해 압력 접촉하여 밀폐도를 높이도록 했다. 이 흑연 도가니를 열간 정수압 가압 장치에 장전한 후에 아르곤 가스를 사용하여 700 $^{\circ}$ C의 온도, 70 MPa 압력까지 1시간에 도달시키고, 그 후 시간당 500 $^{\circ}$ C의 승온 속도로 가열 및 가압하여 190 MPa의 최고 도달 압력, 1800 $^{\circ}$ C의 최고 도달 온도로 승온 및 승압하고, 최고 도달 온도 및 압력에서 1시간 유지한 후, 실온까지 강온 및 강압했다. 그리고, 유리질 카본제의 스페이서는 경면 연마를 실시한 것을 사용하였다.

[0242]

처리 후의 시료를 인출한 바, 도 36에 나타낸 바와 같이 유리질 카본제의 스페이서 표면에서 은색을 나타내고, 금속적인 광택을 가진 막상의 생성물이 퇴적했다. 이 막상 생성물은 용이하게 스페이서로부터 박리할 수 있는 한편, 박막으로서 자립할 수 있는 강도를 가지고 있었다. 얻어진 막상 생성물의 표면을 전자 현미경으로 관찰한 바, 내측으로부터 외측으로 연장된 다층 그래핀이 집합하여 이루어지는 다층 그래핀 집합체의 한 형태로서, 각 다층 그래핀이, 스페이서 표면에 대하여, 대략 수직 방향으로 성장한 것이 집합하고 있는 상태가 관찰되었다. 또한, 그 중에는, 다층 그래핀이 꽃잎 모양으로 성장한 것(다층 그래핀피)도 포함되어 있었다(도 37~도 41).

[0243]

<섬유상 다층 그래핀 집합체(C)>

[0244]

(제조예 8)

[0245]

평균 입자 직경 20 $\mu$ m의 페놀포름알데히드 수지 분말을 불활성 가스 분위기 중 600 $^{\circ}$ C의 최고 도달 온도에서 소성했다. 가소된 가스 원료를 부피 밀도 1.80, 개기공율 10%의 재질로 구성된 나사식 흑연 도가니에 장전하고, 나사식 윗덮개를 선회시키면서 나사를 체결하여 가스 원료를 밀폐했다. 밀폐 후의 흑연 도가니를 열간 정수압 가압 장치에 장전한 후에 아르곤 가스를 사용하여 700 $^{\circ}$ C의 온도, 70 MPa 압력까지 1시간에 도달시키고, 그 후 시간당 300 $^{\circ}$ C의 승온 속도로 가열 및 가압하여 190 MPa의 최고 도달 압력, 1400 $^{\circ}$ C의 최고 도달 온도로 승온 및 승압하고, 최고 도달 온도 및 압력에서 1시간 유지한 후, 실온까지 강온 및 강압했다. 처리 후의 시료의 외관 밀

도는 1.60, 진밀도는 2.09였다.

[0246] 처리 후의 시료에는, 직경 수 $\mu\text{m}$ , 길이 수 $\mu\text{m}$  ~ 수 $\text{mm}$ 의 섬유상 기상 성장 탄소 섬유가 생성되었다(도 42~도 44). 이 섬유는, 내측으로부터 외측으로 연장된 다층 그래핀이 집합하여 이루어지는 다층 그래핀 집합체의 한 형태를 나타내고, 다층 그래핀이 상기 섬유의 중심으로부터 외측으로 그 흑연 결정을 성장시킨 특수한 형상을 하고 있었다. 이 섬유상 섬유는, 재료의 내부에도 존재하지만, 표면 부분에서는 매우 길게 성장하고 있었다.

[0247] (제조예 9)

[0248] HIP 처리 조건에 있어서, 700 $^{\circ}\text{C}$  이후의 승온 속도를 시간당 700 $^{\circ}\text{C}$ 로 하고, 최고 도달 온도를 1450 $^{\circ}\text{C}$ 로 한 점 이외는, 직전의 제조예와 동일한 방법으로 처리하였다. 처리 후의 시료의 외관 밀도는 1.66, 진밀도는 2.05였다. 처리 후의 시료에는, 직전의 제조예의 생성물과 동일한 형태의 것이, 마찬가지로 생성되어 있었다(도 45~도 46).

[0249] (제조예 10)

[0250] 가소의 최고 도달 온도를 500 $^{\circ}\text{C}$ , HIP 처리의 조건에 있어서, 700 $^{\circ}\text{C}$  이후의 승온 속도를 시간당 500 $^{\circ}\text{C}$ , 최고 도달 온도를 1800 $^{\circ}\text{C}$ 로 한 점 이외는, 직전의 제조예와 동일한 방법으로 처리하였다. 처리 후의 시료의 외관 밀도는 1.77, 진밀도는 2.07이었다.

[0251] 처리 후의 시료에는, 직전의 제조예의 생성물과 동일한 형태의 것이, 마찬가지로 생성되어 있었다(도 47~도 48).

[0252] <다층 그래핀피(A)>

[0253] (제조예 11)

[0254] 평균 입자 직경 20 $\mu\text{m}$ 의 페놀포름알데히드 수지 분말을, 불활성 가스 분위기 중 600 $^{\circ}\text{C}$ 의 최고 도달 온도에서 가소했다. 가소 후의 원료의 잔류 수소량은 20000 ppm이었다. 이 가소 원료를 부피 밀도 1.80, 개기공율 10%의 재질로 구성된 나사식 흑연 도가니에 장전하고, 나사식 윗덮개를 선회시키면서 나사를 체결하여 가소 원료를 밀폐했다. 밀폐 후의 흑연 도가니를 열간 정수압 가압 장치에 장전한 후에 아르곤 가스를 사용하여 700 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도, 70 MPa의 압력까지 1시간에 도달시키고, 그 후 시간당 500 $^{\circ}\text{C}$ 의 승온 속도로 가열 및 가압하여 190 MPa의 최고 도달 압력 및 1800 $^{\circ}\text{C}$ 의 최고 도달 온도로 승온 및 승압하여, 최고 도달 온도 및 압력에서 1시간 유지한 후, 실온까지 강온 및 강압했다. 얻어진 벌크상 생성물의 진밀도는, 2.17이었다. 또한, 얻어진 기상 성장 흑연의 SEM을 도 49에, 그것을 확대한 것을 도 50에 각각 나타내었으며, 내측으로부터 외측으로 연장된, 다층 그래핀이 집합하여 덩어리를 형성하고 있었다.

[0255] <벽개한 다층 그래핀피(D)>

[0256] (제조예 12)

[0257] 제조예 3-2의 다층 그래핀피 5 g을 유리제 삼각 플라스크에 칭량하고, 진한 황산 80 ml, 진한 질산 20 ml의 혼합 용액을 더하여, 테플론(등록상표)제의 스테러에 의해 교반시키면서 24시간 반응시켰다. 피상의 시료는, 반응 개시 후 30분 정도로부터, 흑연 층 사이에 황산 이온이 침입한 흑연 황산 층간 화합물의 생성에 의해, 서서히 붕괴하고, 반응 종료 후에는 미세 입자가 용액 중에 분산된 상태에 도달했다. 반응 후의 시료를 건조시킨 후에 세라믹체의 자성 도가니에 장전하고, 700 $^{\circ}\text{C}$ 로 가열한 전기로 중에 자성 도가니마다 투입하여 급격한 열처리를 행하였다. 700 $^{\circ}\text{C}$ 로 설정한 전기로에서의 급격한 열처리에 의해, 열처리 후의 시료는 3배 정도의 용적으로 팽창되었다. 도 51, 도 52에는, 열처리 후의 시료의 SEM을 나타내었으며, 열처리에 의해 다층 그래핀 층간으로부터 급격하게 황산 이온이 분해되어 방출됨으로써, 보다 얇은 다층 그래핀으로 벽개된 상태가 관찰되었다.

[0258] <다층 그래핀피(A)>

[0259] (제조예 13)

[0260] 펠릿상 PET 수지(평균 입자 직경 3 mm)를 불활성 가스 분위기 중 600 $^{\circ}\text{C}$ 의 최고 도달 온도에서 가소했다. 가소 후의 원료(가소 원료)를 분쇄하고, 분급하여, 평균 입자 직경 약 10 $\mu\text{m}$ ~100 $\mu\text{m}$ 의 가소 원료를 얻었다. 가소 후의 원료의 잔류 수소량은 22000 ppm이었다. 가소된 가소 원료를, 부피 밀도 1.80, 개기공율 10%의 재질로 구성된 나사식(삼각 나사) 흑연 도가니에 장전하고, 나사식 윗덮개를 선회시키면서 나사를 체결하여 가소 원료를 밀폐했다. 상기 흑연 도가니를 열간 정수압 가압 장치에 장전한 후에 아르곤 가스를 사용하여 600 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도, 70

MPa 압력까지 1시간에 도달시키고, 그 후 시간당 500℃의 승온 속도로 가열 및 가압하여 190 MPa의 최고 도달 압력 및 1500℃의 각 최고 도달 온도로 승온 및 승압하고, 최고 도달 온도 압력에서 1시간 유지한 후, 실온까지 강온 및 강압했다. 처리 후의 시료로서 다층 그래핀피(진밀도 2.08, 겉보기 밀도 1.33, 부피 밀도 0.75, 전체 기공율 63.9)를 얻었다.

[0261] [산업상 이용가능성]

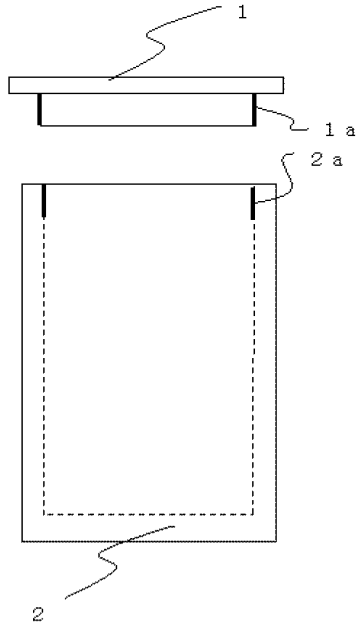
[0262] 본 발명은, 다층 그래핀 피복 기관의 신규한 제조 방법을 제공한다. 전술한 다층 그래핀 피복 기관은, 투명 도전막 또는 도전막으로서 액정 디스플레이, 플라즈마 디스플레이 등의 패널용 전극, 노트북 컴퓨터, 휴대 전화기, 터치 패널 등의 표시 소자용 전극, 또는 리튬 이온 전지, 리튬 이온 커패시터, 연료 전지, 박막 태양 전지, 그 외에 1차 전지, 2차 전지 등의 전극 등에 이용 가능하다.

**부호의 설명**

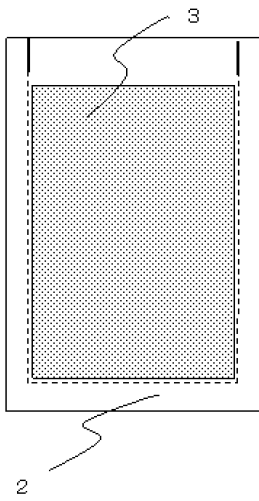
- [0263]
- 1: 도가니 덮개부
  - 1a: 도가니 덮개부의 외주부
  - 2: 도가니 본체
  - 2a: 도가니 본체의 상부 내벽
  - 3: 가소 원료
  - 4: 스페이서
  - 5: 슬리브
  - 6: 가소 원료 입자
  - 6a: 기체
  - 6s: 가소 원료 입자의 표면
  - 7: 그래핀
  - 7a: 흑연 육각망 면의 면 내측 방향(흑연 결정의 a축 방향)
  - 7c: 흑연 결정의 c축 방향
  - 8: 다층 그래핀 집합체
  - 9: 받침대
  - 10: 파지부(손으로 잡는 부분)
  - 11: 회전축
  - 12: 접착층(다층 그래핀 집합체를 받침대에 접착하고 있는 접착재층)

도면

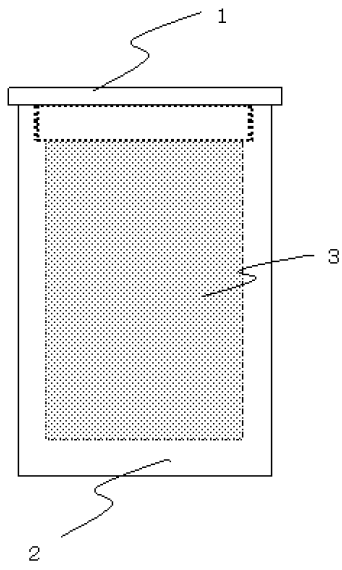
도면1



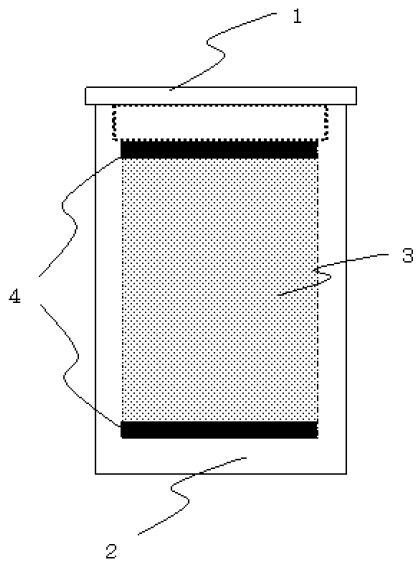
도면2



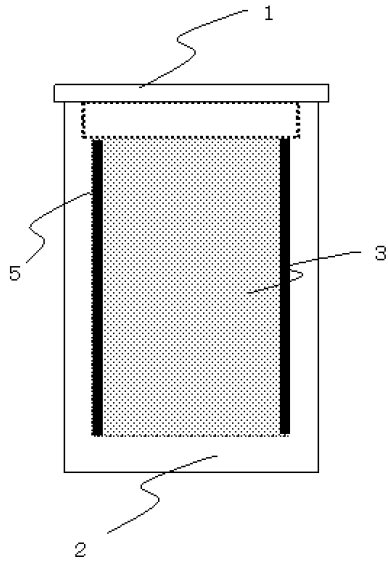
도면3



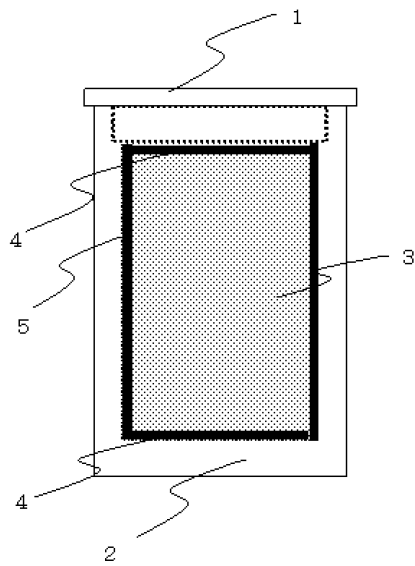
도면4



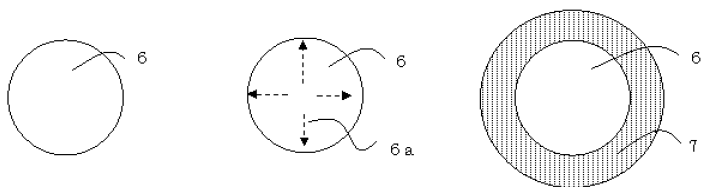
도면5



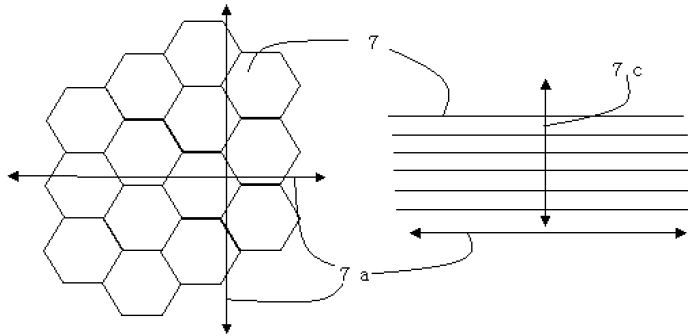
도면6



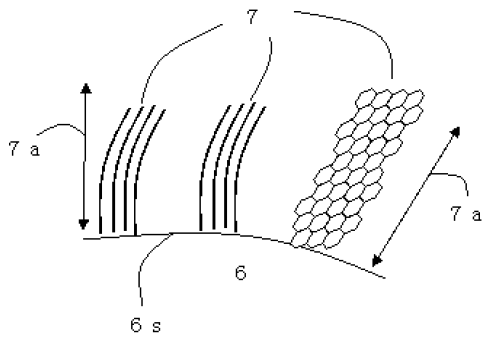
도면7



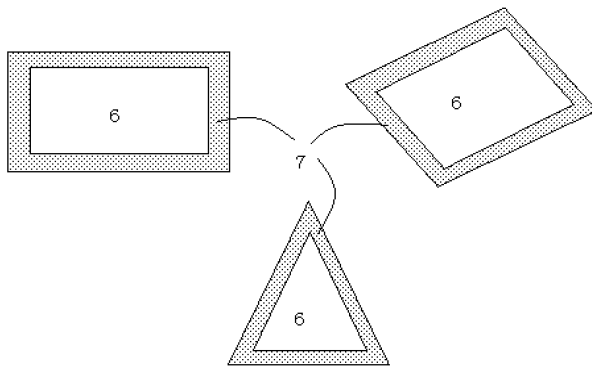
도면8



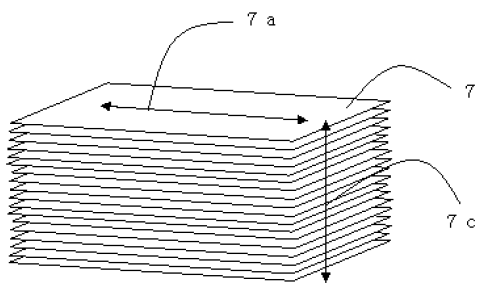
도면9



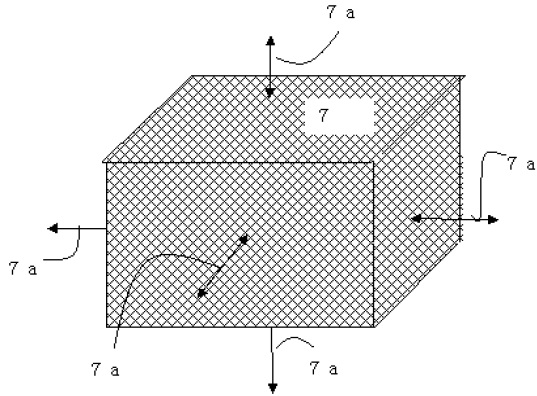
도면10



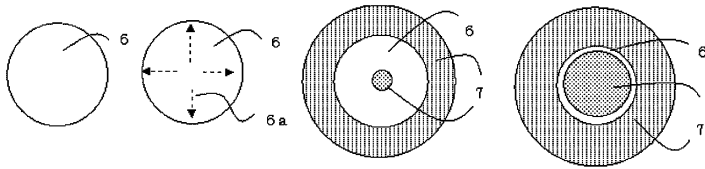
도면11



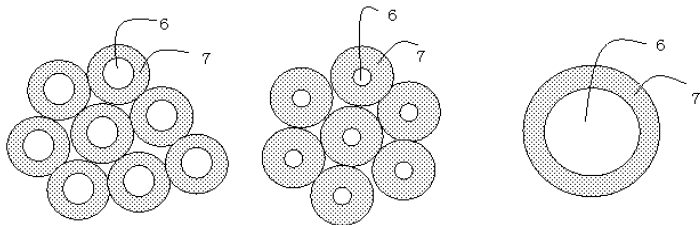
도면12



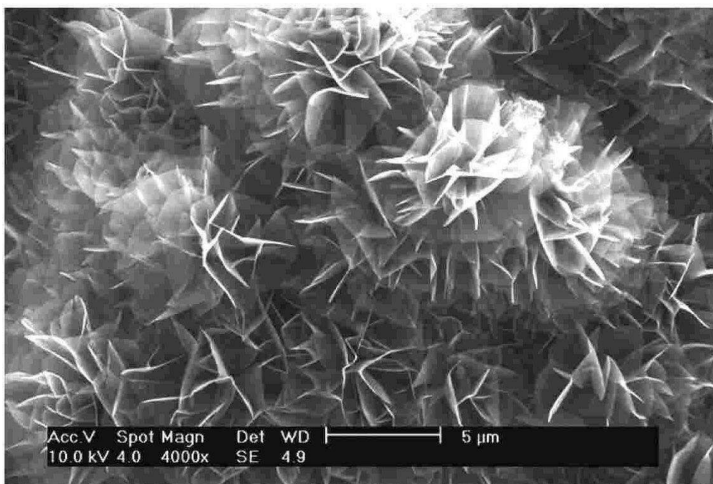
도면13



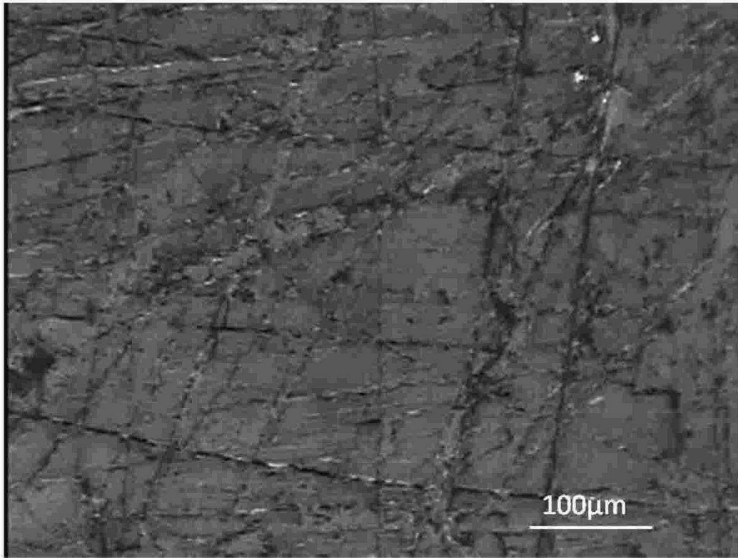
도면14



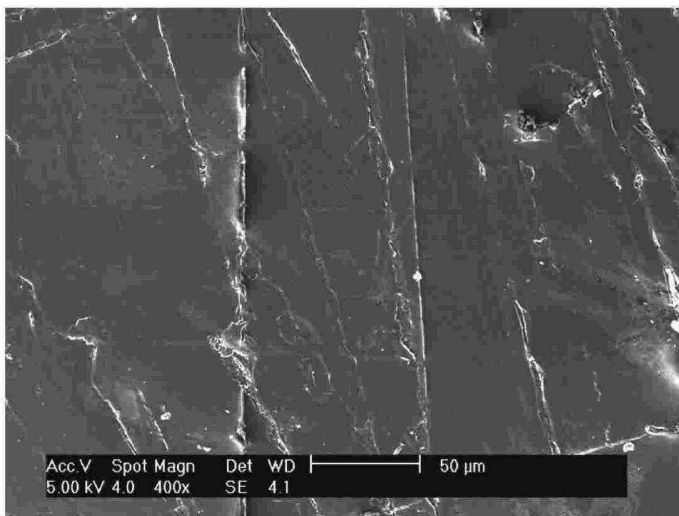
도면15



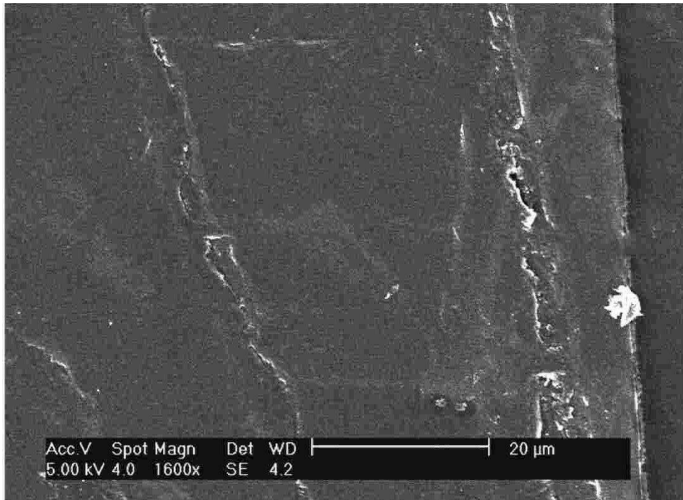
도면16



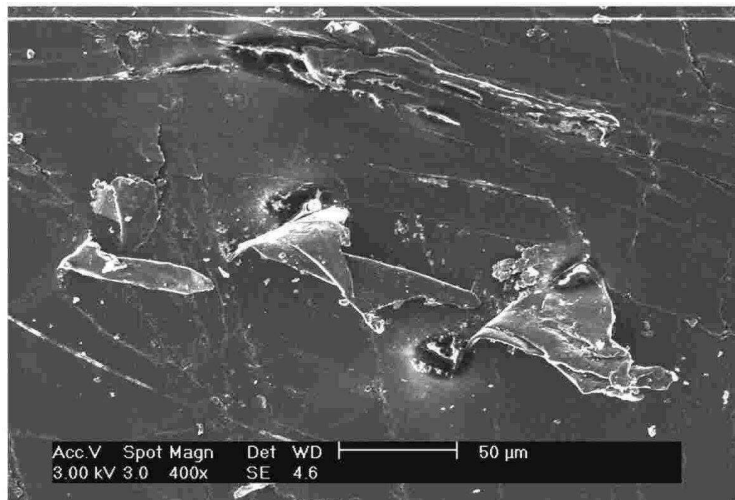
도면17



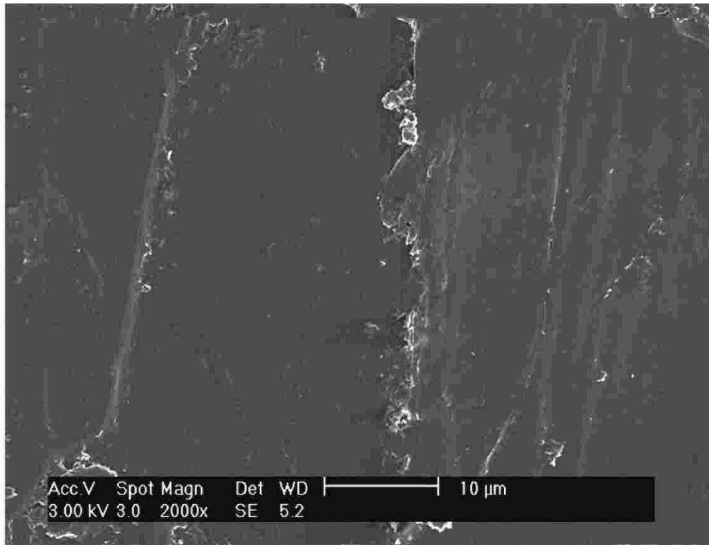
도면18



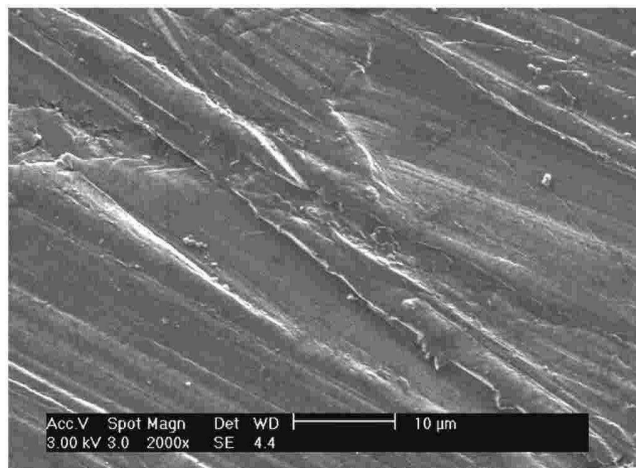
도면19



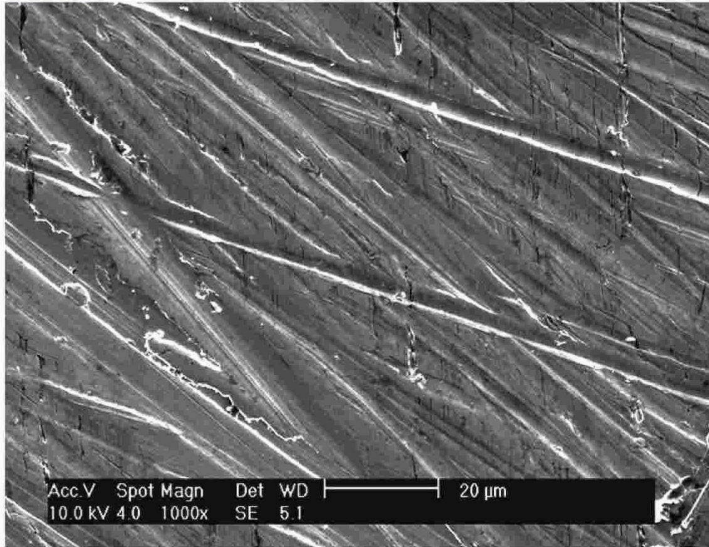
도면20



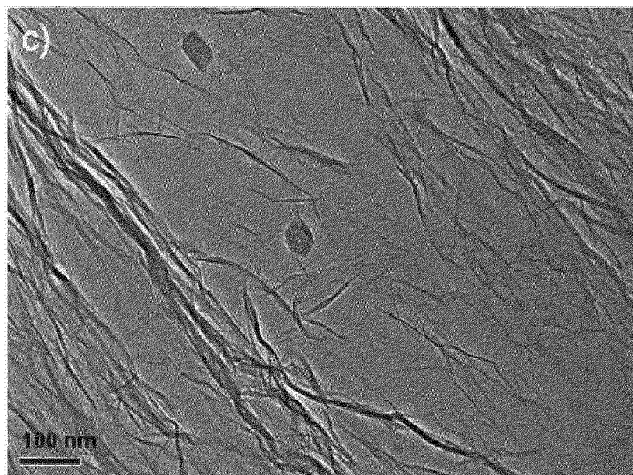
도면21



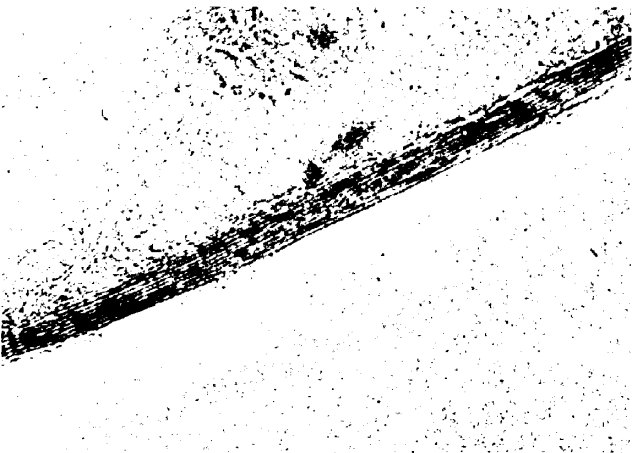
도면22



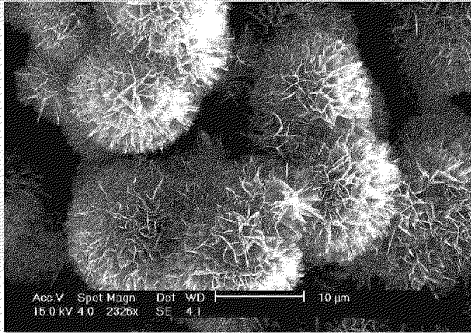
도면23



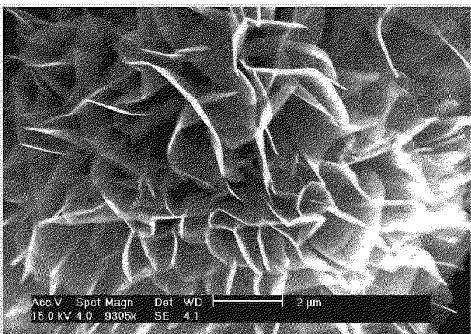
도면24



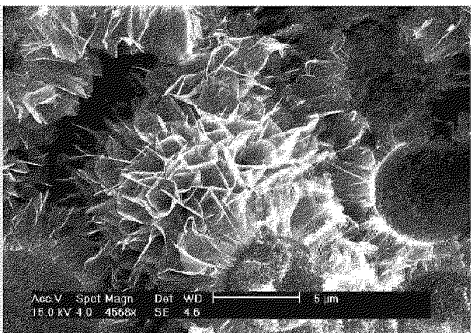
도면25



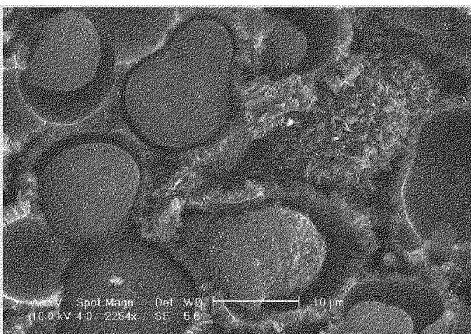
도면26



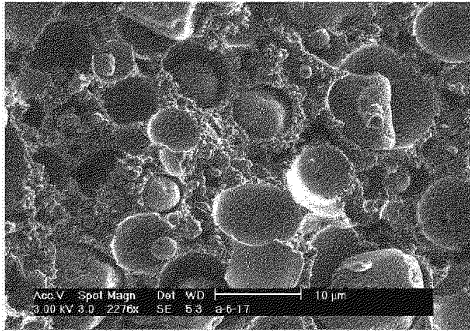
도면27



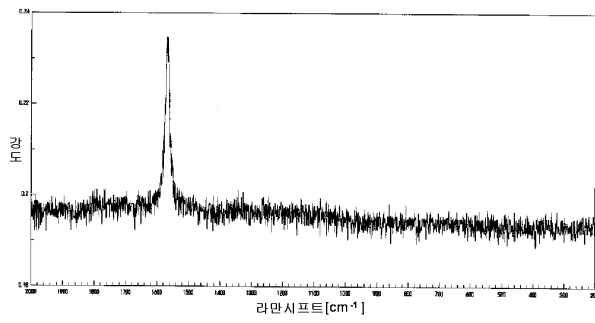
도면28



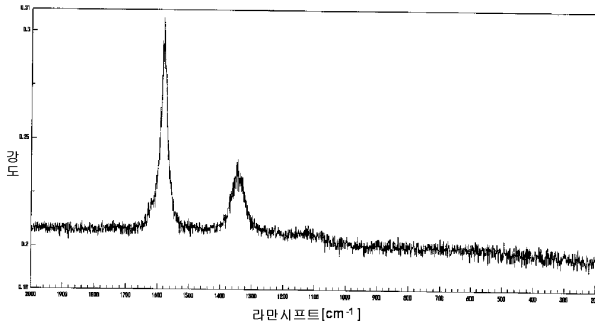
도면29



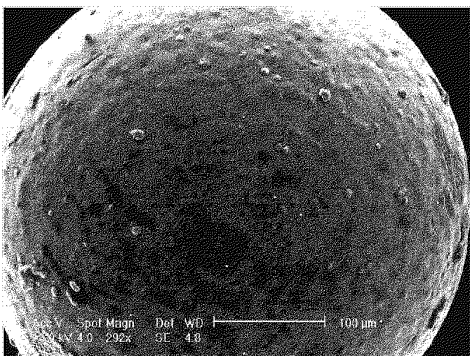
도면30



도면31

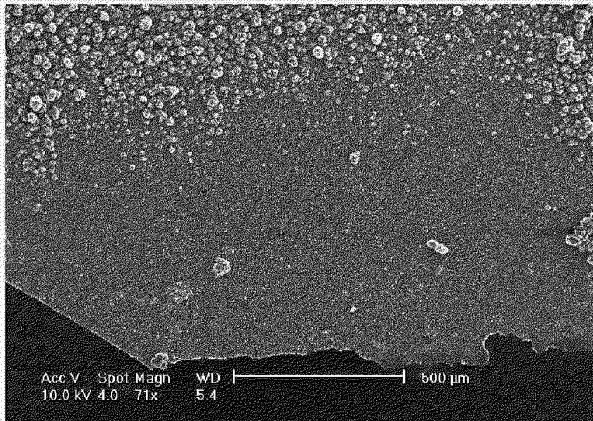


도면32

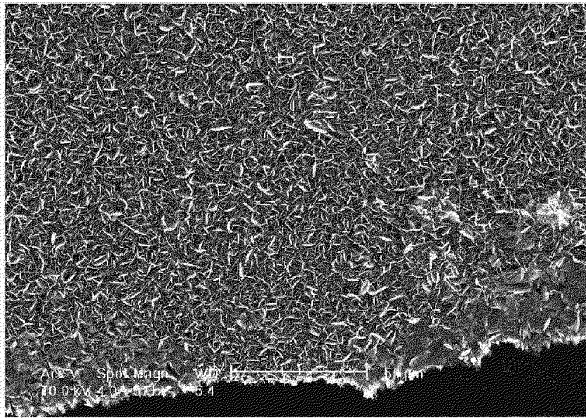




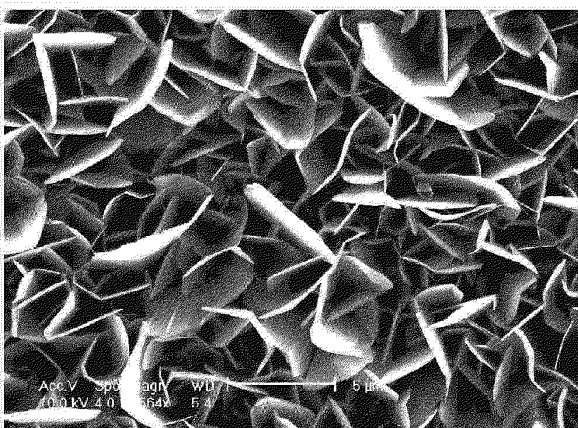
도면37



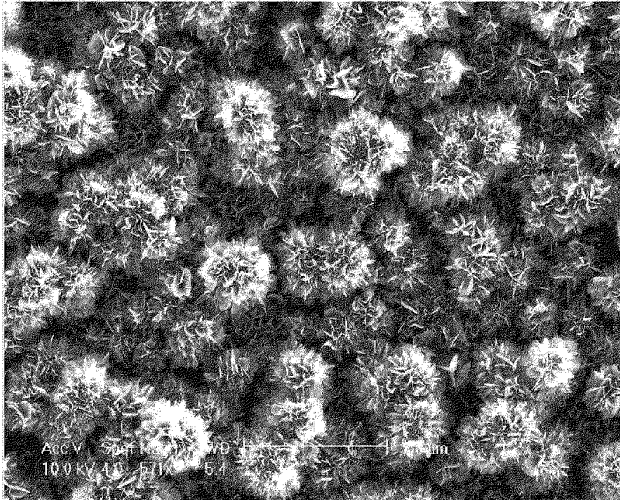
도면38



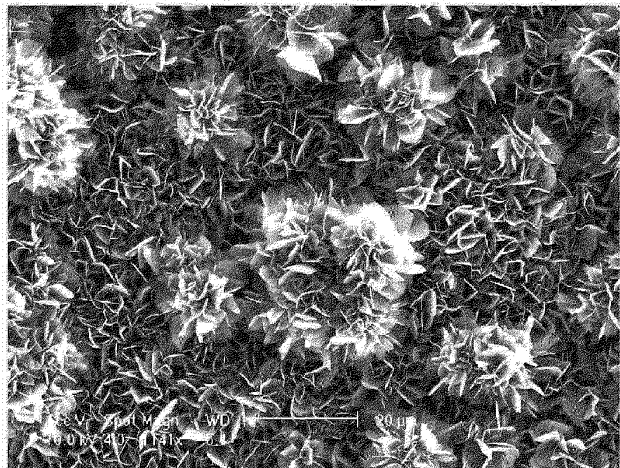
도면39



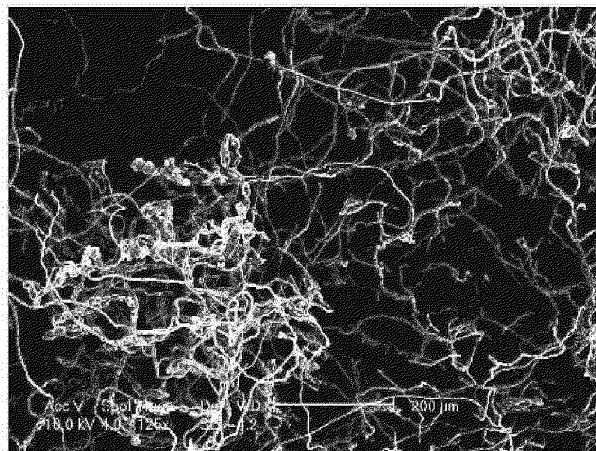
도면40



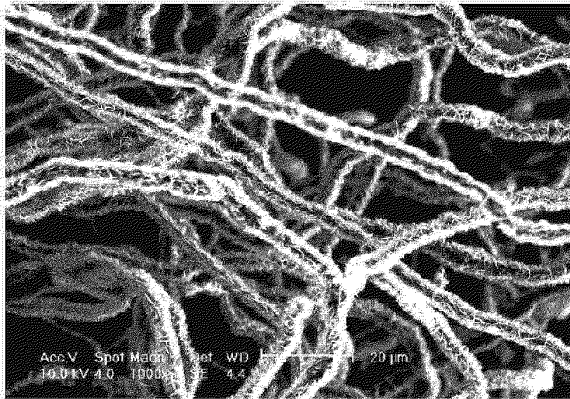
도면41



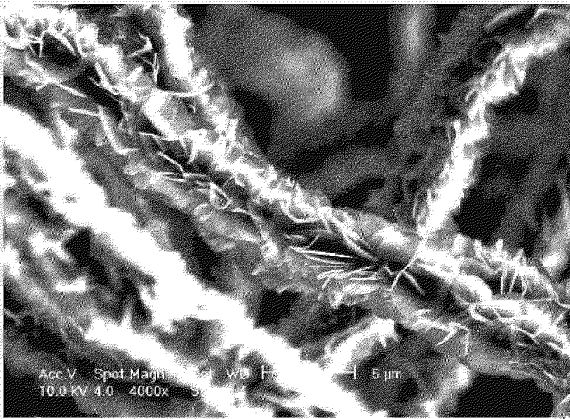
도면42



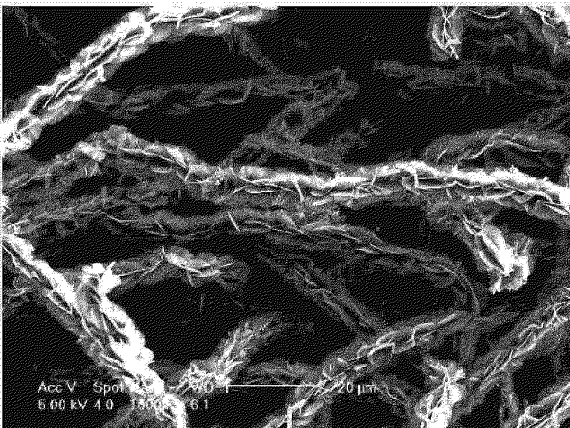
도면43



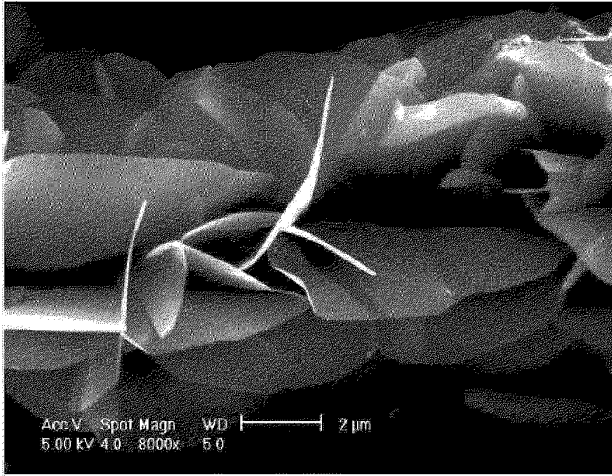
도면44



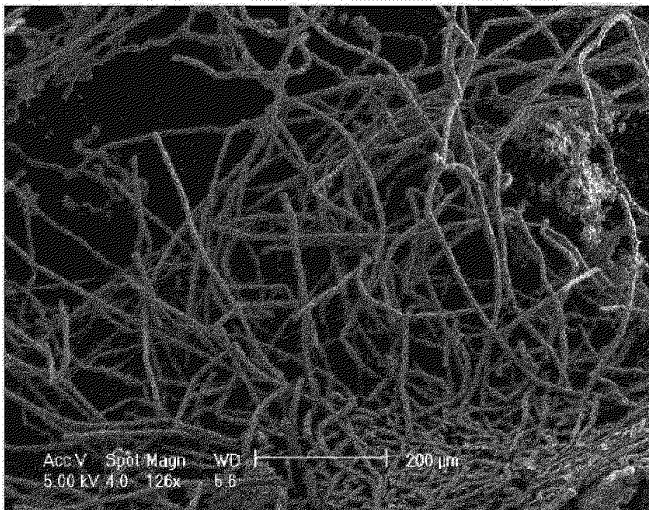
도면45



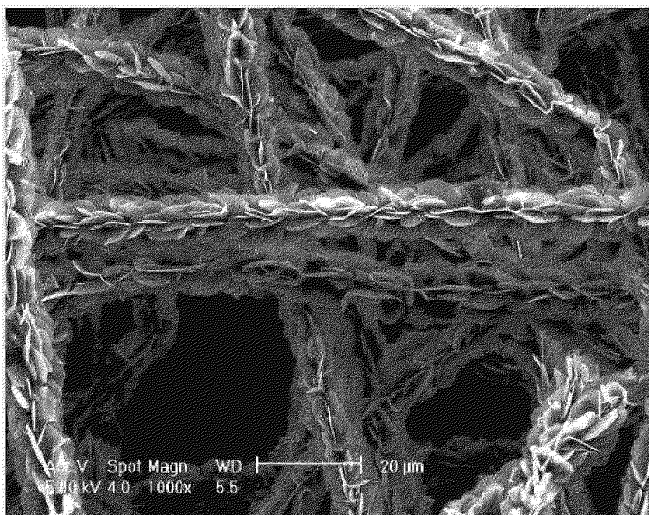
도면46



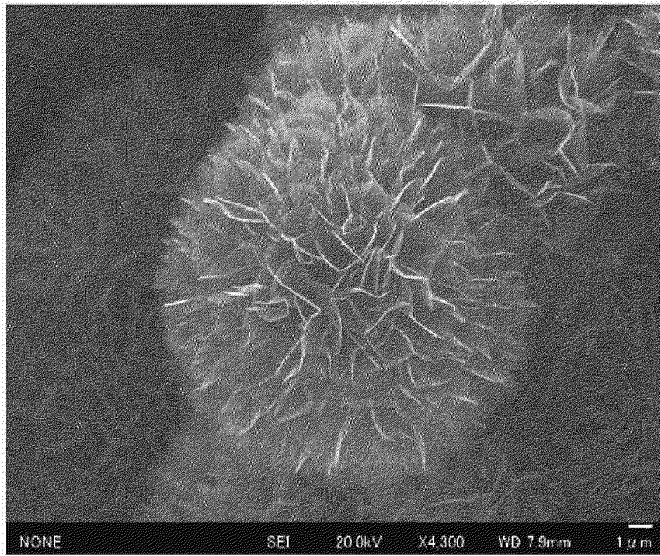
도면47



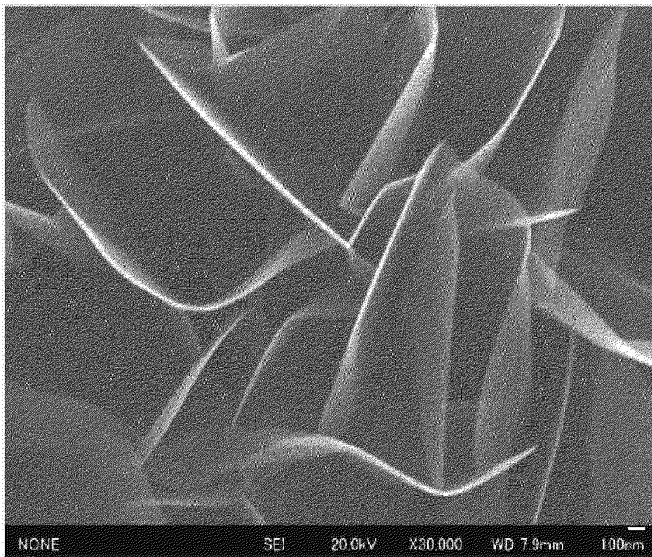
도면48



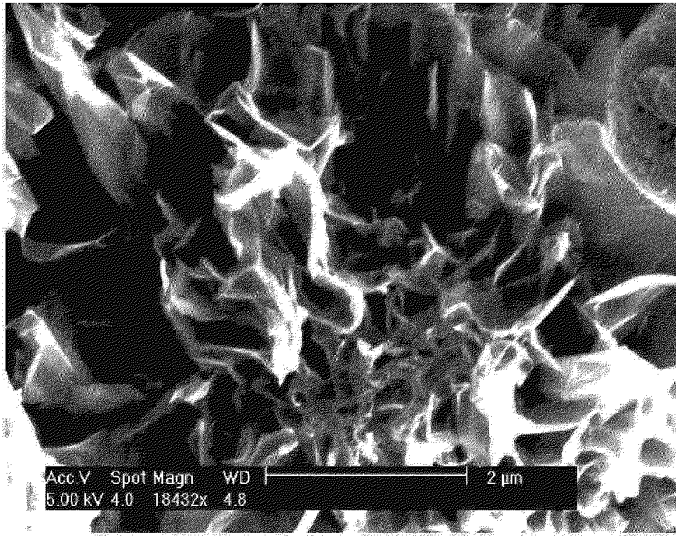
도면49



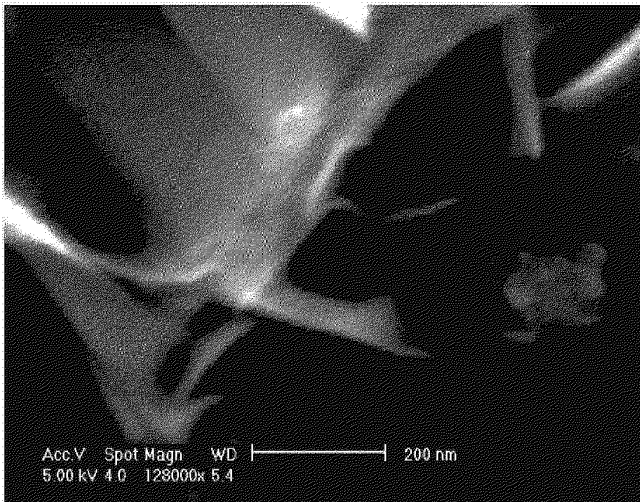
도면50



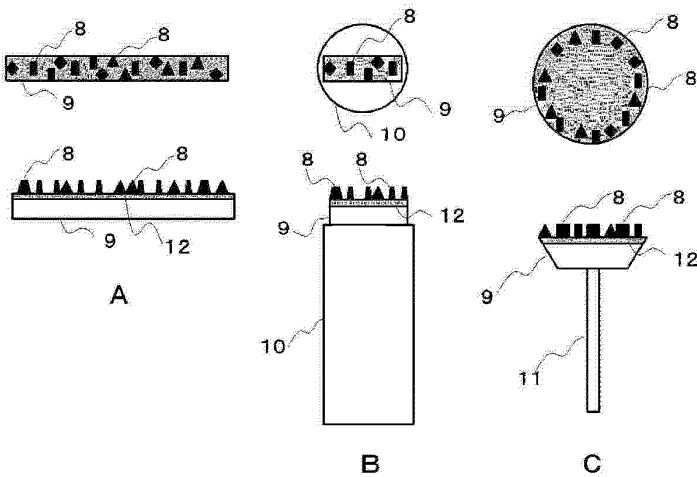
도면51



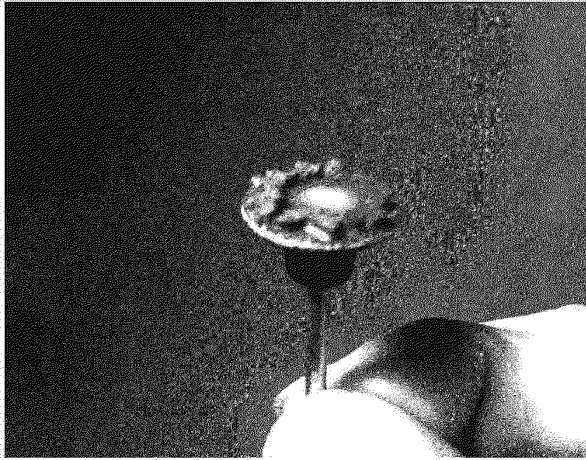
도면52



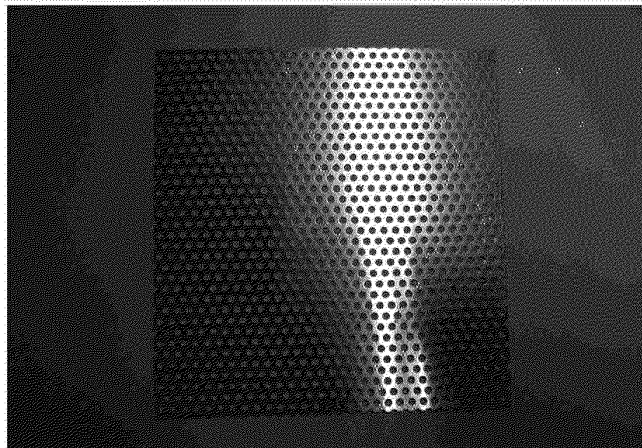
도면53



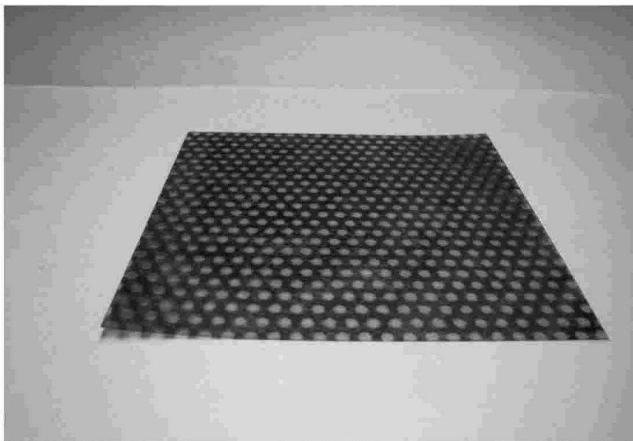
도면54



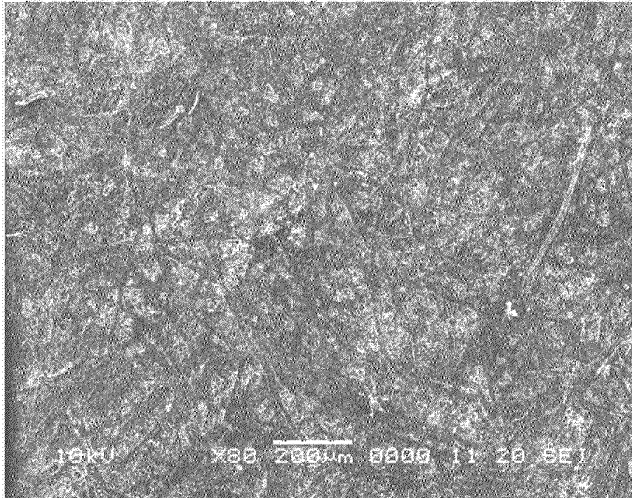
도면55



도면56



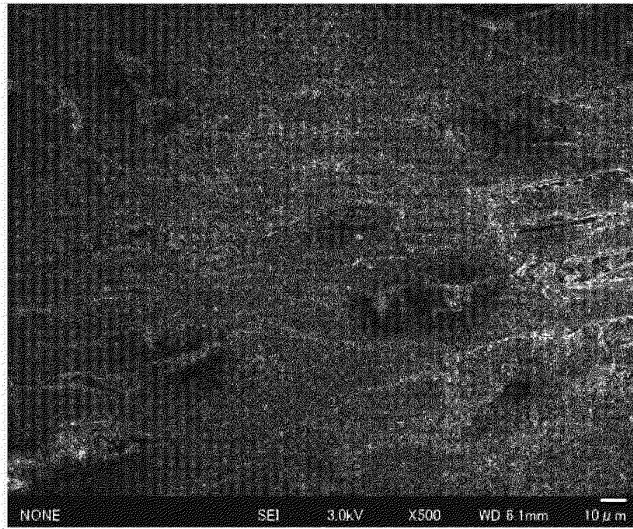
도면57



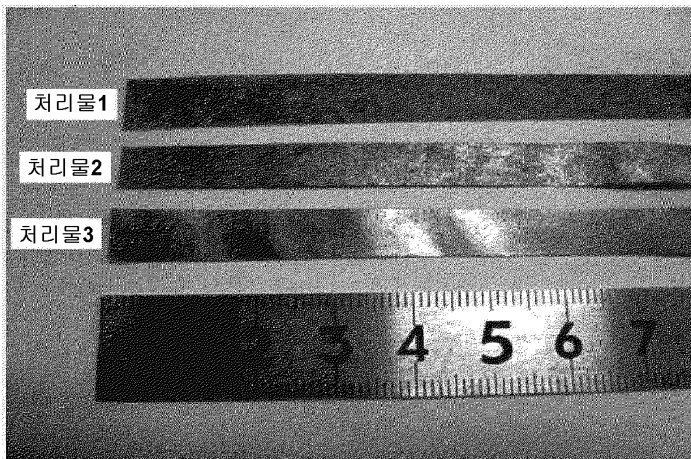
도면58



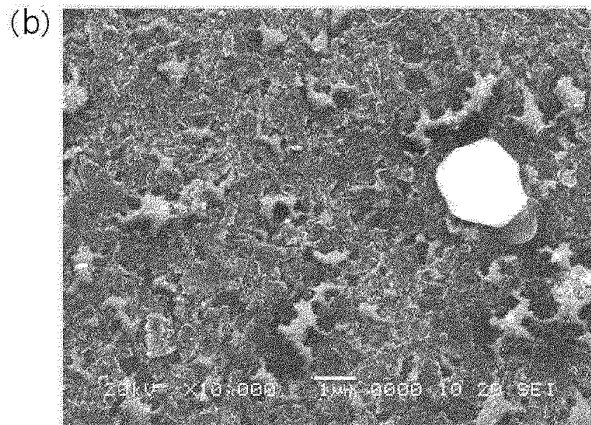
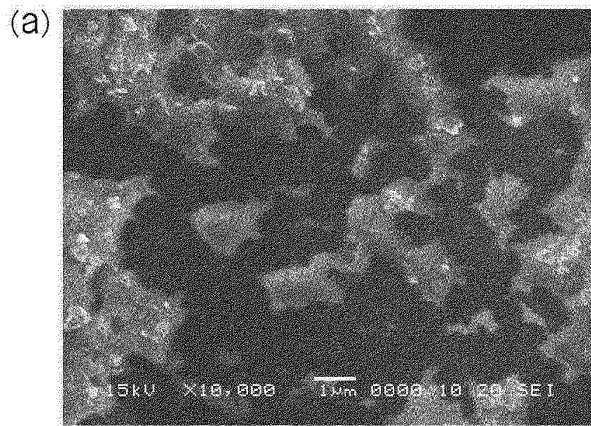
도면59



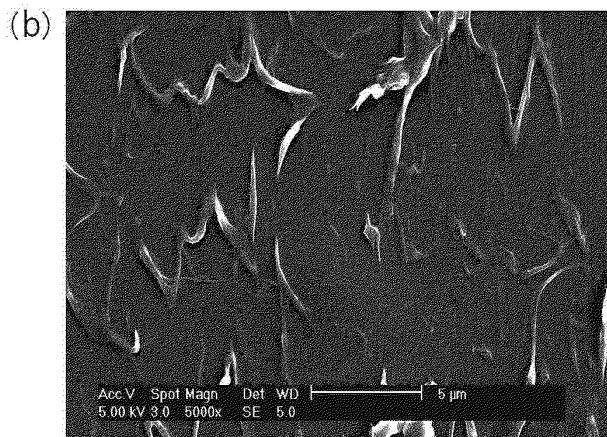
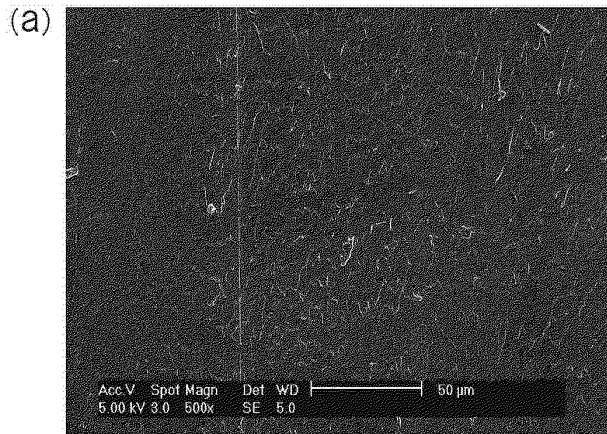
도면60



도면61



도면62



도면63

