



등록특허 10-2202997



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년01월13일
(11) 등록번호 10-2202997
(24) 등록일자 2021년01월08일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B32B 37/00 (2006.01) *B32B 37/12* (2006.01)
B32B 9/00 (2006.01) *B32B 9/04* (2006.01)
H01L 21/18 (2006.01) *H01L 29/16* (2006.01)
- (52) CPC특허분류
B32B 37/025 (2013.01)
B32B 37/12 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2020-7002283(분할)
- (22) 출원일자(국제) 2013년03월27일
심사청구일자 2020년01월30일
- (85) 번역문제출일자 2020년01월22일
- (65) 공개번호 10-2020-0015947
- (43) 공개일자 2020년02월13일
- (62) 원출원 특허 10-2014-7016812
원출원일자(국제) 2013년03월27일
심사청구일자 2018년02월06일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2013/002101
- (87) 국제공개번호 WO 2013/150746
국제공개일자 2013년10월10일
- (30) 우선권주장
JP-P-2012-084583 2012년04월03일 일본(JP)
- (56) 선행기술조사문헌
KR1020110042023 A*
KR1020110104664 A*
- *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

전체 청구항 수 : 총 10 항

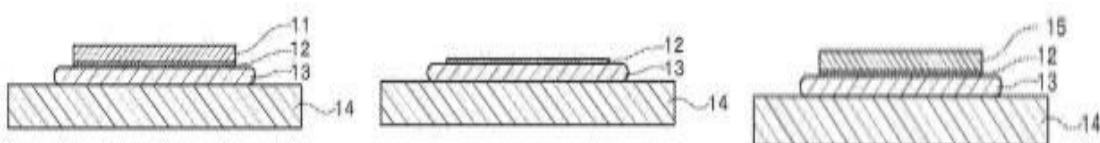
심사관 : 최정식

(54) 발명의 명칭 적층 구조체 제조 방법, 적층 구조체, 및 전자 장치

(57) 요 약

제1 기판 (11) 상에 형성된 하나의 층 또는 다수의 층의 그래핀 필름 (12)을 제2 기판 (14)에 접착성 수지층 (13)으로 결합시키고, 제1 기판 (11)을 제거하고, 그래핀 필름 상에 투명층 (15)을 형성하는 것을 포함하는 적층 구조체 제조 방법이 제공된다.

대 표 도



(52) CPC특허분류

B32B 9/007 (2013.01)

B32B 9/045 (2013.01)

H01L 21/187 (2013.01)

H01L 29/1606 (2013.01)

B32B 2457/20 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

적층 구조체 제조방법으로서,

하나의 층 또는 다수의 층의 그래핀 필름을 제2 기판에 접착성 수지층으로 결합시키는 단계;

상기 그래핀 필름의 패터닝, 상기 그래핀 필름에의 도핑제 도핑, 및 드로아웃 전극 형성 공정 중 적어도 하나의 공정을 수행하는 단계;

상기 그래핀 필름 상에 상기 그래핀 필름의 요부 및 철부가 묻히도록 투명층을 형성하는 단계; 및

상기 수지층에 자외선을 조사하여 상기 수지층을 경화시키는 단계

를 포함하고,

상기 수지층은 자외선 경화성 수지를 포함하고,

상기 투명층의 굴절률은 n_1 이고,

상기 수지층의 굴절률은 n_2 이고,

$n_1 - n_2$ 의 절대값이 0.2 이하인, 적층 구조체 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 수지층에 함유된 휘발성 성분이 1 중량% 미만인, 적층 구조체 제조 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 수지층에 함유된 휘발성 성분이 0.1 중량% 이하인, 적층 구조체 제조 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 수지층의 두께가 1 μm 이상, 30 μm 이하인, 적층 구조체 제조 방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 제2 기판이 투명 기판인, 적층 구조체 제조 방법.

청구항 6

적층 구조체로서,

제2 기판;

상기 제2 기판 상의 수지층;

상기 수지층 상의, 하나의 층 또는 다수의 층의 그래핀 필름; 및

상기 그래핀 필름 상에 상기 그래핀 필름의 요부 및 철부가 묻히도록 형성된 투명층
을 포함하고,

상기 그래핀 필름은, 상기 그래핀 필름의 패터닝, 상기 그래핀 필름에의 도핑제 도핑, 및 드로아웃 전극 형성 공정 중 적어도 하나의 공정이 행하여진 것이고,
 상기 수지층은 자외선 경화성 수지를 포함하고,
 상기 투명층의 굴절률은 n_1 이고,
 상기 수지층의 굴절률은 n_2 이고,
 $n_1 - n_2$ 의 절대값이 0.2 이하인, 적층 구조체.

청구항 7

제6항에 있어서,
 상기 수지층에 함유된 휘발성 성분이 1 중량% 미만인, 적층 구조체.

청구항 8

제6항에 있어서,
 상기 수지층에 함유된 휘발성 성분이 0.1 중량% 이하인, 적층 구조체.

청구항 9

제6항에 있어서,
 상기 수지층의 두께가 1 μm 이상, 30 μm 이하인, 적층 구조체.

청구항 10

제6항에 있어서,
 상기 제2 기판이 투명 기판인, 적층 구조체.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 적층 구조체 제조 방법, 적층 구조체, 및 전자 장치에 관한 것이고, 예를 들어 디스플레이 또는 터치 패널에 이용되는 투명 전도성 필름 및 투명 전도성 필름을 이용하는 다양한 전자 장치에 적용하기에 매우 적당하다.

배경 기술

[0002] 탄소원자 1개 두께의 흑연층으로 형성된 그래핀은 그의 높은 전도도 때문에 투명 전도성 물질 또는 배선 물질로 이용될 것으로 기대된다. 특히, 열 CVD 방법을 이용하여 형성된 그래핀 필름은 그래핀 필름이 큰 면적으로 형성될 수 있고 층의 수를 조절하는 것을 허용하기 때문에 주목을 끈다.

[0003] 열 CVD 방법에 따라서 그래핀 필름을 형성하는 방법에서는 금속 촉매 기판, 대표적으로 구리 호일 상에 그래핀 필름을 형성하고, 따라서, 그래핀 필름을 금속 촉매 기판으로부터 요망되는 기판으로 전사하는 것이 필요하다.

[0004] 관련 분야에서는 그래핀 필름 전사 방법으로서 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA)를 이용하는 전사 방법, 열 박리 테이프를 이용하는 전사 방법 등이 보고되었다(예를 들어, NPL 1 참고).

[0005] 추가로, 관련 분야에서 그래핀 필름의 또 다른 전사 방법으로서, 탄화 촉매 필름 상에 그래핀 시트를 형성하고, 그래핀 시트 상에 결합제층을 형성하고, 결합제층에 기판을 부착하고, 그것을 산 용액에 침적함으로써 탄화 촉매 필름을 제거하는 방법이 제안되었다(PTL 1 참고).

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) [PTL 1] 일본 미심사 특허 출원 공개 제2009-298683호

비특허문헌

[0007] (비특허문헌 0001) [NPL 1] 에스. 배(S. Bae) 등의 문헌[Nature Nanotechnology 5, 574 (2010)]

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 그러나, NPL 1에 게재된 그래핀 필름 전사 방법은 대량 생산성이 불충분하다거나 또는 전사로 인해 투명 전도도가 감소하고 따라서 실용적이지 않다는 문제를 갖는다.

[0009] 추가로, PTL 1에 게재된 그래핀 필름의 전사 방법은 다음 문제를 갖는다. 다시 말해서, 구리 호일이 그래핀 필름을 형성하기 위한 기판으로 빈번히 이용되지만; 구리 호일을 사용할 경우, 그래핀 필름을 형성할 때 고온 가열이 필요하고, 따라서, 재결정화 등의 영향 때문에 구리 호일 표면에 요부 및 철부가 형성되는 것을 방지하기 어렵다. 이 이유로, 전사 결합제 층은 그래핀 필름과 함께 그래핀 필름의 표면 상에 구리 호일의 표면 모양을 전사하기 때문에, 구리 호일이 제거된 후조차도 모양이 남고, 따라서 전사된 그래핀 필름의 표면이 상당히 거칠다. 따라서, 그래핀 필름이 투명 전도성 필름에 이용되는 경우, 투명 전도성 필름의 특성으로서 중요한 탁도가 증가한다.

[0010] 그래핀 필름을 요망되는 기판 상에 전사함으로써 그래핀 필름을 포함하는 적층 구조체를 제조할 수 있고 투명 전도성 필름으로 이용되는 경우 탁도 값을 상당히 감소시킬 수 있는 적층 구조체 제조 방법 및 적층 구조체를 제공하는 것이 바람직하다.

[0011] 게다가, 그래핀 필름을 포함하고 투명 전도성 필름으로 이용되는 경우 탁도 값을 상당히 감소시킬 수 있는 적층 구조체를 투명 전도성 필름 등으로 이용하는 고성능 전자 장치를 제공하는 것이 바람직하다.

[0012] 게다가, 결함이 발생하는 것을 효과적으로 방지하면서 그래핀 필름을 유리한 접착성으로 요망되는 기판 상에 전사함으로써 그래핀 필름을 포함하는 적층 구조체를 제조할 수 있고, 좋은 대량생산성을 얻기 위해 투명 전도성 필름으로 이용되는 경우 탁도 값을 상당히 감소시킬 수 있는 적층 구조체 제조 방법 및 적층 구조체를 제공하는 것이 바람직하다.

[0013] 게다가, 그래핀 필름을 포함하고, 그래핀 필름에 결함이 발생하는 것을 효과적으로 방지하고, 투명 전도성 필름으로 이용되는 경우 탁도 값을 상당히 감소시킬 수 있는 좋은 대량생산성을 갖는 적층 구조체를 투명 전도성 필름 등으로 이용하는 고성능 전자 장치를 제공하는 것이 바람직하다.

과제의 해결 수단

[0014] 본 개시의 한 실시양태에 따르는 적층 구조체 제조 방법은 제1 기판 상에 형성된 하나의 층 또는 다수의 층의 그래핀 필름을 제2 기판에 접착성 수지층으로 결합시키고, 제1 기판을 제거하고, 그래핀 필름 상에 투명층을 형성하는 것을 포함한다.

[0015] 본 개시에서, 수지층 중의 휘발성 성분의 함량은 전사된 그래핀 필름에 결함이 발생하는 것을 방지하고 필름 품질을 개선한다는 관점에서 바람직하게는 1 중량% 미만, 더 바람직하게는 0.5 중량% 이하, 가장 바람직하게는 0.1 중량% 이하이다. 대표적 예에서, 적층 구조체 제조 방법은 제1 기판 상에 형성된 그래핀 필름을 제2 기판에 수지층으로 결합시킨 후 및 제1 기판을 제거하기 전에 제1 기판 및 제2 기판을 틈 없이 서로 결합하도록 프레싱하는 것을 추가로 포함한다. 추가로, 대표적으로, 적층 구조체 제조 방법은 제1 기판 및 제2 기판을 틈 없이 서로 결합하도록 프레싱한 후 및 제1 기판을 제거하기 전에 수지층을 경화시키는 것을 더 포함한다. 수지층을 경화시키는 방법은 수지층의 종류에 따라 적절히 선택된다. 예를 들어, 수지층이 자외선 경화성 수지로 제조된 경우에는, 자외선을 적용함으로써 수지층을 경화시킬 수 있고, 수지층이 열경화성 수지로 제조된 경우에는, 가열을 통해 수지층을 경화시킬 수 있다. 대표적 예로서, 휘발성 성분의 함량이 1 중량% 미만인 접착성 수지층을 제1 기판 상에 형성된 그래핀 필름 상에 도포한다. 또 다른 예로서, 적어도 1 중량% 이상의 휘발성 성분을 포함하는 접착성 수지층을 제1 기판 상에 형성된 그래핀 필름 상에 도포하고, 수지층을 건조시킴으

로써 휘발성 성분을 제거하여 휘발성 성분의 함량이 1 중량% 미만인 접착성 수지층을 형성한다. 휘발성 성분의 함량이 1 중량% 미만인 접착성 수지층은 바람직하게는 실온에서 유동성이지만; 수지층은 가열 상태에서 유동성일 수 있고, 이 경우 제1 기판 상에 형성된 그래핀 필름이 가열 상태에서 제2 기판에 결합한다.

[0016] 수지층은 대표적으로 자외선 경화성 수지, 열경화성 수지, 또는 열가소성 수지로 제조되고, 그 중에서 필요에 따라 선택되지만, 이에 제한되지 않는다. 적층 구조체가 투명 전도성 필름으로 이용되는 경우, 수지층의 경도는 바람직하게는 투명 전도도, 특히 전도도 개선 관점에서 적절하게 선택된다. 구체적으로, 수지층은 충분히 경성이고, 다시 말해서, 수지층의 탄성계수가 충분히 크고, 바람직하게는 예를 들어 약 400 MPa 이상이다. 이것은 수지층이 연성인 경우, 다시 말해서, 탄성계수가 작은 경우, 수지층에 결합된 그래핀 필름에 결함이 발생하는 경향이 있고, 시트 저항이 증가하고, 시트 저항 변화가 일어나기 때문이다. 특히, 그래핀 필름이 경화 공정 없이 이용되는 수지층(즉, 접착제)을 이용하여 전사되는 경우, 수지층의 탄성계수가 매우 작고, 따라서 투명 전도도가 상당히 감소한다. 수지층의 탄성계수가 충분히 크도록 선택되고, 이렇게 함으로써, 유리한 투명 전도도를 얻는 것이 가능하다. 제1 기판 및 제2 기판은 필요에 따라 선택된다. 특히, 요망되는 기판이 그래핀 필름의 용도에 따라서 제2 기판으로 이용된다.

[0017] 그래핀 필름 상에 형성된 투명층은 기본적으로 물질이 가시광선에 대해 투명하기만 하면 어떠한 물질을 이용해 서도 형성될 수 있다. 투명층은 수지층과 동일한 물질을 이용할 수 있거나, 또는 다양한 투명 수지로 제조된 층이 투명층으로 이용될 수 있다. 투명 수지는 예를 들어 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리에틸렌 나프탈레이트, 폴리카르보네이트, 폴리스티렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리페닐렌 술퍼드, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 아세틸 셀룰로오스, 폐녹시 브로마이드, 아라미드, 폴리아미드, 폴리스티렌, 폴리아릴레이트, 폴리술폰, 폴리울레핀 등을 포함할 수 있다. 투명층의 표면은 바람직하게는 충분히 편평하다. 투명층의 두께는 적층 구조체의 용도 등에 따라서 적절히 선택되지만, 바람직하게는 그의 두께는 그래핀 필름의 표면에 형성된 요부 및 철부가 충분히 문힐 수 있고, 추가로, 충분히 편평한 표면이 얻어지도록 선택된다.

[0018] 수지층 및 투명층의 굴절률은 불필요한 반사 계면이 전체 적층 구조체에 발생함으로 인해서 탁도 값이 증가하는 것이 방지되고 따라서 적층 구조체의 투과율이 개선될 수 있도록 적절히 선택된다. 여기서, 상이한 굴절률을 갖는 물질이 서로 접촉하는 계면에서의 빛 반사율에 대해 설명할 것이다. 이 반사율은 다음 프레넬 방정식으로 표현된다.

$$R(\%) = ((n - n')/(n + n'))^2 \times 100$$

[0020] 여기서, R은 반사율을 나타내고, n 및 n'은 각 물질의 굴절률을 나타낸다. 수지층 및 투명층의 굴절률은 바람직하게는 프레넬 방정식을 이용해서 계산한 적층 구조체의 모든 계면의 반사율을 고려한 후에 결정할 수 있다. 예를 들어, 투명층의 굴절률은 수지층의 굴절률과 거의 동일하고, 예를 들어, 투명층의 굴절률과 수지층의 굴절률 차는 바람직하게는 0.3 이하, 더 바람직하게는 0.2 이하, 및 가장 바람직하게는 0.1 이하이다. 여기서, 한 예로서, 제2 기판과 수지층 사이의 계면이 고려되고, 제2 기판이 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET)로 제조되고, 그의 굴절률이 약 1.57이라고 가정한다. 이때, 표 1에서처럼 수지층의 굴절률 값에 대해서 반사율 값을 계산한다.

표 1

PET의 굴절률	수지층의 굴절률	굴절률 차	반사율 R (%)
1.57	1.52	0.05	2.618322
1.57	1.62	0.05	2.4567369
1.57	1.47	0.1	10.8206371
1.57	1.67	0.1	9.5259869
1.57	1.37	0.2	46.2770142
1.57	1.77	0.2	35.8564309

[0021]

[0022] 표 1로부터, PET와 수지층의 굴절률 차가 약 0.1 이하인 경우, 반사율은 약 0.1% 이하이고, 굴절률 차가 0.05 이하인 경우, 반사율은 약 0.025%이고, 따라서 반사가 거의 없다.

[0023]

게다가, 최상층이 투명층이고 투명층이 공기와 접촉하는 경우에는 투명층과 공기 사이의 계면이 반사 계면일 수 있고, 투명층 상에 투명체가 추가로 제공되고 투명체가 공기와 접촉하는 경우에는 투명체와 공기 사이의 계면이 반사 계면일 수 있다. 이 경우, 공기의 굴절률에 더 가까운 굴절률을 갖는 층 또는 물체(예를 들어, 굴절률이

1.38인 나피온)가 투명층 또는 투명체로 이용되거나, 또는 예를 들어, 다수의 필름으로 형성된 반사방지층이 공기층에 제공되어 탁도가 증가하는 것이 방지되고, 이렇게 함으로써 투과율을 개선한다.

[0024] 공기의 굴절률이 1일 때, 표 2에서처럼 투명층 또는 투명체의 굴절률 값에 대해서 반사율 값을 계산한다.

표 2

공기의 굴절률	투명층 또는 투명체의 굴절률	굴절률 차	반사율 R(%)
1	1.05	0.05	0.0594884
1	1.1	0.1	0.22675737
1	1.2	0.2	0.826446281
1	1.3	0.3	1.701323251
1	1.4	0.4	2.777777778
1	1.5	0.5	4

[0025] [0026] 표 2로부터, 투명층 또는 투명체와 공기의 굴절률 차가 약 0.1 이하이면, 반사율이 약 0.23% 이하이고, 굴절률 차가 0.05 이하이면, 반사율이 약 0.06% 이하이고, 반사가 거의 없다는 것을 알 수 있다.

[0027] [0028] 적층 구조체 제조 방법은 필요에 따라 투명층 상에 또 다른 층을 형성하는, 예를 들어, 반사방지층, 눈부심방지층, 하드코트층, 및 오염방지층을 포함하는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 층을 형성하는 것을 더 포함한다. 반사방지층, 눈부심방지층, 하드코트층 및 오염방지층을 포함하는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 층이 필요에 따라 제2 기판의 후면(그래핀 필름 반대쪽의 제2 기판의 주 표면) 상에 형성될 수 있다. 게다가, 수지층은 경우에 의존해서 반사방지층의 기능을 가질 수 있다. 게다가, 적층 구조체 제조 방법은 적층 구조체를 필요에 따라 투명 기판(예를 들어, 유리 기판, 필름 등) 또는 디스플레이에 결합하는 것을 더 포함한다.

[0029] [0030] 그래핀 필름 및 제2 기판이 수지층으로 결합하고 투명층이 그래핀 필름 상에 형성된 적층 구조체의 용도는 특별히 제한되지 않고, 적층 구조체는 바람직하게는 투명 전도성 필름, 예를 들어 투명 전도성 시트로서 이용될 수 있다. 이 경우, 가시광선에 대해 투명한 투명 기판이 제2 기판으로 이용된다. 이 투명 전도성 필름은 다양한 전자 장치에 이용될 수 있다. 전자 장치는 구체적으로 예를 들어, 디스플레이, 예컨대 액정 디스플레이(LCD), 유기 전기발광 디스플레이(유기 EL 디스플레이) 또는 터치 패널이고, 또한, 투명 전도성 필름의 용도도 제한되지 않는다. 투명 전도성 필름은 예를 들어 태양전지, 예를 들어 염료 감응형 태양전지 등의 투명 전극으로 이용될 수 있다.

[0031] [0032] 본 개시의 또 다른 실시양태에 따르는 적층 구조체는 제2 기판, 제2 기판 상의 접착성 수지층, 수지층과 결합된 하나의 층 또는 다수의 층의 그래핀 필름, 및 그래핀 필름 상의 투명층을 포함한다.

게다가, 본 개시의 또 다른 실시양태에 따르는 전자 장치는 제2 기판, 제2 기판 상의 접착성 수지층, 수지층에 결합된 하나의 층 또는 다수의 층의 그래핀 필름, 및 그래핀 필름 상의 투명층을 갖는 적층 구조체를 포함한다.

또한, 적층 구조체 제조 방법에 관한 설명은 그의 본질에 반대되지 않으면 적층 구조체 및 전자 장치에도 적용된다.

상기 본 개시에서는, 그래핀 필름 및 제2 기판이 접착성 수지층에 의해 결합하고, 따라서 그래핀 필름이 유리한 접착성으로 제2 기판에 전사될 수 있다. 추가로, 제1 기판 상에 형성된 그래핀 필름이 제2 기판에 수지층으로 결합된 후 제1 기판을 제거하고, 이렇게 함으로써 그래핀 필름을 제2 기판 상에 쉽게 전사할 수 있기 때문에, 대량생산성이 좋다. 게다가, 투명층이 그래핀 필름 상에 형성되기 때문에, 그래핀 필름이 형성될 때 형성된 기판의 요부 및 철부가 투명층에 의해 묻힐 수 있다. 추가로, 결합에 이용되는 수지층의 휘발성 성분의 함량은 예를 들어 1 중량% 미만이고, 경화될 때 휘발성 성분의 휘발로 인해 발생하는 기포가 거의 없고, 기포로 인해 그래핀 필름에 발생하는 결함이 거의 없다.

발명의 효과

[0033] 본 개시의 실시양태에 따르면, 그래핀 필름이 요망되는 기판에 전사될 수 있고, 투명 전도성 필름으로 이용될 때 탁도 값이 상당히 감소할 수 있는 적층 구조체를 얻는 것이 가능하다. 게다가, 그래핀 필름에 결함이 발생하는 것을 효과적으로 방지하는 것이 가능하다. 게다가, 적층 구조체는 좋은 대량생산성을 갖는다. 게다가,

우수한 적층 구조체를 투명 전도성 필름 등으로 이용함으로써 다양한 전자 장치, 예컨대 고선명도 디스플레이 또는 터치 패널을 구현하는 것이 가능하다.

도면의 간단한 설명

[0034]

도 1a는 제1 실시양태에 따르는 적층 구조체 및 그의 제조 방법을 도시하는 단면도.

도 1b는 제1 실시양태에 따르는 적층 구조체 및 그의 제조 방법을 도시하는 단면도.

도 1c는 제1 실시양태에 따르는 적층 구조체 및 그의 제조 방법을 도시하는 단면도.

도 2a는 제1 실시양태에 따르는 적층 구조체 및 그의 제조 방법을 도시하는 단면도.

도 2b는 제1 실시양태에 따르는 적층 구조체 및 그의 제조 방법을 도시하는 단면도.

도 2c는 제1 실시양태에 따르는 적층 구조체 및 그의 제조 방법을 도시하는 단면도.

도 3a는 제1 실시양태에 따르는 적층 구조체 및 그의 제조 방법에서 그래핀 필름의 표면에 형성된 요부 및 철부가 투명층에 의해 묻힌 상태를 도시하는 단면도.

도 3b는 제1 실시양태에 따르는 적층 구조체 및 그의 제조 방법에서 그래핀 필름의 표면에 형성된 요부 및 철부가 투명층에 의해 묻힌 상태를 도시하는 단면도.

도 4a는 제2 실시양태에 따르는 적층 구조체 및 그의 제조 방법을 도시하는 단면도.

도 4b는 제2 실시양태에 따르는 적층 구조체 및 그의 제조 방법을 도시하는 단면도.

도 4c는 제2 실시양태에 따르는 적층 구조체 및 그의 제조 방법을 도시하는 단면도.

도 5a는 제2 실시양태에 따르는 적층 구조체 및 그의 제조 방법을 도시하는 단면도.

도 5b는 제2 실시양태에 따르는 적층 구조체 및 그의 제조 방법을 도시하는 단면도.

도 5c는 제2 실시양태에 따르는 적층 구조체 및 그의 제조 방법을 도시하는 단면도.

도 6은 제3 실시양태에 따르는 적층 구조체 및 그의 제조 방법을 도시하는 단면도.

도 7은 제3 실시양태에 따르는 적층 구조체 및 그의 제조 방법에서 그래핀 필름의 표면에 형성된 요부 및 철부가 투명층에 의해 묻힌 상태를 도시하는 단면도.

도 8은 제5 실시양태에 따르는 투명 전도성 필름 및 그의 제조 방법을 도시하는 단면도.

도 9는 제5 실시양태에 따르는 투명 전도성 필름 및 그의 제조 방법에서 그래핀 필름의 표면에 형성된 요부 및 철부가 투명층에 의해 묻힌 상태를 도시하는 단면도.

도 10은 제6 실시양태에 따르는 디스플레이 및 그의 제조 방법을 도시하는 단면도.

도 11은 제6 실시양태에 따르는 디스플레이 및 그의 제조 방법에서 그래핀 필름의 표면에 형성된 요부 및 철부가 투명층에 의해 묻힌 상태를 도시하는 단면도.

도 12는 실시예 1 내지 7 및 비교예 1 내지 3의 시험 결과를 도시하는 개략적인 선 도표.

도 13은 수지층의 탄성계수와 그래핀 필름의 시트 저항 사이의 관계를 도시하는 개략적인 선 도표.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0035]

이하에서, 본 개시의 실시양태를 설명할 것이다. 추가로, 다음 순서로 설명할 것이다.

[0036] 1. 제1 실시양태(적층 구조체 및 그의 제조 방법 1)

[0037] 2. 제2 실시양태(적층 구조체 및 그의 제조 방법 2)

[0038] 3. 제3 실시양태(적층 구조체 및 그의 제조 방법 3)

[0039] 4. 제4 실시양태(적층 구조체 및 그의 제조 방법 4)

[0040] 5. 제5 실시양태(투명 전도성 필름 및 그의 제조 방법)

[0041] 6. 제6 실시양태(디스플레이 및 그의 제조 방법)

[0042] 1. 제1 실시양태

[0043] 적층 구조체 및 그의 제조 방법 1

[0044] 도 1a 내지 1c 및 도 2a 내지 2c는 제1 실시양태에 따르는 적층 구조체 및 그의 제조 방법을 도시한다.

[0045] 도 1a에 도시된 바와 같이, 제1 기판 (11) 상에 하나의 또는 다수의 층의 그래핀 필름 (12)을 형성한다. 제1 기판 (11)으로는 금속 촉매, 예컨대 구리 또는 니켈이 적어도 표면 상에 형성된 기판이 이용되고, 예를 들어, 구리 기판, 예컨대 구리 호일 또는 실리콘 기판 상에 니켈 촉매층이 형성된 기판이 이용되지만, 이에 제한되지 않는다. 그래핀 필름 (12)을 형성하는 방법은 특별히 제한되지 않지만, 열 CVD 방법이 바람직하게 이용된다.

[0046] 다음, 도 1b에 도시된 바와 같이, 1 중량% 미만, 바람직하게는 0.5 중량% 이하, 및 더 바람직하게는 0.1 중량% 이하의 휘발성 성분을 함유하는 접착성 수지층 (13)을 그래핀 필름 (12) 상에 도포한다. 수지층 (13)의 표면을 평坦화하기 위해, 수지층 (13)의 두께는 예를 들어 바람직하게는 30 μm 이하, 및 더 바람직하게는 20 μm 이하이도록 선택한다. 게다가, 충분한 접착 강도를 얻기 위해, 예를 들어 수지층 (13)의 두께는 바람직하게는 1 μm 이상, 및 더 바람직하게는 2 μm 이상이도록 선택한다. 수지층 (13)의 접착성을 바람직하게는 예를 들어 실온에서 2 N/m 이상이지만, 이에 제한되지 않는다.

[0047] 수지층 (13)의 도포 방법으로는 관련 분야의 방법들이 이용될 수 있고, 필요에 따라 선택된다. 도포 방법은 구체적으로 예를 들어 스플로팅, 침적, 및 캐스팅, 다양한 인쇄 방법, 예컨대 스크린 인쇄, 잉크젯 인쇄, 오프셋 인쇄 및 그라비아 인쇄, 및 다양한 코팅 방법, 예컨대 스템핑, 분사, 에어 턱터 코터 방법, 블레이드 코터 방법, 로드 코터 방법, 나이프 코터 방법, 스퀴즈 코터 방법, 리버스 롤 코터 방법, 트랜스퍼 롤 코터 방법, 그라비아 코터 방법, 키스 코터 방법, 캐스트 코터 방법, 분사 코터 방법, 슬릿 오리피스 코터 방법 및 캘린더 코터 방법을 포함할 수 있다.

[0048] 수지층 (13)으로는 예를 들어, 자외선(UV) 경화성 수지, 열경화성 수지, 열가소성 수지 등이 이용될 수 있고, 필요에 따라 선택된다. 수지층 (13)의 물질은 구체적으로 예를 들어 실록산 화합물, 아크릴 화합물, 에폭시 화합물 등을 포함할 수 있고, 그 중에서 필요에 따라 선택된다.

[0049] 다음, 도 1c에 도시된 바와 같이, 제1 기판 (11), 그래핀 필름 (12) 및 수지층 (13)을 제2 기판 (14) 상에 수지층 (13)이 아래쪽으로 향하도록 놓고, 이렇게 함으로써, 제1 기판 (11) 상에 형성된 그래핀 필름 (12) 및 제2 기판 (14)이 수지층 (13)으로 결합된다. 요망되는 기판이 제2 기판 (14)으로 이용된다. 제2 기판 (14)은 투명 기판 또는 불투명 기판일 수 있다. 투명 기판의 물질은 필요에 따라 선택되고, 예를 들어 투명 무기 물질, 예컨대 석영 또는 유리, 또는 투명 플라스틱을 포함할 수 있다. 투명 플라스틱 기판이 투명 유연성 기판으로 이용된다. 투명 플라스틱은 예를 들어 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리에틸렌 나프탈레이트, 폴리카르보네이트, 폴리스티렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리페닐렌 술피드, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 아세틸 셀룰로오스, 페녹시 브로마이드, 아라미드, 폴리이미드, 폴리스티렌, 폴리아릴레이트, 폴리솔폰, 폴리올레핀 등을 포함할 수 있다. 예를 들어, 실리콘 기판이 불투명 기판으로 이용된다. 제1 기판 (11), 그래핀 필름 (12) 및 수지층 (13)을 제2 기판 (14) 상에 놓기 전에, 수지층 (13)의 유형에 따라서 제2 기판 (14)의 표면 상에 친수성 공정 또는 실란 커플링 공정을 수행할 수 있다.

[0050] 도 2a에 도시된 바와 같이, 제1 기판 (11)을 제2 기판 (14)에 맞대어 프레싱하여 수지층 (13)의 두께를 요망되는 두께로 감소시키고, 이렇게 함으로써 제1 기판 (11)을 제2 기판 (14)에 틈 없이 결합시킨다. 프레싱 방법은 특별히 제한되지 않고, 프레싱은 예를 들어 롤러를 이용해서 또는 플레이트를 단단히 프레싱함으로써 수행할 수 있다. 이때, 프레싱은 바람직하게는 감소된 두께와 함께 수지층 (13) 내에 포함된 기포가 제거되도록 수행한다. 수지층 (13)이 실온에서 유동성을 갖는 경우에는 프레싱이 실온에서 수행될 수 있지만; 가열 상태 없이는 유동성을 얻지 못하는 경우에는 프레싱이 가열 상태에서 수행된다. 프레싱된 수지층 (13)의 두께는 바람직하게는 그래핀 필름 (12) 및 제2 기판 (14)이 유리한 접착성으로 수지층 (13)으로 결합되는 범위에서 최소이도록 선택된다. 수지층 (13)의 최소 두께는 예를 들어 1 μm 이상 내지 3 μm 이하이다.

[0051] 다음, 도 2b에 도시된 바와 같이, 제1 기판 (11)을 제거한다. 바람직하게는 제1 기판 (11)을 제거하는 데 식각 (etching)이 이용된다. 제1 기판 (11)을 형성하는 금속촉매가 제거되기만 한다면, 식각 방법은 특별히 제한되지 않는다. 식각 방법으로는, 진공 장치를 이용하는 건식 식각 또는 식각제(식각 용액)를 이용하는 습식 식각

이 이용될 수 있지만, 식각 효율 관점에서 바람직하게는 습식 식각이 이용된다. 습식 식각은 식각체를 분사기로 제1 기판 (11) 상에 분사함으로써 또는 제1 기판 (11)을 식각 용기 안에 놓인 식각체 안에 침적함으로써 수행할 수 있다. 금속 촉매가 용해될 수 있기만 한다면, 습식 식각에 이용되는 식각체는 특별히 제한되지 않는다. 금속 촉매가 구리로 제조된 경우, 예를 들어, 제1 기판 (11)이 구리로 제조된 경우, 바람직하게는 염산과 염화철 또는 염화구리의 혼합물이 식각체로 이용될 수 있지만, 산, 예컨대 인산 또는 질산, 또는 산화-환원 식각체, 예컨대 질산철 또는 염화철이 이용될 수 있다. 산화-환원 식각체를 이용하는 경우, 식각이 수행될 때 기포가 발생하지 않기 때문에, 그래핀 필름 (12)에 결함이 발생하는 것이 억제될 수 있고, 금속층이 균일하게 용해될 수 있다. 식각 용기에 놓인 식각체에 제1 기판 (11)을 침적함으로써 습식 식각을 수행하는 경우, 식각률을 증가시키기 위해 식각을 수행할 때 바람직하게는 식각체를 교반한다. 식각은 황산구리 액체 용액에서 전해 식각을 이용할 수 있다.

[0052] 다음, 제1 기판 (11)을 제거함으로써 노출된 그래핀 필름 (12)의 표면을 순수 등으로 세정하고 건조시킨다.

[0053] 다음, 도 2c에 도시된 바와 같이, 그래핀 필름 (12) 상에 투명층 (15)을 형성한다. 그래핀 필름 (12)의 표면의 요부 및 철부가 묻힐 수 있기만 한다면, 투명층 (15) 형성 방법은 특별히 제한되지 않는다. 수지층 (13)과 동일한 물질이 투명층 (15)으로 이용되면, 수지층 (13) 형성 방법과 동일한 방법이 이용될 수 있다. 예를 들어, 투명층 (15)의 굴절률을 n_1 으로 정하고, 수지층 (13)의 굴절률을 n_2 로 정하면, 투명층 (15) 및 수지층 (13)의 물질은 바람직하게는 $(n_1 - n_2)$ 의 절대값이 0.2 이하이고, 더 바람직하게는 $(n_1 - n_2)$ 의 절대값이 0.05 이하이도록 선택된다. 투명층 (15)은 수지층 (13)과 동일한 물질로 제조될 수 있거나, 또는 하드코트 물질로 제조될 수 있다. 추가로, 적층 구조체가 장치로서 제조될 때 그래핀 필름 (12)으로부터 배선이 드로아웃되는 것을 고려할 때, 배선에 접합된 그래핀 필름 (12)의 부분이 바람직하게 투명층 (15)에 의해 덮이지 않는다.

[0054] 이 상기 방법으로, 그래핀 필름 (12)이 제1 기판 (11)으로부터 제2 기판 (14)에 전사되고, 그래핀 필름 (12) 및 제2 기판 (14)이 수지층 (13)으로 결합되고, 이렇게 함으로써 투명층 (15)이 그래핀 필름 (12) 상에 형성된 적층 구조체를 얻는다. 임의로, 투명층 (15) 상에 보호층을 형성할 수 있다. 바람직하게는, 투명층 (15)과 거의 동일한 굴절률을 갖는 층이 보호층으로 이용된다. 구체적으로, 예를 들어, 유리 플레이트, 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET) 필름 등이 보호층으로 이용될 수 있다.

[0055] 도 3a 및 3b는 각각 도 2b 및 2c에 상응하고, 그래핀 필름 (12)의 표면의 요부 및 철부가 수지층 (13)에 의해 묻힌 상태를 도시한다.

[0056] 상기한 바와 같이, 제1 실시양태에 따르면, 그래핀 필름 (12) 및 제2 기판 (14)이 수지층 (13)으로 결합되고, 따라서 제2 기판 (14)에 대한 그래핀 필름 (12)의 접착성이 유리하다. 게다가, 그래핀 필름 (12) 및 제2 기판 (14)이 결합할 때 수지층 (13)에 함유된 휘발성 성분이 1 중량% 미만으로 매우 적은 양이기 때문에, 수지층 (13)으로부터 휘발하는 휘발성 성분이 거의 없고, 그래핀 필름 (12) 및 제2 기판 (14)이 결합한 후 공정에서 기포가 거의 발생하지 않는다. 이 이유 때문에, 기포로 인해 그래핀 필름 (12)에 결함이 발생할 수 있을 것이라는 우려가 거의 없다. 게다가, 수지층 (13)에 함유된 휘발성 성분이 1 중량% 미만으로 매우 적은 양이기 때문에, 비록 수지층 (13)이 큰 면적으로 도포될지라도 휘발성 성분으로 인해 기포가 발생하는 것이 억제될 수 있고, 따라서 그래핀 필름 (12)이 큰 면적으로 형성될 수 있다. 게다가, 제1 기판 (11)이 식각을 통해 제거될 때, 그래핀 필름 (12)이 수지층 (13)에 의해 제2 기판 (14)에 단단히 유지되고, 따라서, 그래핀 필름 (12)에 결함이 발생하는 것이 효율적으로 억제될 수 있다. 특히, 분사기로 제1 기판 (11) 상에 식각체를 분사함으로써 제1 기판 (11)을 식각하여 제거하는 경우, 그래핀 필름 (12)에 결함이 발생하는 것이 더 효율적으로 억제될 수 있다. 게다가, 제1 기판 (11)을 식각 용기에 넣은 식각체 안에 침적함으로써 습식 식각을 수행하는 경우, 식각이 수행될 때 제1 기판 (11), 그래핀 필름 (12), 수지층 (13) 및 제2 기판 (14) 모두가 극심하게 움직일지라도, 박리 또는 결함이 발생하는 것이 억제될 수 있다. 이 이유 때문에, 습식 식각은 식각체를 교반하면서 수행될 수 있고, 따라서 식각률이 증가할 수 있고, 이렇게 함으로써 식각 시간을 감소시킨다. 게다가, 관련 분야의 전사 방법에서는 기판 상에 형성된 그래핀 필름 상에 수지층이 그대로 남지만, 제1 실시양태에 따르면, 수지층 (13)이 그래핀 필름 (12)과 제2 기판 (14) 사이에 존재하고 그래핀 필름 (12) 상에 존재하지 않기 때문에, 관련 분야의 전사 방법과 달리 수지층을 제거하는 공정이 불필요하고, 전사 처리율을 개선하는 것이 가능하다.

[0057] 게다가, 투명 기판이 제2 기판 (14)으로 이용되면, 그래핀 필름 (12) 및 제2 기판 (14)이 수지층 (13)으로 결합되고 투명층 (15)이 그래핀 필름 (12) 상에 형성된 적층 구조체로 형성된 투명 전도성 필름을 얻는 것이 가능하다. 이 경우, 투명층 (15)이 그래핀 필름 (12) 상에 형성되기 때문에, 그래핀 필름 (12)이 형성될 때 형성된 표면의 요부 및 철부가 투명층 (15)에 의해 묻힐 수 있다. 이 이유 때문에, 탁도 값이 매우 적은 투명 전도성

필름을 얻는 것이 가능하다. 예를 들어, 투명층 (15)이 형성되지 않을 때 탁도 값이 약 10%인 경우, 투명층 (15)이 형성될 때는 탁도 값이 약 3%로 상당히 감소할 수 있다. 게다가, 그래핀 필름 (12)이 투명층 (15)으로 보호되고, 따라서 투명 전도성 필름의 수명이 개선될 수 있다. 이 양호한 투명 전도성 필름은 예를 들어 디스플레이, 터치 패널, 염료 감응형 태양전지 등에 이용하기에 매우 적당하다.

[0058] 2. 제2 실시양태

[0059] <적층 구조체 및 그의 제조 방법 2>

[0060] 도 4a 내지 4c 및 도 5a 내지 5c는 제2 실시양태에 따르는 적층 구조체 및 그의 제조 방법을 도시한다.

[0061] 도 4a에 도시된 바와 같이, 제1 실시양태와 동일한 방법으로 제1 기판 (11) 상에 그래핀 필름 (12)을 형성한다.

[0062] 그 다음, 도 4b에 도시된 바와 같이, 적어도 1 중량% 이상의 휘발성 성분을 함유하는 접착성 수지층 (13)을 그레핀 필름 (12) 상에 도포한다. 수지층 (13)의 물질, 두께 및 도포 방법은 제1 실시양태와 동일하다.

[0063] 그 다음, 도 4c에 도시된 바와 같이, 휘발성 성분이 1 중량% 이하, 바람직하게는 0.5 중량% 이하, 및 더 바람직하게는 0.1 중량% 이하이도록 휘발성 성분을 휘발시키기 위해 수지층 (13)을 건조시킨다. 이 건조는 수지층 (13)의 두께를 감소시킨다. 수지층 (13)은 건조된 후 접착성을 가지고 추가로 자기변형 성질을 갖는 수지층을 이용한다.

[0064] 그 다음, 도 5a에 도시된 바와 같이, 제1 기판 (11), 그래핀 필름 (12) 및 수지층 (13)을 제2 기판 (14) 상에 수지층 (13)이 아래쪽으로 향하게 놓고, 이렇게 함으로써 제1 기판 (11) 상에 형성된 그래핀 필름 (12) 및 제2 기판 (14)이 수지층 (13)으로 결합된다. 제1 실시양태에서와 동일한 기판이 제2 기판 (14)으로 이용될 수 있다.

[0065] 그 다음, 도 5b에 도시된 바와 같이, 제1 실시양태에서와 동일한 방법으로 제1 기판 (11)을 제거한다.

[0066] 그 다음, 제1 기판 (11)을 제거함으로써 노출된 그래핀 필름 (12)의 표면을 순수 등으로 세정하고 건조시킨다.

[0067] 그 다음, 도 5c에 도시된 바와 같이, 그래핀 필름 (12) 상에 투명층 (15)을 형성한다. 투명층 (15)은 제1 실시양태와 동일한 방법으로 선택된다. 게다가, 제1 실시양태와 동일한 방법으로, 배선에 접합된 그래핀 필름 (12)의 부분은 바람직하게는 투명층 (15)으로 덮이지 않는다.

[0068] 이 상기 방법으로, 그래핀 필름 (12)이 제1 기판 (11)으로부터 제2 기판 (14)에 전사되고, 그래핀 필름 (12) 및 제2 기판 (14)이 수지층 (13)으로 결합되고, 이렇게 함으로써, 그래핀 필름 (12) 상에 투명층 (15)이 형성된 적층 구조체를 얻는다.

[0069] 제2 실시양태에 따르면, 제1 실시양태와 동일한 다양한 이점을 얻는 것이 가능하다.

[0070] 3. 제3 실시양태

[0071] <적층 구조체 및 그의 제조 방법 3>

[0072] 도 6에 도시된 바와 같이, 제3 실시양태에서는, 반사방지층, 눈부심방지층, 하드코트층 및 오염방지층을 포함하는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 기능성 층 (16)이 투명층 (15) 상에 형성된다. 도 7은 그래핀 필름 (12)의 요부 및 철부가 투명층 (15)에 의해 묻힌 상태를 도시한다.

[0073] 반사방지층이 기능성 층 (16)으로 이용되고, 이렇게 함으로써 적층 구조체에 입사하는 빛이 반사되는 것을 방지하는 것이 가능하다. 눈부심방지층이 기능성 층 (16)으로 이용되고, 이렇게 함으로써 적층 구조체에 입사하는 빛으로 인한 눈부심을 방지하는 것이 가능하다. 하드코트층이 기능성 층 (16)으로 이용되고, 이렇게 함으로써 적층 구조체의 표면을 보호하는 것이 가능하다. 오염방지층이 기능성 층 (16)으로 이용되고, 이렇게 함으로써 예를 들어 지문이 적층 구조체의 표면에 남는 것을 방지하는 것이 가능하다. 관련 분야에서 층은 반사방지층, 눈부심방지층, 하드코트층, 및 오염방지층으로 이용될 수 있고, 필요에 따라 선택된다. 반사방지층, 눈부심방지층, 하드코트층 및 오염방지층의 두께는 필요에 따라 선택된다.

[0074] 상기 설명 이외에 제3 실시양태는 제1 실시양태 또는 제2 실시양태와 동일하다.

[0075] 제3 실시양태에 따르면, 매우 작은 탁도 값을 가지고 높은 투과율을 가지며 터치 패널의 투명 전도성 필름으로 이용하기에 매우 적당한, 그래핀 필름 (12)을 포함하는 적층 구조체를 얻는 것이 가능하다.

[0076] 4. 제4 실시양태

[0077] <적층 구조체 및 그의 제조 방법 4>

[0078] 제4 실시양태에서, 제2 기판 (14) 상에 수지층 (13)에 의해 그래핀 필름 (12)이 형성된 구조체 다음에 및 그 위에 투명층 (15)을 형성하기 전에, 적층 구조체의 용도 또는 기능에 따라서 그래핀 필름 (12)의 패터닝, 그래핀 필름 (12)에 다양한 도핑제 도핑, 배선(드로아웃 전극) 형성, 및 다른 구조체 형성 같은 공정 중에서 적어도 하나의 공정을 수행한다.

[0079] 구체적으로, 예를 들어, 레이저 식각, 또는 건식 식각, 예컨대 산소 플라즈마 또는 UV 오존 처리를 이용해서 포토리소그래피 방법으로 그래핀 필름 (12)을 패터닝한다. 게다가, 기체, 예컨대 산소를 흡착하거나 또는 도핑제, 예컨대 황산, 질산 또는 염화금 용액을 그래핀 필름 (12)에 또는 그래핀 필름 (12) 상에 도포함으로써 그래핀 필름 (12)에 도핑한다. 게다가, 인쇄 방법 또는 포토리소그래피 방법을 이용해서 그래핀 필름 (12) 상에 배선을 형성한다.

[0080] 상기 설명 이외에 제4 실시양태는 제1 실시양태 또는 제2 실시양태와 동일하다. 제4 실시양태에서, 투명층 (15)이 형성될 때까지 그래핀 필름 (12)에 접합된 배선이 형성되는 경우, 배선 중 일부는 그로부터 외부 회로에 추가로 접합되고, 따라서 바람직하게는 투명층 (15)에 의해 덮이지 않는다.

[0081] 제4 실시양태에 따르면, 제1 실시양태에서와 동일한 이점을 얻을 수 있다.

[0082] 5. 제5 실시양태

[0083] <투명 전도성 필름 및 그의 제조 방법>

[0084] 도 8에 나타낸 바와 같이, 제5 실시양태에서는 적층 구조체의 투명층 (15) 층이 투명 필름 (17)에 결합된다. 도 9는 그래핀 필름 (12)의 표면의 요부 및 철부가 투명층 (15)에 의해 묻힌 상태를 도시한다. 필름 (17)의 물질 및 두께는 특별히 제한되지 않고, 필요에 따라 선택된다.

[0085] 제5 실시양태에 따르면, 매우 작은 탁도 값을 가지고 높은 투과율을 가지고 그래핀 필름 (12)을 포함하는 적층 구조체를 이용하여 투명 전도성 필름을 얻는 것이 가능하다.

[0086] 6. 제6 실시양태

[0087] <디스플레이 및 그의 제조 방법>

[0088] 도 10에 도시된 바와 같이, 제6 실시양태에서는 적층 구조체의 투명층 (15) 층이 디스플레이 (18)의 스크린에 결합된다. 도 11은 그래핀 필름 (12)의 표면의 요부 및 철부가 투명층 (15)에 의해 묻힌 상태를 도시한다. 디스플레이 (18)는 액정 디스플레이, 유기 EL 디스플레이 등이지만, 이에 제한되지 않는다.

[0089] 제6 실시양태에 따르면, 매우 작은 탁도 값을 가지고 높은 투과율을 가지고 그래핀 필름 (12)을 포함하는 적층 구조체를 이용한 투명 전도성 필름이 스크린에 결합된 디스플레이를 얻는 것이 가능하다.

[0090] 실시예 1

[0091] 제1 실시양태에 상응하는 실시예

[0092] 구리 호일을 제1 기판 (11)으로 이용하였다.

[0093] 구리 호일을 CVD 장치의 석영관로에 놓고, 1000 °C에서 가열하고, 수소(H₂) 기체 및 메탄(CH₄) 기체를 흐르게 함으로써(수소 기체 유속 8 sccm, 메탄 기체 유속 24 sccm, 및 압력 0.3 Torr) 구리 호일 상에 그래핀 필름을 형성하였다. 형성 후, 다시 수소 기체 흐름을 만드는 동안 온도가 감소하였다. 이어서, 그래핀 필름이 위에 형성된 구리 호일을 석영관로로부터 적출하였다.

[0094] 그 다음, 휘발성 성분인 용매 함량이 적어도 0.1 중량% 이하인 UV 경화성 아크릴 수지(다이킨 인더스트리즈, 엘티디.(Daikin Industries, Ltd.), UV-3000)를 액체 중에서 실온에서 4000 rpm 및 40 초의 조건 하에서 스핀코팅함으로써 구리 호일 상에 형성된 그래핀 필름 상에 수지층을 형성하였다. 수지층의 두께는 약 20 μm였다.

[0095] 그 다음, 제2 기판 (14)으로서 PET 필름을 사용하고, 구리 호일 상에 형성된 그래핀 필름 상에 도포된 UV 경화성 수지에 의해 형성된 수지층의 수지층 층을 아래쪽으로 향하게 하여 PET 필름 상에 놓고 거기에 결합시켰다.

[0096] 그 다음, 플레이트를 구리 호일로부터 단단하게 프레싱하여 수지층 (13)의 두께를 감소시키고, 결국 약 2 μm의 두께를 가졌다.

- [0097] 그 다음, 자외선을 PET 필름의 뒷면으로부터 적용하였고, 자외선이 PET 필름을 투과함으로써 수지층을 자외선 조사한 후 경화시켰다. 조사 조건은 조사 전력 밀도 160 W/cm²였고, 조사 시간은 40 초였다.
- [0098] 그 다음, PET 필름, 수지층, 그래핀 필름 및 구리 호일 모두를 1M 질산철(Fe(NO₃)₃) 액체 용액 중에 50 분 동안 침적하였고, 이렇게 함으로써 구리 호일을 쇠각하고 제거하였다.
- [0099] 계속해서, PET 필름, 수지층 및 그래핀 필름 모두를 고순수로 세정하고 건조시켰다.
- [0100] 그 다음, 수지층과 동일한 수지를 이용해서 그래핀 필름 상에 투명층을 형성하였고, 거기에 PET 필름을 결합시켰다.
- [0101] 상기 방법으로, 그래핀 필름 및 PET 필름이 수지층으로 결합하였고, 투명층 및 PET 필름이 그래핀 필름 상에 형성된 적층 구조체를 형성하였다.
- [0102] 실시예 2
- [0103] 제1 실시양태에 상응하는 실시예
- [0104] 실시예 2에서는, 실온의 액체 중에서 휘발성 성분인 용매의 함량이 적어도 0.1 중량% 이하인, 실시예 1과 상이한 UV 경화성 아크릴 수지를 수지층 (13)으로 이용하는 것을 제외하고는 실시예 1에서와 동일한 방식으로 적층 구조체를 형성하였다.
- [0105] 실시예 3
- [0106] 제1 실시양태에 상응하는 실시예
- [0107] 실시예 3에서는, 실온의 액체 중에서 휘발성 성분인 용매의 함량이 적어도 0.1 중량% 이하인, 실시예 1 및 2와 상이한 UV 경화성 아크릴 수지를 수지층 (13)으로 이용하는 것을 제외하고는 실시예 1에서와 동일한 방식으로 적층 구조체를 형성하였다.
- [0108] 실시예 4
- [0109] 제1 실시양태에 상응하는 실시예
- [0110] 실시예 4에서는, 실온의 액체 중에서 휘발성 성분인 용매의 함량이 적어도 0.1 중량% 이하인, 실시예 1 내지 3과 상이한 UV 경화성 아크릴 수지를 수지층 (13)으로 이용하는 것을 제외하고는 실시예 1에서와 동일한 방식으로 적층 구조체를 형성하였다.
- [0111] 실시예 5
- [0112] 제1 실시양태에 상응하는 실시예
- [0113] 실시예 5에서는, 실온의 액체 중에서 휘발성 성분인 용매의 함량이 적어도 0.1 중량% 이하인, 실시예 1 내지 4와 상이한 UV 경화성 아크릴 수지를 수지층 (13)으로 이용하는 것을 제외하고는 실시예 1에서와 동일한 방식으로 적층 구조체를 형성하였다.
- [0114] 실시예 6
- [0115] 제1 실시양태에 상응하는 실시예
- [0116] 실시예 6에서는, 실온의 액체 중에서 휘발성 성분인 용매의 함량이 적어도 0.1 중량% 이하인, UV 경화성 에폭시 수지를 수지층 (13)으로 이용하는 것을 제외하고는 실시예 1에서와 동일한 방식으로 적층 구조체를 형성하였다.
- [0117] 실시예 7
- [0118] 제2 실시양태에 상응하는 실시예
- [0119] 실시예 1에서와 동일한 방식으로, 구리 호일 상에 그래핀 필름을 형성하였고, 석영관 로로부터 구리 호일을 적출하였다.
- [0120] 열경화성 수지(소肯 케미칼 엔지니어링 코., 엘티디.(Soken Chemical Engineering Co., Ltd.)에서 제조, SK-Dyne 2300("SK-Dyne"은 등록상표임)) 및 경화제(소肯 케미칼 엔지니어링 코., 엘티디., L-45)를 100:5의 중량 비로 혼합하고, 프로필렌 글리콜 모노메틸에테르 아세테이트(PEGMEA)를 첨가하고, 주 작용제인 SK-Dyne 2300의 농도가 50 중량%가 되도록 용해함으로써 SK-Dyne 2300 용액을 제조하였다. SK-Dyne 2300 용액을 구리 호일 상

에 형성된 그래핀 필름 상에 드롭캐스팅한 후, 실온에서 건조시켜서 수지층을 형성하고 수지층 중의 휘발성 성분의 함량을 1 중량% 미만으로 감소시켰다. 수지층의 두께는 약 20 μm 였다.

[0121] 그 다음, 유리 기판을 제2 기판 (14)으로 이용하고, 구리 호일 상에 형성된 그래핀 필름 상에 도포된 열경화성 수지에 의해 형성된 수지층의 수지층 측을 아래쪽으로 향하게 하여 유리 기판 상에 놓음으로써 거기에 결합시켰다.

[0122] 그 다음, 수지층을 150 °C에서 3 분 동안 가열하여 경화시키고 그래핀 필름과 유리 기판 사이에 완전히 접착시켰다.

[0123] 냉각 후, 유리 기판, 수지층, 그래핀 필름 및 구리 호일 모두를 1 M 질산철 액체 용액 중에 50 분 동안 침적함으로써 구리 호일을 식각하여 제거하였다.

[0124] 계속해서, 유리 기판, 수지층 및 그래핀 필름 모두를 고순수로 세정하고 건조시켰다.

[0125] 그 다음, 수지층과 동일한 수지를 이용해서 그래핀 필름 상에 투명층을 형성하였고, 거기에 PET 필름을 결합시켰다.

[0126] 상기 방법으로, 그래핀 필름 및 유리 기판이 수지층으로 결합되었고, 투명층 및 PET 필름이 그래핀 필름 상에 형성된 적층 구조체를 형성하였다.

[0127] 실시예 8

[0128] 제1 실시양태에 상응하는 실시예

[0129] 실시예 8에서는, 그래핀 필름 상에 OCA(광학용 투명 접착제) 테이프(니토 덴코 코포레이션(Nitto Denko Corporation), CS9621T)를 결합시킴으로써 투명층을 형성하고, 거기에 PET 필름을 결합시키는 것을 제외하고는 실시예 1에서와 동일한 방법으로 적층 구조체를 형성하였다.

[0130] 비교예 1

[0131] 실시예 1에서와 동일한 방법으로, 구리 호일 상에 그래핀 필름을 형성하고, 석영판 로로부터 구리 호일을 적출하였다.

[0132] 열경화성 수지인 폴리비닐페놀(PVP) 및 가교제인 멜라민을 10:1의 중량비로 혼합하고, 프로필렌 글리콜 모노메틸에테르 아세테이트(PEGMEA)를 PVP 농도가 10 중량%가 되도록 첨가하여 용해함으로써 PVP 용액을 제조하였다. 구리 호일 상에 형성된 그래핀 필름 상에 PVP 용액을 3000 rpm 및 30 초의 조건 하에서 스플로팅함으로써 PVP 열경화성 수지로 제조된 수지층을 형성하였다. 수지층은 적어도 수 중량%의 휘발성 성분을 함유하였다. 수지층의 두께는 약 20 μm 였다.

[0133] 구리 호일 상에 형성된 그래핀 필름 상에 도포된 PVP 열경화성 수지로 제조된 수지층의 수지층 측을 아래쪽으로 향하게 하여 유리 기판 상에 놓고 거기에 결합시켰다.

[0134] 그 다음, PVP 열경화성 수지로 제조된 수지층을 180 °C에서 20분 동안 소성하여 경화시켰다.

[0135] 그 다음, 유리 기판, 수지층, 그래핀 필름 및 구리 호일 모두를 1M 질산철 액체 용액 중에 50 분 동안 침적하였고, 이렇게 함으로써 구리 호일을 식각하고 제거하였다.

[0136] 계속해서, 유리 기판, 수지층 및 그래핀 필름을 전부 고순수로 세정하고 건조시켰다.

[0137] 상기 방법으로, 그래핀 필름 및 유리 기판이 수지층으로 결합한 적층 구조체를 형성하였다.

[0138] 비교예 2

[0139] 실시예 1에서와 동일한 방법으로, 구리 호일 상에 그래핀 필름을 형성하고, 석영판 로로부터 구리 호일을 적출하였다.

[0140] 열가소성 수지를 에틸 아세테이트에 30 중량%의 농도에 달하도록 용해하였다. 열가소성 수지 용액을 4000 rpm 및 30 초의 조건 하에서 구리 호일 상에 형성된 그래핀 필름 상에 스플로팅하여 열가소성 수지로 제조된 수지층을 형성하였다(쿠라레이 코., 엘티디.(Kuraray Co., Ltd.), LA#2140e). 수지층은 적어도 수 중량%의 휘발성 성분을 함유하였다. 수지층의 두께는 약 20 μm 였다.

[0141] 구리 호일 상에 형성된 그래핀 필름 상에 도포된 열가소성 수지로 제조된 수지층의 수지층 측을 아래쪽으로 향

하게 하여 유리 기판 상에 놓고 거기에 결합시켰다.

[0142] 그 다음, 수지층을 150 °C에서 5 분 동안 소성하여 경화시켰다.

[0143] 그 다음, 유리 기판, 수지층, 그래핀 필름 및 구리 호일 모두를 1M 질산철 액체 용액 중에 50 분 동안 침적하였고, 이렇게 함으로써 구리 호일을 식각하고 제거하였다.

[0144] 계속해서, 유리 기판, 수지층 및 그래핀 필름 모두를 고순수로 세정하고 건조시켰다.

[0145] 상기 방법으로, 그래핀 필름 및 유리 기판이 수지층으로 결합된 적층 구조체를 형성하였다.

[0146] 비교예 3

[0147] 비교예 3에서는, PVP 열경화성 수지 대신, 적어도 수 중량% 이상의 휘발성 성분을 함유하는 UV 경화성 아크릴 수지를 수지층 (13)으로 사용한다는 것을 제외하고는 비교예 1과 동일한 방식으로 적층 구조체를 형성하였다.

[0148] 그래핀 필름의 특성 평가

[0149] 실시예 1 내지 7 및 비교예 1 내지 3의 그래핀 필름에 대해서 시트 저항의 표면내 분포를 측정하였다. 그 결과를 도 12에 도시하였다.

[0150] 도 12에 도시된 바와 같이, 비교예 1 내지 3의 그래핀 필름은 큰 시트 저항 및 상당한 표면내 변화를 가지고, 반면, 실시예 1 내지 7의 그래핀 필름은 작은 시트 저항, 작은 표면내 변화를 가지며 따라서 유리한 그래핀 필름이라는 것을 알 수 있다. 게다가, 광학 현미경 관찰을 수행한 결과, 비교예 1 내지 3의 그래핀 필름에서는 기포에 의해 야기된 미세 보이드가 관찰되었고, 반면, 실시예 1 내지 7의 그래핀 필름에서는 이러한 보이드가 관찰되지 않았다.

[0151] 게다가, 실시예 2의 적층 구조체의 탁도 값은 0.81%로 작았고, 반면, 이 적층 구조체에서 수지층 상에 투명층 및 PET 필름이 형성되지 않았을 때의 탁도 값은 14.5%로 컸다. 게다가, 실시예 3의 적층 구조체의 탁도 값은 0.72%로 작았고, 반면, 이 적층 구조체에서 수지층 상에 투명층 및 PET 필름이 형성되지 않았을 때의 탁도 값은 6.31%로 컸다. 게다가, 실시예 6의 적층 구조체의 탁도 값은 2.17%로 작았고, 반면, 이 적층 구조체에서 수지층 상에 투명층 및 PET 필름이 형성되지 않았을 때의 탁도 값은 8.33%로 컸다. 게다가, 실시예 8의 적층 구조체의 탁도 값은 1.81%로 작았고, 반면, 이 적층 구조체에서 수지층 상에 투명층 및 PET 필름이 형성되지 않았을 때의 탁도 값은 14.5%로 컸다. 어느 실시예에서든, 그래핀 필름의 표면의 요부 및 철부가 묻히도록 수지층 상에 투명층이 형성되고, 따라서, 탁도 값이 상당히 감소한다는 것을 알 수 있다.

[0152] 도 13은 수지층 (13)의 경도 지수인 탄성계수와 그래핀 필름의 시트 저항 사이의 관계를 도시한다. 3 종류의 수지층(수지 A, B 및 C로 나타냄)을 수지층 (13)으로 이용하였다. 수지 A는 UV 경화성 아크릴 수지이고, 수지 B는 실시예 1에 사용된 UV 경화성 아크릴 수지이고, 수지 C는 실시예 2에 사용된 UV 경화성 아크릴 수지이다. 수지 A의 탄성계수는 약 0이고, 수지 B의 탄성계수는 약 400 MPa이고, 수지 C의 탄성계수는 약 1400 MPa이다. 도 13으로부터 알 수 있는 바와 같이, 수지 B 및 C에서는 그래핀 필름의 시트 저항이 충분히 낮고 변화가 매우 작지만, 수지 A에서는 그래핀 필름의 시트 저항이 높고 또한 변화도 매우 크다. 도 13으로부터, 수지층 (13)의 탄성계수가 적어도 약 400 MPa 이상인 경우에 그래핀 필름의 시트 저항을 충분히 낮게 할 수 있고, 변화를 충분히 낮게 할 수 있다는 것을 알 수 있다.

[0153] 상기한 바와 같이, 실시양태 및 실시예를 상세히 설명하였지만, 본 기술은 상기 실시양태 및 실시예에 제한되지 않고, 다양하게 수정될 수 있다.

[0154] 예를 들어, 상기 실시양태 및 실시예에서 설명된 치수, 구조체, 방법, 모양 및 물질은 예에 불과하고, 그와 상이한 치수, 구조체, 방법, 모양, 물질 등이 필요에 따라 이용될 수 있다.

[0155] 게다가, 본 기술은 다음 구성을 가질 수 있다.

[0156] (1) 제1 기판 상에 형성된 하나의 층 또는 다수의 층의 그래핀 필름을 제2 기판에 접착성 수지층으로 결합시키고, 제1 기판을 제거하고, 그래핀 필름 상에 투명층을 형성하는 것을 포함하는 적층 구조체 제조 방법.

[0157] (2) 제1 기판 상에 형성된 그래핀 필름을 제2 기판에 수지층으로 결합시킨 후 및 제1 기판을 제거하기 전에 제1 기판 및 제2 기판을 틈 없이 서로 결합하도록 프레싱하는 것을 더 포함하는 상기 (1)에 제시된 적층 구조체 제조 방법.

[0158] (3) 제1 기판 및 제2 기판을 틈 없이 서로 결합하도록 프레싱한 후 및 제1 기판을 제거하기 전에 수지층을 경화

시키는 것을 더 포함하는 상기 (1) 또는 (2)에 제시된 적층 구조체 제조 방법.

[0159] (4) 수지층이 자외선 경화성 수지, 열경화성 수지 또는 열가소성 수지로 제조된 상기 (1) 내지 (3) 중 어느 하나에 제시된 적층 구조체 제조 방법.

[0160] (5) 수지층이 제1 기판 상에 형성된 그래핀 필름 상에 도포되는 상기 (1) 내지 (4) 중 어느 하나에 제시된 적층 구조체 제조 방법.

[0161] (6) 제2 기판이 투명 기판인 상기 (1) 내지 (5) 중 어느 하나에 제시된 적층 구조체 제조 방법.

[0162] (7) 투명층이 투명 수지로 제조된 상기 (1) 내지 (6) 중 어느 하나에 제시된 적층 구조체 제조 방법.

[0163] (8) 반사방지층, 눈부심방지층, 하드코트층 및 오염방지층을 포함하는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 층을 투명층 상에 형성하는 것을 더 포함하는 상기 (1) 내지 (7) 중 어느 하나에 제시된 적층 구조체 제조 방법.

[0164] (9) 적층 구조체가 투명 전도성 필름인 상기 (1) 내지 (8) 중 어느 하나에 제시된 적층 구조체 제조 방법.

[0165] (10) 적층 구조체를 투명 기판 또는 디스플레이에 결합시키는 것을 더 포함하는 상기 (1) 내지 (9) 중 어느 하나에 제시된 적층 구조체 제조 방법.

[0166] (11) 수지층의 휘발성 성분의 함량이 1 중량% 미만인 상기 (1) 내지 (10) 중 어느 하나에 제시된 적층 구조체 제조 방법.

[0167] (12) 수지층의 휘발성 성분의 함량이 0.1 중량% 이하인 상기 (1) 내지 (10) 중 어느 하나에 제시된 적층 구조체 제조 방법.

[0168] (13) 적어도 1 중량% 이상의 휘발성 성분을 포함하는 수지층을 제1 기판 상에 형성된 그래핀 필름 상에 도포하고, 수지층을 건조시킴으로써 휘발성 성분을 제거하여 휘발성 성분의 함량이 1 중량% 미만인 접착성 수지층을 형성하는 상기 (1) 내지 (10) 중 어느 하나에 제시된 적층 구조체 제조 방법.

[0169] (14) 수지층의 두께가 $1 \mu\text{m}$ 이상 내지 $30 \mu\text{m}$ 이하인 상기 (1) 내지 (13) 중 어느 하나에 제시된 적층 구조체 제조 방법.

[0170] 게다가, 그래핀 필름을 포함하는 적층 구조체의 탁도 값을 감소시키는 방법으로서 다음 방법을 고려할 수 있다. 다시 말해서, 그래핀 필름이 위에 형성되는 제1 기판 (11)으로서 구리 호일이 대표적으로 이용되지만, 관련 분야에서 이용되는 구리 호일의 주 표면의 평탄도가 반드시 유리하지는 않으며, 그것은 구리 호일 상에 형성되는 그래핀 필름의 표면에 요부 및 철부를 생성하는 큰 요인이다. 따라서, 관련 분야에서보다 더 유리한 평탄도를 갖는 구리 호일이 구리 호일로 이용된다. 이 방법으로, 수지층 (13)에 결합된 그래핀 필름의 표면의 요부 및 철부가 감소될 수 있고, 탁도 값을 감소시키는 것이 가능하다.

[0171] 본 개시는 우선권을 주장하는 2012년 4월 3일에 일본 특허청에 출원한 일본 특허 출원 제JP 2012-084583호에 게재된 것과 관련된 주제를 함유하고, 이 문헌의 전체 내용이 본원에 참조로 포함된다.

[0172] 첨부된 특허청구범위의 범위 또는 그의 동등물 내에 있는 한 설계 요건 및 다른 인자에 의존해서 다양한 수정, 조합, 하위조합 및 변경이 일어날 수 있다는 것을 당 업계 숙련자는 이해해야 한다.

부호의 설명

[0173] 11 제1 기판

12 그래핀 필름

13 수지층

14 제2 기판

15 투명층

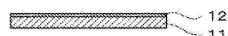
16 기능성 층

17 필름

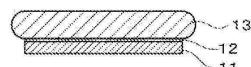
18 디스플레이

도면

도면 1a



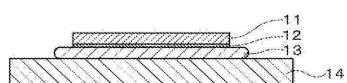
도면 1b



도면 1c



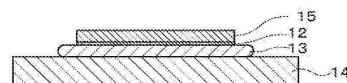
도면 2a



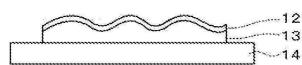
도면 2b



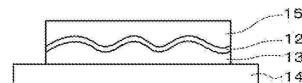
도면 2c



도면 3a



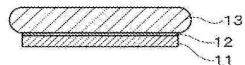
도면 3b



도면 4a



도면 4b



도면4c



도면5a



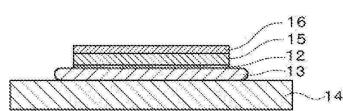
도면5b



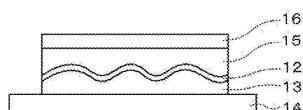
도면5c



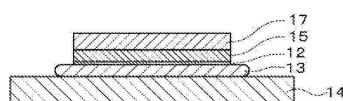
도면6



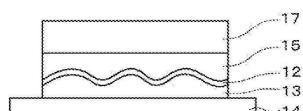
도면7



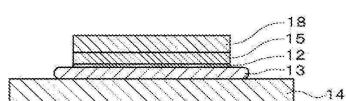
도면8

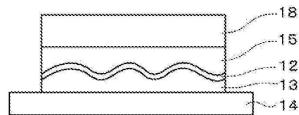
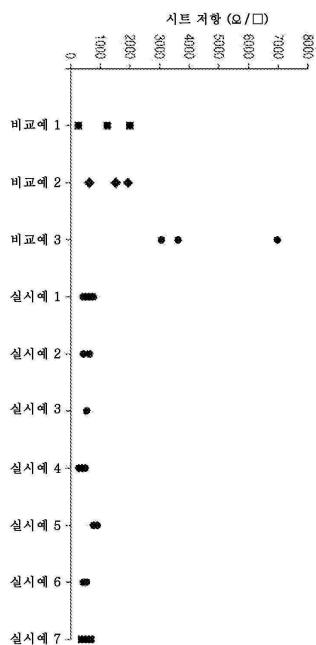


도면9



도면10



도면11**도면12****도면13**