



- (51) 국제특허분류:
C01B 31/02 (2006.01) B01J 19/10 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2014/013088
- (22) 국제출원일: 2014년 12월 30일 (30.12.2014)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2013-0169526 2013년 12월 31일 (31.12.2013) KR
- (71) 출원인: 엘지디스플레이 주식회사 (LG DISPLAY CO.,LTD.) [KR/KR]; 150-721 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 심동훈 (SHIM, Dong Hoon); 612-768 부산시 해운대구 대천로 103 번길 61 101 동 1401 호, Busan (KR). 남보애 (NAM, Bo Ae); 413-779 경기도 파주시 월롱면 엘지로 245 105 동 219 호 (정다운 마을), Gyeonggi-do (KR). 조성희 (CHO, Sung Hee); 133-837 서울시 성동구 동일로 237 101 동 202 호, Seoul (KR). 이신우

(LEE, Sin Woo); 152-888 서울시 구로구 신도림로 16 203 동 602 호, Seoul (KR). 강지연 (KANG, Ji Yeon); 463-888 경기도 성남시 분당구 판교역로 72 803 동 103 호, Gyeonggi-do (KR).

- (74) 대리인: 오세일 (OH, Seil); 135-920 서울 강남구 언주로 425, 재송빌딩 5층 인벤티스 지적재산권그룹, Seoul (KR).

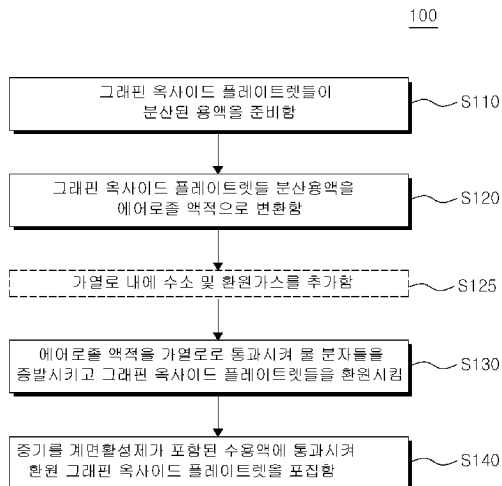
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,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

- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM,

[다음 쪽 계속]

(54) Title: SYNTHESIS METHOD FOR SOLUTION-PROCESSABLE GRAPHENE

(54) 발명의 명칭 : 용액 공정용 그래핀의 합성 방법



(57) Abstract: The present invention relates to solution-processable graphene which is easy to use in various fields in diverse solution-processable vapour deposition methods, and relates to a synthesis method therefor, and more specifically relates to a hybrid-graphene composite which comprises good-quality reduced graphene oxide (rGO) platelets and nanoparticles and can be used in a solution-processable vapour deposition method, and relates to a synthesis method therefor. The method for creating the graphene, which comprises good-quality reduced graphene oxide platelets and can be used in a solution-processable vapour deposition method, comprises the steps of: preparing a dispersion solution comprising the oxide platelets; subjecting a precursor solution comprising the dispersion solution to aerosolization and thereby converting same into aerosol droplets comprising graphene oxide platelets; subjecting the aerosol droplets to pyrolysis and thereby reducing the graphene oxide platelets; and transmitting steam, containing the reduced graphene oxide platelets, through an aqueous solution comprising a surfactant, so as to collect the reduced graphene oxide platelets.

(57) 요약서:

[다음 쪽 계속]

- S110 ... Prepare solution in which graphene oxide platelets are dispersed
- S120 ... Convert graphene oxide platelet dispersion solution into aerosol droplets
- S125 ... Add hydrogen and reducing gas in heating oven
- S130 ... Pass aerosol droplets into heating oven, so as to evaporate water molecules and reduce graphene oxide platelets
- S140 ... Pass steam through aqueous solution comprising surfactant, so as to collect reduced graphene oxide platelets



KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,

SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

본 내용은 다양한 용액 공정용 증착 방법들로 여러 분야의 사용하기 쉬운 용액 공정용 그래핀과 합성 방법으로써, 더 상세하게는 양질의 환원 그래핀 옥사이드(Reduced Graphene Oxide: rGO) 플레이트렛(Platelet)들 및 나노 파티클(Nano-Particle)들을 포함하는 용액 공정용 증착 방법으로 사용 가능한 하이브리드-그래핀(Hybrid-Graphene) 복합체와 그 합성 방법에 관한 것이다. 양질의 환원 그래핀 옥사이드 플레이트렛들을 포함하는 용액 공정용 증착 방법으로 사용 가능한 그래핀을 생성하는 방법은 옥사이드 플레이트렛을 포함하는 분산용액을 준비하는 단계; 상기 분산용액을 포함하는 전구체 용액을 에어로졸화 하여 그래핀 옥사이드 플레이트렛을 포함하는 에어로졸 액적들로 변환하는 단계; 상기 에어로졸 액적들에 열분해를 가하여 그래핀 옥사이드 플레이트렛을 환원하는 단계; 및 상기 환원 그래핀 옥사이드 플레이트렛을 함유하는 증기를 계면활성제가 포함된 수용액에 투과하여 환원 그래핀 옥사이드 플레이트렛을 포집하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.

명세서

발명의 명칭: 용액 공정용 그래핀의 합성 방법

기술분야

- [1] 본 내용은 다양한 용액 공정용 증착 방법들로 여러 분야의 사용하기 쉬운 용액 공정용 그래핀과 합성 방법으로써, 더 상세하게는 양질의 환원된 그래핀 옥사이드(Reduced Graphene Oxide: rGO) 플레이트렛(Platelet)들 및 나노 파티클(Nano-Particle)들을 포함하는 용액 공정용 증착 방법으로 사용 가능한 하이브리드-그래핀(Hybrid-Graphene) 복합체와 그 합성 방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] sp^2 결합된 탄소 원자들로 구성된 단일 층인, 그래핀은 여러 우수한 특성들을 가지기 때문에 근래에 들어 기술적으로 매우 중요하게 고려되고 있다. 그래핀은 종래의 다른 어떤 물질들보다도 우수한 전기 전도성을 나타내고, 다이아몬드보다 더 큰 열 전도성을 가지며, 6분의 1의 무게로도 강철 보다 200배 이상 더 큰 물리적 강도를 가진다. 그래핀은 투명도(Transparency), 전기적 특성(Electrical property), 기체/수분 배리어 특성(Gas/Moisture barrier property) 뿐만 아니라 플렉서블(Flexible) 디바이스에서 요구되는 연성(flexibility)과 물리적 강도(Mechanical strength)도 제공할 수 있기 때문에, 최근 각광받는 유기 발광 다이오드(OLED) 디스플레이나 플렉서블 디스플레이 디바이스에서도 유용하게 사용될 수 있다.
- [3] 초기에 그래핀은 "스카치 테이프(Scotch Tape)" 방법이라 불리는 그래핀의 미소 물리적 박리(micro-mechanical cleavage)을 통해 박리(exfoliate)되었다. 그래핀의 구조적 안정성 측면에서 볼 때, 흑연을 물리적으로 박리하는 방법을 통해 최고의 품질을 갖는 그래핀을 얻을 수 있다. 이러한 이유로 인해, 새로운 그래핀 합성 방법의 효율성은 물리적으로 박리된 그래핀의 특성과 비교하여 평가되는 것이 일반적이다. 물리적으로 박리된 그래핀은 구조적 결함을 거의 가지지 않기 때문에 그래핀의 연구에는 흥미로운 분야일 수도 있으나, 박리된 그래핀 플레이트렛의 두께, 플레이트렛의 평면 방향으로의 길이(Lateral Length) 및 박리가 되는 위치를 제어할 수 없기 때문에 물리적 그래핀 박리 방법을 산업에 적용하기는 어렵다. 이와 같은 이유로, 보다 효율적이고 일정한 수율이 보장되는 그래핀 합성 방법이 필요하다.
- [4] [관련기술문헌]
- [5] 1. 그래핀막의 제조방법, 이를 이용한 터치소자의 제조방법(특허출원번호 제 10- 2011-0120656 호)
- [6] 2. 유기 발광장치 및 그 제조방법(특허출원번호 제 10-2011-0051871 호)

발명의 상세한 설명

과제 해결 수단

- [7] 일반적으로 그래핀을 합성하는 방법은 바텀-업(Bottom-up) 방식 또는 탑-다운(Top-down) 방식으로 나뉘어 진다. 에피택시 성장(Epitaxial growth) 및 화학증착법(Chemical vapor deposition: CVD) 같은 바텀-업 방식은 그래핀의 크기와 두께를 정교하게 제어할 수 있는 장점이 있다. 예를 들어, 화학증착법을 이용한 그래핀 성장 기술은 4인치 이상의 웨이퍼에서 니켈(Ni), 구리(Cu), 플라티늄(Pt) 등의 금속촉매 존재 하에 성장 가능하며, 비교적 우수한 품질을 가지는 대면적의 그래핀을 제조할 수 있으나, 사용된 금속촉매와 그래핀의 열팽창 계수 차이 때문에 주름들(Wrinkles)이나 결정 입계들(Grain boundaries) 같은 결함은 존재한다. 또한, 낮은 산출량과 높은 제조 비용뿐만 아니라 그래핀이 성장된 기판으로부터 실제로 그래핀이 증착되어야 하는 기판으로 이동시키는 과정이 매우 복잡하고 추가적인 결함의 요인이 되기 때문에, 화학증착법도 산업적 응용 측면에서 한계점이 있다.
- [8] 이러한 한계점들을 극복하기 위해 그래핀 산화법 및 중간화합물 박리법과 같은 탑-다운 방식을 이용한 그래핀 합성 기술 개발이 활발히 진행되고 있다. 특히 흑연을 액상에서 박리하여 바로 그래핀이 분산된 액상 형태로 얻어지는 액상(Liquid-phase) 박리 및 산화 방식은, 낮은 비용으로 대량의 그래핀을 제조할 수 있을 뿐만 아니라 큰 비용이 소모되는 진공 기술을 이용하지 않고도 다양한 방식의 용액 공정을 통해 대상 기판 상에 도포하여 코팅할 수 있어, 산업용으로 사용 가능성이 매우 높은 그래핀 합성방법이다. 보편적인 액상 환원 방법에서, 흑연은 강한 산 및 산화제에 의해 흑연 옥사이드(Graphite Oxide)가 되고, 흑연 옥사이드를 액상에서 박리하여 단층 및/또는 다층(2-20층)의 시트로 구성된 그래핀 옥사이드 플레이트렛들을 얻는다. 그래핀 옥사이드 플레이트렛이 가지고 있는 산소작용기는 그래핀 옥사이드 플레이트렛들이 물에 쉽게 용해될 수 있도록 한다. 이러한 그래핀 옥사이드 플레이트렛의 콜로이드(colloidal) 용액은 여러 번의 화학적 처리, 여과, 탈수 공정 및 재-분산을 거쳐, 그래핀의 구조가 일부 복원된 환원 그래핀 옥사이드 플레이트렛이 분산된 환원 그래핀 옥사이드 분산액을 얻게 된다.
- [9] 이러한 액상 환원방법은, 여러 장점들을 가지고 있지만 여러 단점들 또한 갖고 있다. 액상에서 화학적인 방법으로 환원된 그래핀 옥사이드 플레이트렛은 그 구조가 완전히 복원될 수 없다. 또한, 용액에서 그래핀 옥사이드 플레이트렛 혹은 환원 그래핀 옥사이드 플레이트렛의 분산을 개선하기 위해 화학적 구조 혹은 작용기를 변형할 경우에도, 그래핀 구조 내에 결함을 생성이 불가피하기 때문에, 액상에서 화학적인 환원방법으로 얻어진 환원 그래핀 옥사이드 플레이트렛은 높은 전기적 특성이나 투습방지 기능들을 필요로 하는 분야에서는 사용하기 어려운 문제점이 있다. 예를 들어, 액상에서 화학적으로 환원된 환원 그래핀 옥사이드의 전기적 특성은 원시 그래핀보다 두 자릿 수(예: 100 배) 더 낮을 수 있다. 더욱이, 액상에서 화학적인 방법으로 환원하여 환원 그래핀 옥사이드 플레이트렛 용액을 얻기까지 여러 번 반복되는 화학적

처리단계, 여과단계, 건조단계 및 재-분산단계는 환원 그래핀 옥사이드 플레이트렛들의 재-응집 및 재-스태킹(re-stacking)을 유발하여 용액 공정용 그래핀의 실효성을 크게 감소시킬 수 있다.

- [10] 그래핀을 용매에 분산시켜 스핀 코팅(spin-coating), 잉크젯(inkjet), 딥(dipping) 등과 같은 다양한 용액 공정을 통해 단순하고도 비교적 낮은 비용으로도 더 효율적으로 더 넓은 분야에 그래핀을 사용할 수 있게 하기 때문에 충분한 이점이 있다고 말할 수 있다. 그렇기 때문에 상술한 문제점들이 개선된 용액 공정용 그래핀을 얻기 위한 다양한 노력들이 시도 되어왔다. 하지만 지금까지 제안된 개선안들은 주로 그래핀 플레이트렛들을 환원하거나 용매 내에서 분산성을 개선하기 위한 화학 작용제 혹은 분산을 돕는 계면 활성제의 사용여부나 그 종류에 초점이 맞추어져 있었고, 이러한 시도들을 통해서 아직 만족스러운 결과가 도출되지는 않았다.
- [11] 본 명세서에 개시된 실시예들의 발명자들은, 용액 공정용 그래핀을 만드는 공정에서: 1) 환원 그래핀 옥사이드 플레이트렛의 구조에 결함을 생성하는 액상에서의 그래핀 옥사이드의 화학적 환원 방식은 불필요하고; 2) 환원 그래핀 옥사이드 플레이트렛들의 재-응집/재-스태킹은 환원제의 종류, 용매의 종류나 용매 내의 계면 활성제의 사용 여부 같은 요소들 보다는 그래핀 옥사이드 플레이트렛을 환원하는 방법, 용액으로 분산되는 환원 그래핀 옥사이드 플레이트렛의 상태 및 분산 시기에 더 기인한다는 점을 인식하였다.
- [12] 이에, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 재-응집/재-스태킹 문제들이 발생하지 않으면서 결함이 더 적은 용액 공정 방식으로 사용 가능한 그래핀을 합성할 수 있는 새로운 방법을 제공하는 것이다. 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 기존의 그래핀 복합물보다 더 뛰어난 광학적, 물리적, 열적, 전기적 그리고 기체/수분 배리어 특성들을 제공하는, 용액 공정이 가능한 하이브리드-그래핀 복합물을 합성할 수 있는 새로운 방법을 제공하는 것이다.
- [13] 본 발명의 과제들은 이상에서 언급한 과제들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.
- [14] 본 발명의 일 실시예에 따른 용액 공정용 그래핀의 제조 방법에서는, 그래핀 옥사이드 플레이트렛을 포함하는 분산용액을 준비한다. 또한, 분산용액을 포함하는 전구체 용액을 에어로졸화 하여 그래핀 옥사이드 플레이트렛을 포함하는 에어로졸 액적들로 변환한다. 또한, 에어로졸 액적들에 열분해를 가하여 그래핀 옥사이드 플레이트렛을 환원한다. 또한, 환원된 그래핀 옥사이드 플레이트렛을 함유하는 증기를 계면활성제가 포함된 수용액에 통과시켜 환원 그래핀 옥사이드 플레이트렛을 포집한다.
- [15] 본 발명의 일 실시예에 따른 용액형의 하이브리드-그래핀 복합물은 폴리머, 2차원적 평면 형상의 환원 그래핀 옥사이드 플레이트렛, 및 3차원적 파티클 형상의 필러를 포함한다. 2차원적 평면 형상의 필러는, 에어로졸화된 그래핀

옥사이드 플레이트렛-함유 액적들에 열분해를 가하여 형성된다.

- [16] 상기 방법에 의해 제조되는 용액 공정용 그래핀의 환원 그래핀 옥사이드 플레이트렛은 소수성(hydrophobic)특성을 갖지만, 여러 종류의 유기 용매 및 폴리머에 호환될 수 있다. 본 발명의 제조방법으로부터 제조되는 양질의 환원 그래핀 옥사이드 플레이트렛과 여러 종류의 용매에서의 우수한 분산성은 새로운 그래핀 기반 복합물의 개발뿐 아니라 전자 디바이스 내에서 멀티-기능 제공할 수 있는 부재 및 생의학 관련 분야에까지도 적용될 수 있는 하이브리드-그래핀 복합물의 제조를 가능하게 한다.

- [17] 기타 실시예의 구체적인 사항들은 상세한 설명 및 도면들에 포함되어 있다.

도면의 간단한 설명

- [18] 도 1은 용액 공정으로 사용 가능한 그래핀을 합성하기 위한 예시적인 방법을 나타내는 순서도이다.
- [19] 도 2는 용액 공정으로 사용 가능한 하이브리드-그래핀 복합물을 합성하기 위한 예시적인 방법을 나타내는 순서도이다.
- [20] 도 3은 본 발명에 개시된 예시적인 방법들에 의해 획득되는 샘플들의 면 저항(sheet resistance) 값들을 비교하여 나타내는 표이다.
- [21] 도 4는 본 발명에 개시된 예시적인 방법들에 의해 획득되는 샘플들의 판상구조 및 단상구조를 보여주는 고 배율의 SEM 이미지들이다.
- [22] 도 5a는 본 발명의 일 실시예에 따른 하이브리드-그래핀층을 이용하는 예시적인 터치 스크린 패널을 도시하는 평면도이다.
- [23] 도 5b는 도 5a의 Vb-Vb'에 따른 단면도이다.
- [24] 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 하이브리드-그래핀층을 이용하는 예시적인 박막 트랜지스터를 도시하는 단면도이다.
- [25] 도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 하이브리드-그래핀층을 이용하는 예시적인 유기 발광 표시 장치를 도시하는 단면도이다.

발명의 실시를 위한 형태

- [26] 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시예들을 참조하면 명확해질 것이다. 그러나 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 것이며, 단지 본 실시예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이며, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.
- [27] 소자 또는 층이 다른 소자 또는 층 "위 (on)"로 지칭되는 것은 다른 소자 바로 위에 또는 중간에 다른 층 또는 다른 소자를 개재한 경우를 모두 포함한다.
- [28] 비록 제1, 제2 등이 다양한 구성요소들을 서술하기 위해서 사용되나, 이는 단지 제1 및 제2 구성요소와 상응하는 복수의 구성요소들 중 특정 구성요소를

구별하기 위하여 사용하는 것이다. 따라서, 이하에서 언급되는 제1 구성요소는 본 발명의 기술적 사상 내에서 제2 구성요소일 수도 있음은 물론이다.

- [29] 명세서 전체에 걸쳐 동일 참조 부호는 동일 구성 요소를 지칭한다.
- [30] 도면에서 나타난 각 구성의 크기 및 두께는 설명의 편의를 위해 도시된 것이며, 본 발명이 도시된 구성의 크기 및 두께에 반드시 한정되는 것은 아니다.
- [31] 본 발명의 여러 실시예들의 각각 특징들이 부분적으로 또는 전체적으로 서로 결합 또는 조합 가능하며, 당업자가 충분히 이해할 수 있듯이 기술적으로 다양한 연동 및 구동이 가능하며, 각 실시예들이 서로에 대하여 독립적으로 실시 가능할 수도 있고 연관 관계로 함께 실시 가능할 수도 있다.
- [32] 본 명세서에서, “그래핀”은 그래핀 옥사이드(Graphene Oxide: GO), 환원 그래핀 옥사이드 (Reduced Graphene Oxide: rGO) 뿐만 아니라 원시 그래핀(Pristine Graphene) 모두를 통합적으로 지칭할 수 있다. 이론적으로 그래핀은 단일층 구조로 이루어져있으나, 본 명세서에서 실시예에 사용되는 그래핀 플레이트렛은 단일층 구조의 그래핀 뿐만 아니라 다층 구조 (예를 들면 2-20층)도 포함한다. 그러므로 본 명세서에서는 “플레이트렛(platelet)”라는 표현을 사용하여 실시예들에서 사용되는 그래핀 옥사이드 플레이트렛 또는 환원 그래핀 옥사이드 플레이트렛이 단일층 구조뿐만 아니라 다수의 층이 적층(stack)되어있는 구조까지도 포함하는 것을 강조하였다.
- [33] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 다양한 실시예들을 상세히 설명한다.
- [34] 도 1은 다양한 용액 기반의 공정으로 원하는 표면 위에 증착하기 적합한, 환원 그래핀 옥사이드 플레이트렛들이 분산된 콜로이드 분산용액을 얻기 위한 예시적인 방법(100)을 나타내는 순서도이다.
- [35] 도 1에서 나타낸 것과 같이, 환원 그래핀 옥사이드 플레이트렛들 분산용액을 얻기 위한 방법(100)은 액상에 단일층 구조 및/또는 다층 구조의 그래핀 옥사이드 플레이트렛들이 분산된 용액을 준비하는 단계(S110)를 포함한다. 그래핀 옥사이드의 분산용액은 당업계에 알려진 종래의 다양한 방법들을 통해서 얻을 수 있다. 예를 들어 브로디(Brodie), 스타더마이어(Staudenmaier) 및 허머(Hummers) 방법 및 이들의 다양한 변형된 방법들로 준비될 수 있다.
- [36] 흑연을 산화시키는 경우, 흑연 고유의 0.34nm 층간 간격이 약 0.7nm로 확장될 수 있고, 히드록실(hydroxyl), 에폭시드(epoxide), 카르보닐(carbonyl) 및 카르복실(carboxylic) 작용기들을 포함하는 산소작용기들이 가진 흑연 옥사이드가 생성될 수 있다. 또한, 작용기들은 그래핀 시트들이 친수성(hydrophilic)이 되도록 하고, 흑연 옥사이드 내의 층들 사이에 물 분자들을 보유하기 용이하도록 한다. 이에 따라, 흑연을 바로 박리하여 그래핀 플레이트렛으로 얻는 것보다 흑연 옥사이드를 박리하여 그래핀 플레이트렛을 얻는 것이 훨씬 더 쉽다.
- [37] 그래핀 옥사이드 플레이트렛들의 분산용액을 생성하기 위하여, 흑연 옥사이드는 초음파처리(Sonication) 및 원심분리(Centrifugation)에 의해 용액

안에서 박리가 가능하다. 박리되지 않은 흑연 옥사이드는 여과를 통해 용액으로부터 제거될 수 있다.

- [38] 용액 공정용 그래핀은 대량의 그래핀을 생성하여 그래핀 복합물, 막(Layer) 혹은 필름(Film)을 형성하는데 사용할 수 있다. 이 경우 그래핀 플레이트렛들의 크기는 그들로 형성되는 최종 구조의 특성들에 결정적인 영향을 미치므로, 충분한 크기를 갖는 플레이트렛들을 얻는 것이 중요할 수 있다. 예를 들어, 그래핀 복합물로부터 원하는 만큼의 물리적 특성을 얻기 위해서 그래핀 플레이트렛들의 횡방향측 길이(Lateral Length)는 특정 미크론 이상 (예를 들어, 0.5 μm 이상) 이어야 될 수 있다. 일반적으로, 더 긴 길이의 플레이트렛들을 이용하여 형성된 그래핀 막의 면저항값은 상대적으로 짧은 크기의 플레이트렛들을 이용하여 형성된 그래핀 막의 면저항값보다 더 낮은 수치를 가진다. 이는 더 작은 플레이트렛들을 사용하여 막을 형성할 경우 플레이트들 간에 연결부(Junctions)가 더 많이 존재하게 되어, 이러한 플레이트렛들로 구성된 네트워크 전반에 걸친 전기적 전도성은 플레이트렛들 간의 접촉저항(Contact resistance)에 의해 제한될 수밖에 없다.
- [39] 또한 일반적으로 업계에서는 더 큰 종횡비(aspect ratio)를 갖는 플레이트렛들을 사용하여 형성된 막이 더 긴 수분 침투 억제 경로(Tortuous Path)를 가지게 되어 더 우수한 기체/수분 배리어 특성을 갖는다고 생각되어 왔다. 그러나, 본 명세서에 기재된 실시예들의 발명자들은, 더 큰 종횡비(aspect ratio)를 갖는 플레이트렛들을 사용하는 것이 더 우수한 기체/수분 배리어 특성을 갖는 막으로 이어지는 않는다는 것을 발견하였다. 다시 말하자면, 그래핀 플레이트렛들의 횡방향 길이와 그들로 형성된 막의 기체/수분 배리어 특성이 꼭 비례한다고 할 수는 없다. 때로는 플레이트렛들의 평균 크기가 특정한 크기를 초과하는 경우, 최종 그래핀 막의 기체/수분 배리어 특성은 오히려 저하될 수도 있다.
- [40] 이에 따라, 환원 그래핀 옥사이드 플레이트렛들 분산용액을 얻기 위한 실시예들에서, 그래핀 옥사이드 플레이트렛의 크기를 제어하는 단계를 수행할 수도 있다. 그래핀 옥사이드 플레이트렛들의 크기 선택은 크로마토그래피(chromatography)에 의해 달성될 수도 있지만, 그러한 방법은 통상적으로, 얻을 수 있는 양이 제한된다. 따라서, 본 발명의 몇몇 실시예들에서, 그래핀 플레이트렛들의 크기는 원심분리 회전율(Centrifugation rate)을 조정하여 제어한다.
- [41] 그래핀 옥사이드 플레이트렛들의 최대 크기는 처음 그래핀을 박리시키는 근원의 크기에 따라 제한되지만 용액에 분산된 그래핀 옥사이드 플레이트렛들의 평균적인 횡방향측 길이는 그래핀 옥사이드 플레이트렛 분산용액을 제조 시에 원심분리 회전율을 증가시킴으로써 나노 단위까지도 제어할 수 있다. 분산된 플레이트렛들의 평균 횡방향 길이는 원심분리 회전율이 증가됨에 따라 감소한다. 즉, 더 높은 원심분리 회전율은 침전물 형태로 콜로이드 용액에서 분산되어 남겨진 상대적으로 짧은 길이의 플레이트렛들과

침전물 형태로 남는 더 긴 플레이트렛들로 분리할 수 있게 된다. 이 침전물은 재분산될 수 있으며, 이는 각각 다른 평균 길이의 플레이트렛들이 분산된 분산용액들을 얻게 한다.

- [42] 일반적으로 초음파 처리하여(Sonicated) 흑연 옥사이드로부터 박리하여 그래핀 옥사이드 플레이트 분산용액을 얻는 과정에서는 원심분리 단계를 거쳐 수용액에서 제거되어야 하는 박리되지 않은 흑연 결정(Crystallite)들을 일부 포함한다. 예를 들어 500rpm의 원심분리 회전율은 그래핀 옥사이드 플레이트렛들은 분산되게 유지하면서 흑연 결정들을 제거하기에 적합할 수 있다. 침전물을 재분산하는 경우, 원심분리 회전율을 조정함으로써 그래핀 옥사이드 플레이트렛들의 평균 길이를 제어할 수 있다. 예를 들어 흑연 결정들만을 제거하기 위해 500rpm으로 원심분리를 한다면, 작은 플레이크(flake)를 갖는 초기 상청액(supernatant), 모든 다른 길이를 갖는 침전물들이 재분산된 용액 및 흑연 결정들을 포함하는 침전물을 얻게 된다. 여기서, 침전물이 분산된 용액을 더 높은 회전율로 원심분리 한다면 흑연결정들 및 상대적으로 더 긴 플레이트렛들이 제거되고, 중간 길이의 플레이트렛들만이 분산된 분산용액을 얻게 된다. 이러한 경우, 가장 처음의 상청액은 작은 길이의 플레이트렛들만이 분산되어 있고, 침전물이 재분산되어 원심분리된 용액에는 중간 길이의 플레이트렛들이 분산되게 된다. 그리고 큰 플레이트렛들과 흑연 결정들은 침전물로서 남게 된다. 이러한 메커니즘을 통해 그래핀 옥사이드 플레이트렛, 더 나아가서는 환원 그래핀 옥사이드 플레이트렛들의 길이를 조절할 수 있다. 각 단계에서 동일한 회전율로 원심분리를 한다면 모두 같은 길이의 침전물들만 얻게 된다는 점에 유의해야 한다. 그러므로 다양한 평균 길이의 그래핀 옥사이드 플레이트렛들이 분리된 샘플들을 획득하기 위해서는 순차적으로 더 낮은 회전율로 원심분리를 수행하여야 한다.

- [43] 그래핀 옥사이드 플레이트렛들 분산용액을 제조하기 위한 용매는 특별하게 제한되지 않는다. 바람직한 용매는 물이지만, 공용매(co-solvent)들 또는 소수성 그래핀 플레이트렛들의 웨팅(wetting)을 향상시킬 수 있는 첨가제들이 같이 사용될 수 있다. 용매들 및/또는 첨가제들은 단독으로 또는 결합하여 사용될 수도 있다. 바람직한 첨가제들은, 메탄올, 에탄올, 부탄올, 프로판올, 글리콜들, 수용성 에스테르들 및 에테르들과 같은 알콜들, 비이온성 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드 및 그들의 공중합체(copolymer)들과 같은 계면 활성제들, 테르지톨(tergitol) 군 계면 활성제들, 또는 트리톤(Triton)계 계면 활성제들과 같은 알킬 계면 활성제들, 또는 에틸렌 옥사이드 및 프로필렌 옥사이드 또는 부틸렌 옥사이드 유닛들을 갖는 계면 활성제들을 포함한다. 이러한 예들은 계면 활성제들의 플루론(Pluronic) 또는 테트로닉(Tetronic) 시리즈를 포함한다. 공용매들 및 계면 활성제들은 용액에 0.0001 내지 10 중량%로 포함될 수 있다. 공용매들 및 계면 활성제들은 용액에, 특히 0.0005, 0.001, 0.005, 0.01, 0.05, 0.1, 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5, 3, 3.5, 4, 4.5, 5, 5.5, 6, 6.5, 7, 7.5, 8, 8.5, 9 및 9.5 중량%로 포함될

수 있고, 이러한 값들 사이의 서브 값으로 포함될 수도 있다.

- [44] 환원 그래핀 옥사이드 플레이트렛들 분산용액을 얻기 위한 방법(100)은, 그래핀 옥사이드 플레이트렛들 분산용액을 에어로졸 액적(dropplet)으로 변환하는 단계(S120)를 포함한다. 에어로젤 액적(dropplets)형태로 변형하는 단계로서, 예를 들어, 초음파 분무기(ultrasonic nebulizer)를 사용하여 전구체 용액을 수 내지 수십 마이크론의 지름을 갖는 에어로졸 액적형태로 변형시켜 분무시킬 수 있다.
- [45] 환원 그래핀 옥사이드 플레이트렛들 분산용액을 얻기 위한 방법(100)은, 에어로젤 액적을 가열로(furnace)로 통과시켜 물 분자들을 증발시키고 그래핀 옥사이드 플레이트렛들을 환원시키는 단계(S130)를 포함한다. 가열로의 한 예로, 관상형 가열로 (tubular furnace)가 사용될 수 있다. 분무된 에어로젤 액적은 가스를 사용하여 가열로로 이동 될 수 있다. 이 때 사용되는 가스로는 아르곤(argon)가스, 질소(N_2)가스 등 하나 혹은 그 외의 여러 가지 환원 가스를 혼합하여 이용할 수 있다. 더 빠른 이동을 위해서 팬(fan)을 추가로 사용할 수도 있다.
- [46] 가열로의 온도는 300°C 내지 2000°C의 범위일 수 있다. 가열로의 온도는 단순히 에어로졸 액적 내의 그래핀 옥사이드 플레이트렛을 환원 가능한 온도 일 수 있으나, 그래핀 옥사이드 플레이트렛의 환원을 용이하기 위해서 여러 가지 요소들을 고려하여 가열로의 온도가 정해질 수 있다. 예를 들어, 가열로의 온도는 가열로의 구조, 특정 구간에서 가열로를 통과하는 에어로졸 액적의 양(Volume)과 속도(Flow Rate), 그리고 이런 것들에 따라서 결정되는 에어로졸 액적의 가열로 내에서의 체류시간(Residence Time)에 따라서 결정 될 수 있다. 가열로의 온도가 높을수록, 에어로졸 액적이 가열로 안에 잔류하여야 하는 시간이 짧아질 수 있다. 에어로졸 액적의 가열로 내에서의 체류시간은 시간은 약 0.1초 내지 약 10분, 바람직하게는 1초 내지 5분일 수 있다. 잔류 시간은, 특히 5, 10, 20, 30, 40, 50초, 1분, 1.5, 2, 2.5, 3, 3.5, 4, 4.5분을 포함할 수 있고, 이러한 값들 사이의 서브 값도 포함할 수 있다. 한 예로, 300°C 내지 600°C 사이의 온도로 가열로를 가열하여 0.1초 내지 10분의 체류 시간으로 충분히 그래핀 옥사이드 플레이트렛들을 환원시킬 수 있다.
- [47] 더 효율적인 환원 분위기를 만들기 위해 가열로 안에 수소(H_2) 혹은 그 외의 활성 혹은 휘발성 특징을 가진 환원가스를 더 추가하는 단계(S125)을 더 포함할 수도 있다. 이 경우, 가열로내의 환원 분위기에서의 활성가스와 비활성가스의 비율은 각각 50%일 수 있다. 예를 들어, 전체 가열로 내의 환원 분위기 중 H_2 와 N_2 의 비율은 각각 50:50일 수 있다. 하지만, H_2 와 같은 휘발성 특성이 큰 환원가스를 높은 비율로 사용하는 것에는 여러 가지 제약이 있을 수 있다. H_2 와 같은 휘발성 환원가스 사용하더라도 가열로 내의 환원 분위기에서 H_2 의 비율을 50% 이하로, 보다 바람직하게는 25% 이하로만 사용할 수 있다. 이에 같이, 가열로 내의 환원 분위기중 질소나 아르곤 혹은 같은 비활성 환원가스가

- 차지하는 비율은 50% 이상일 수 있고, 보다 바람직하게는 75% 이상일 수 있다.
- [48] 또한 일산화탄소, 메탄 또는 이들의 혼합물들과 같은 박리용(exfoliating) 가스가 가열로 내에 더 추가될 수도 있다. 이러한 박리용 가스가 추가된 경우, 그래핀 옥사이드 플레이트렛들이 매우 빠른 속도로 가열될 때, 그래핀 옥사이드 내의 산소-함유 종(group)들의 화학적 분해에 의한 기체(예를 들어, CO₂)의 방출, 그래핀 옥사이드 플레이트렛들에 흡수되었던 용매(예를 들어, 물 및/또는 수용성 용매들), 그리고 층간 삽입물(intercalants)들의 과열 및 휘발이 생길 수 있다.
- [49] 이러한 과정들은, 물 분자들을 증발시키고 그래핀 옥사이드 플레이트렛들을 환원 그래핀 옥사이드 플레이트렛들로 환원하며, 다층구조를 가진 그래핀 옥사이드 플레이트렛들을 더 박리시킬 수도 있다.
- [50] 상술한 방식으로 그래핀 옥사이드 플레이트렛들을 환원시킴으로써 액상에서 화학적으로 환원된 그래핀 옥사이드 플레이트렛들보다 월등히 적은 결함을 갖는 환원 그래핀 옥사이드 플레이트렛들을 얻을 수 있다. 특히, 가열로 내의 환원분위기는 그래핀 옥사이드 플레이트렛들의 산소작용기들과 반응하여, 잔여 작용기들이 실질적으로 모두 제거된 양질의 환원 그래핀 옥사이드 플레이트렛들을 얻을 수 있도록 한다.
- [51] 하지만 상술한 에어로졸 열분해 환원 방법을 사용하더라도, 환원 그래핀 옥사이드 플레이트렛을 테플론 여과막과 같은 보편적인 여과막을 사용해서 포집하고 용액 공정용 그래핀으로 만들기 위해 다시 용액으로 분산하는 과정을 거치면, 그런 과정들에서 반데르발스 결합력에 의해 환원 그래핀 옥사이드 플레이트렛들간의 재응집/재적층을 일으킬 수 있다. 이는 환원 그래핀 옥사이드 플레이트렛들이 하이브리드-그래핀 복합물 내에서 균일하게 분산되지 않는 현상을 초래하게 되어 결과적으로 하이브리드-그래핀층의 기체/수분 배리어 특성 및 전기적 특성의 감소로 이어진다.
- [52] 따라서, 환원 그래핀 옥사이드 플레이트렛들 분산용액을 얻기 위한 방법(100)은, 가열로를 통과하여 환원된 그래핀 옥사이드 플레이트렛들이 분산되어있는 증기를 환원 그래핀 옥사이드 플레이트렛들간에 재-응집을 억제하는 기능을 가진 계면 활성제가 섞여있는 수용성 용액(예를 들어, 유기 용매)에 곧바로 통과시켜서 용액을 사용하여 그 안으로 직접 포집하는 단계(S140)를 포함한다. 기체중의 환원 그래핀 옥사이드 플레이트렛을 곧바로 계면 활성제가 포함된 수용성 용액을 사용해서 포집할 경우 여과, 건조 공정 및 재-분산과 같은 환원 그래핀 옥사이드 플레이트렛들의 재-응집 및 재-적층을 야기하는 과정들을 거치지 않고도 바로 원하는 표면에 각종 용액공정을 통해 도포시킬 수 있고 재응집/재적층의 빈도 또한 훨씬 낮은 환원 그래핀 옥사이드 플레이트렛 용액을 얻을 수 있다. 한 예로, 수용성 용액은 환원 그래핀 옥사이드 플레이트렛들의 응집의 억제하는 성능을 가진 계면 활성제가 1% 내지 5%와 혼합된 DI일 수도 있고, 수용성 용액의 온도는 20°C 내지 100°C 사이일 수 있다.
- [53] 수용액은 메탄올, 에탄올, 부탄올, 프로판올, 글리콜들, 수용성 에스테르들 및

에테르들과 같은 알콜들을 포함할 수도 있다. 수용액에서 혼합된 계면 활성제들은, 비이온성 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드 및 그들의 공중합체, 테르지톨 군 계면 활성제들, 또는 트리톤 계 계면 활성제들과 같은 알킬 계면 활성제들, 또는 에틸렌 옥사이드 및 프로필렌 옥사이드 또는 부틸렌 옥사이드 유닛들을 갖는 계면 활성제들을 포함할 수도 있다. 이들의 예들은 계면 활성제들의 플루론 또는 테트로닉 시리즈를 포함한다. 공용매들 및 계면 활성제들은 용액에 0.0001 내지 10 중량%로 포함될 수 있다. 공용매들 및 계면 활성제들은 용액에, 특히 0.0005, 0.001, 0.005, 0.01, 0.05, 0.1, 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5, 3, 3.5, 4, 4.5, 5, 5.5, 6, 6.5, 7, 7.5, 8, 8.5, 9 및 9.5 중량%로 포함될 수 있으며, 이러한 값들 사이의 서브-값으로 포함될 수 있다.

- [54] 환원 그래핀 옥사이드 플레이트렛들이 증기에서 유동하는(floating) 동안에는 환원 그래핀 옥사이드 플레이트렛들간에 재-응집 및/또는 재-스태킹이 발생할 확률이 적다. 또한, 증기를 직접 계면 활성제와 혼합된 수용액으로 투과시켜 포집함으로써, 환원 그래핀 플레이트렛들의 재-응집 및 재-스태킹을 유발하는 종래의 액상 공정용 환원 그래핀의 제조에 사용되었던 방법들에서 수반되는, 플레이트렛들의 여과, 건조 및 재분산과 같은 공정단계들을 거치지 않고 용액 공정용 그래핀을 얻을 수 있다.

[55] 하이브리드-그래핀 복합물

- [56] 도 1을 참조하여 설명된 방법은, 본 발명의 다른 양태인 하이브리드-그래핀 복합물을 제작하는 것에도 매우 적합한 방법이다. 본 명세서에 설명된 신규한 하이브리드-그래핀 복합물들은 2차원적 평면형태를 가진 필러인 환원 그래핀 플레이트렛과 3차원적 형태를 가진 파티클 형태의 필러가 고분자 폴리머 매트릭스에 분산되어, 개선된 광학적 특성, 물리적 특성 (강도, 연성, 모듈러스(Modulus), 크랙(crack)-내성, 마모 및 스크래치 내성) 및 전기적/열적 전도성 및 기체/수분 배리어 특성을 제공한다.

- [57] 이러한 특성들 중 일부는, 복합물 내에 플레이트렛들의 균일한 분포, 플레이트렛 간의 상호 연결성 및 하이브리드-그래핀 복합물 내의 기체/수분 침투 억제경로의 형성에 크게 좌우된다. 하이브리드-그래핀 복합물들의 실시예들에서는, 특정한 구성의 합성 및 조성 방법에 의해, 이러한 특성들 중 일부 또는 전부가 개선될 수 있다.

- [58] 대부분의 기체 및 수분입자는 환원 그래핀 옥사이드 플레이트렛을 통해 침투할 수 없다고 알려져 있다. 그렇기 때문에, 폴리머 매트릭스 내에 환원 그래핀 옥사이드 플레이트렛들이 연결되어 만들어진 네트워크 또한 기체 및 수분 침투를 막을 수 있는 우수한 배리어로서 사용될 수 있다. 기체 및 수분입자가 하이브리드-그래핀 복합물로 형성된 하이브리드-그래핀층을 통해 침투하기 위해서는, 먼저 입자들은 하이브리드-그래핀층의 상면의 결함부분(defect site)을 통해 진입하여야 한다. 진입 후에는, 폴리머 매트릭스 내부의 퍼져있는 그래핀 플레이트렛들의 표면을 따라 폴리머 매트릭스 사이의 경로(Tortuous Path)를

통해서 진입하여야 한다. 그래핀 옥사이드는 그 표면에 다양한 산소작용기가 친수성을 띄어 대부분의 산소작용기가 제거된 환원 그래핀 옥사이드에 비해 상대적으로 수분입자가 폴리머 매트릭스내의 경로를 통해 더 잘 이동할 수 있기 때문에 본 명세서의 실시예들의 하이브리드-그래핀 복합물 및 하이브리드-그래핀층에 포함된 대부분의 혹은 모든 그래핀 플레이트렛은 환원 그래핀 옥사이드 플레이트렛인 것이 바람직하다. 하지만 본 명세서의 실시예들의 하이브리드-그래핀 복합물 및 하이브리드-그래핀층은 공정상의 편차로 인하여 소수의 환원되지 않은 그래핀 옥사이드 플레이트렛을 포함할 수도 있다.

- [59] 상술한 바와 같이, 기체/수분 분자들은 침투가 불가능한 환원 그래핀 옥사이드 플레이트렛들 주위의 상대적으로 침투하기 쉬운 폴리머 채널들을 따라 이동하여 하이브리드-그래핀층을 통해 침투할 수 있다. 그렇기 때문에 하이브리드-그래핀 복합물로 형성된 하이브리드-그래핀층의 기체/수분 배리어 특성을 향상시키는 것이 있어서 기체/수분입자가 침투하기 어렵도록 최대한 길이가 긴 경로를 구축하는 것이 가장 중요한 포인트일 수 있다. 이 점을 볼 때 하이브리드-그래핀 복합물의 기체/수분 침투방지 특성에 큰 영향을 주는 요소들은 환원 그래핀 옥사이드 플레이트렛의 최장 치수 대 최단 치수의 비율로서 정의되는 종횡비(aspect ratio, 약 1.5:5000), 복합물 내 환원 그래핀 옥사이드 플레이트렛들의 분산율 및 플레이트렛들의 정렬형태, 환원 그래핀 옥사이드 플레이트렛과 폴리머 매트릭스간의 인터페이스 결합 및 폴리머 매트릭스의 결정도(crystallinity)들을 포함한다. 폴리머 매트릭스안에서 환원 그래핀 옥사이드 플레이트렛들의 적층 방향 및 환원 그래핀 옥사이드 플레이트렛들간에 자기-응집(self-aggregation) 또한 하이브리드-그래핀 복합물의 기체/수분 침투방지 특성에 영향을 미치는 중요한 요소들로서 고려되어야 한다.
- [60] 위의 모든 요소들을 고려할 때 환원 그래핀 옥사이드 플레이트렛들의 매우 큰 종횡비 및 2차원적 평면적인 형태는 폴리머 매트릭스와 결합하여 그 안에서 긴 경로(Tortuous path)를 구축하기에 매우 적합한 물질이다.
- [61] 하이브리드-그래핀 복합물의 환원 그래핀 옥사이드 플레이트렛들은 우수한 기체/수분 배리어 특성을 제공할 뿐만 아니라, 폴리머 매트릭스와 결합하여 플렉서블 디바이스들에서 요구되는 인장(Tensile) 스트레스 및 압축(Compression) 스트레스와 같은 물리적인 스트레스들을 견딜 수 있는 강한 내성도 제공한다. 보통 복합물에서, 필러(filler) 및 그 주위의 폴리머 매트릭스 사이의 인터페이스 결합력은 전단-활성화된(shear-activated) 메커니즘들을 통해 폴리머 매트릭스로부터 필러로의 스트레스의 전달하는데 중요한 역할을 한다. 인터페이스의 전단력이 높을수록, 인터페이싱 결합이 발생하기 전까지 더 큰 부하를 견딜 수 있다. 폴리머 매트릭스와 필러들 사이의 결합력/전단력이 약한 경우, 그들 간에 인터페이싱의 강도가 감소하고 결국 결합이 생길 수 있다. 그러므로, 폴리머 매트릭스와 필러 사이의 강한 결합력/전단력은

하이브리드-그래핀 복합물로 형성된 하이브리드-그래핀층의 물리적 특성을 개선하기 위해 중요하다.

[62] 환원 그래핀 옥사이드 플레이트렛들은 하이브리드-그래핀 복합물의 인장 탄성을 및 강도를 개선하기에 매우 적합한 필러이다. 폴리머 체인과의 결합(mechanical interlocking)에 도움이 되지 않는 smooth한 표면들을 가지고 있는 다른 여러 종류의 필러들과는 대조적으로 환원 그래핀 옥사이드 플레이트렛들은 폴리머 체인들과의 결합을 더욱 강하게 할 수 있는 거칠고 주름진 표면 토폴로지(topology)를 가지고 있다. 환원 그래핀 옥사이드 플레이트렛은 탄소 나노 튜브(CNT)와 같은 다른 1차원적 형태를 가진 필러들에 비해 폴리머 매트릭스내에서 더 큰 인터페이싱 접촉 영역을 갖는다. 또한 큰 분자를 가진 폴리머 체인들은 탄소 나노 튜브의 내부 구멍들을 통해 튜브의 안쪽까지 침투할수 없고 탄소 나노 튜브들의 외부면만이 폴리머 매트릭스와 접촉한다. 하지만 평면형태의 환원 그래핀 옥사이드 플레이트렛은 양면 모두 폴리머와 인터페이싱할 수 있고 더 큰 인터페이싱 접촉 영역을 가지기 때문에 인장 탄성을 및 강도를 개선하기에 매우 적합하다. 게다가, 2차원 평면 형상을 가지고 있기 때문에 환원 그래핀 옥사이드 플레이트렛은 세로측 및 가로측 양방향 모두에 대한 물리적인 부하를 지지하므로, 환원 그래핀 옥사이드 플레이트렛들은 플렉서블 디바이스에서도 기존의 기체/수분 배리어 역할을 수행할 수 있다.

[63] 이러한 하이브리드-그래핀 복합물의 향상된 탄성계수(elastic modulus)는 압축 부하에서의 개선된 버클링(buckling) 안정성으로 까지도 이어진다. 버클링은 플렉서블 디바이스들의 구조적 설계에 있어서 매우 까다로운 구조적 불안정성이다. 본 명세서에서 기재된 하이브리드-그래핀 복합물의 개선된 버클링 안정성은 각 실시예에서 사용된 환원 그래핀 옥사이드 플레이트렛들의 2차원적 평면형태와 환원 그래핀 옥사이드 플레이트렛들 대부분이 복수의 시트로 구성되어있다는 구조적 특징 모두와 관련이 있다. 이와 같이, 복수의 시트들로 구성되어있는 환원 그래핀 옥사이드 플레이트렛은, 그것이 포함하는 여러 개의 시트들 중 오직 외측의 시트들만이 폴리머 매트릭스와 결합하여 하이브리드-그래핀층이 받는 인장 스트레스의 부하 전달에 기여한다. 반면, 압축 스트레스의 부하는 외측의 시트들뿐 아니라 외측의 시트들 사이에 있는 시트들까지도 동등하게 분산되어 부하 전달에 기여한다.

[64] 환원 그래핀 옥사이드 플레이트렛 내에 각각의 시트는 그들의 원자 스케일 두께에 기인하여 압축 스트레스를 받을 시에 버클링 및 벤딩이 될 수 있다. 이때 환원 그래핀 옥사이드 플레이트렛 내에 시트의 버클링 또는 벤딩은 그와 인접한 시트들간의 마찰을 증가시켜 환원 그래핀 옥사이드 플레이트렛 내에서 시트 간의 더 좋은 부하 전달이 이루어지게 한다. 이와 같이, 하나이상의 시트로 구성된 환원 그래핀 옥사이드 플레이트렛들을 사용하여 만들어진 하이브리드-그래핀 복합물은 플렉서블 전자 디바이스를 구현하는데 있어서

중요한 고려 사항인 인장 및 압축 부하 전달성 모두를 향상시킨다.

- [65] 환원 그래핀 플레이트렛들에 의해 제공되는 상술한 특성들은, 환원 그래핀 플레이트렛들이 환원 공정 동안 또는 하이브리드-그래핀 복합물의 형성 동안 재-응집 및/또는 재-스태킹되는 경우, 하이브리드-그래핀 복합물에서 발현되지 못할 수 있다. 그러나, 본 발명에서는, 에어로졸화된 액적 상태에서 그래핀 옥사이드 플레이트렛들을 환원시켜 얻은 양질의 환원 그래핀 플레이트렛들을 재응집/재-스태킹이 없도록 직접 수용액으로 포획하여 하이브리드-그래핀 복합물을 제조할 수 있다. 이 하이브리드-그래핀 복합물을 사용하여 균일하게 분산된 환원 그래핀 플레이트렛들을 갖는 하이브리드-그래핀층을 형성이 가능함으로 다양한 애플리케이션들에 적합한 우수한 전기적, 물리적 및/또는 기체/수분 배리어 특성들을 나타낼 수 있다.

[66] 예시적인 하이브리드-그래핀 복합물들 및 방법들

[67] 실시예 1

- [68] 하이브리드-그래핀 복합물의 일부 실시예들에 포함되는 3차원적 파티클 형태의 필러는 탄소 기반의 나노 파티클들(Carbon Nanoparticle)이다. 폴리머 매트릭스에서 혼합환원 그래핀 플레이트렛들 및 탄소 나노 파티클들로 형성된 하이브리드-그래핀 복합물은, 탄소 나노 파티클들이 포함되지 않은 하이브리드-그래핀층에 비해 상당히 더 낮은 면 저항을 나타낸다.

- [69] 도 2는 하이브리드-그래핀 복합물을 형성하기 위한 예시적인 방법(200)을 나타내는 순서도이다. 도 2에서와 같이 하이브리드-그래핀 복합물을 형성하는 방법(200)은 전구체 용액을 제조하는 단계(S210)를 포함할 수 있다. 일 실시예에서, 탄소 나노 파티클 파우더는 전구체 용액을 준비하기 위해 그래핀 옥사이드 용액과 혼합된다. 그래핀 옥사이드 용액은, DI 물 및/또는 유기 용매들과 혼합된 DI 물로 형성될 수 있다. 전구체 용액 내의 그래핀 옥사이드 플레이트렛들은 전구체 용액에 약 0.05%로 포함될 수 있다. 유사하게, 탄소 나노 파티클파우더는 전구체 용액에 약 0.05%로 포함될 수 있다. 한 예로서, 40ml의 전구체 용액은, 전구체 용액 내부에 혼합된 0.20g의 그래핀 옥사이드 플레이트렛들과 0.20g의탄소 나노 파티클 파우더를 포함할 수 있다. 탄소 나노 파티클은 50nm 미만의 수평/측(horizontal/lateral)방향 길이를 가지며 본질적으로 나노 크기인 흑연 파티클들이다. 또한, 전구체 용액은 HNO_3 및/또는 HCl 과 같은 산을 포함할 수 있다.

- [70] 탄소 나노 파티클들은, 흑연을 나노 단위의 크기의 파티클들로 만들기 위한 분쇄(Grinding) 또는 밀링(Ball-Milling)등 통상적으로 쓰이는 방법에 의해 형성될 수 있다. 전구체 용액에 사용되는 탄소 나노 파티클은 흑연 옥사이드가 아닌 흑연이라는 점에 유의하여야 한다. 상술 하였듯이 그래핀 옥사이드 플레이트렛들의 최대 크기 및 이를 환원하여 얻어지는 환원그래핀 옥사이드의 최대 크기는 처음에 그래핀 옥사이드 플레이트렛들이 박리되는 기초 물질, 즉 흑연의 크기에 따라 결정 될 수 있다. 또한 상술 하였듯이 환원 그래핀 옥사이드

플레이트렛들과 탄소 나노 파티클들 사이의 횡방향 길이 및 두께와 같은 두 종류의 필러들 간의 크기의 차이가 중요하기 때문에, 전구체 용액에 분산된 그래핀 옥사이드 플레이트렛들과 탄소 나노 파티클들을 서로 다른 흑연으로부터 얻어질 수도 있다.

- [71] 하이브리드-그래핀 층의 전기적 특성과 기체/수분 배리어 특성을 개선하기 위해서는 2차원적 평면 형상을 갖는 필러, 즉 환원 그래핀 옥사이드 플레이트렛과 3차원 형상을 갖는 탄소 나노 파티클 사이의 충분한 크기 및 구조적 차이가 있어야 한다. 따라서, 2차원적 평면 형상을 갖는 환원 그래핀 옥사이드 플레이트렛들은 $0.5\mu\text{m}$ 내지 $5\mu\text{m}$ 의 평균 횡방향 길이를 갖고, 보다 바람직하게는 $1\mu\text{m}$ 이상, 보다 바람직하게는 $2.5\mu\text{m}$ 이상, 보다 바람직하게는 약 $3\mu\text{m}$ 이상의 평균 횡방향 길이를 갖는다. 또한 2차원적 평면 형상을 갖는 환원 그래핀 옥사이드 플레이트렛들은 약 0.5nm 내지 약 7nm 의 평균적인 두께를 갖고, 보다 바람직하게는 약 0.5nm 내지 약 3.5nm , 보다 더 바람직하게는 약 0.5nm 내지 약 1.7nm 이하의 평균 두께를 갖는다.
- [72] 탄소 나노 파티클은 약 1nm 내지 약 50nm 의 평균 지름을 갖는다. 흑연인 탄소 나노 파티클들은 그래핀 옥사이드 플레이트렛들보다 훨씬 더 큰 두께를 갖는다. 이와 같이 환원 그래핀 플레이트렛과 크기의 차가 클수록 환원 그래핀 플레이트렛들간 생길수 있는 빈 틈을 더욱 촘촘히 채워고 환원 그래핀 플레이트렛과 탄소 나노 파티클과의 반데르발스(Van Der Walls) 결합에 의해 더욱 보완된 형태의 하이브리드-그래핀층을 형성할 수 있게 한다. 전구체 용액에 사용되는 탄소 나노 파티클의 평균 지름이 50nm 을 초과한 경우에는 본 실시예의 하이브리드-그래핀 복합물로 형성된 하이브리드-그래핀층의 낮은 면저항값을 얻을수 없다.
- [73] 전구체 용액을 준비할 때, 그래핀 옥사이드 플레이트렛들 및 탄소 나노 파티클 파우더를 분산시키는데 볼 밀(ball mill) 공정이 이용될 수 있다. 예를 들어, 약 12시간 내지 약 24시간 동안 전구체 용액에 대해 볼 밀 공정을 수행할 수 있다. 볼 밀 공정은 1.0Φ 의 크기를 갖는 지르코니아 비드(bead)들을 사용할 수도 있다. 더 작은 크기의 비드들(예를 들어, 0.5Φ)이 탄소 나노 파티클들의 평균 크기를 제어하는데 사용될 수 있다.
- [74] 전구체 용액의 포함되는 그래핀 옥사이드 플레이트렛 각각은 상이한 개수의 층들로 형성될 수 있다는 점을 유의하여야 한다. 이로 인하여, 하이브리드-그래핀 복합물에 포함되는 환원그래핀 옥사이드 플레이트렛들은 오직 특정 개수의 환원그래핀 옥사이드 층으로 되어있지 않아도 되고, 예를 들어, 단일 층, 이중 층 또는 삼중 층 등으로 된 환원그래핀 옥사이드 플레이트렛들을 포함할 수 있다. 예를 들어, 1 내지 20층으로 구성된 환원그래핀 플레이트렛들이 하이브리드-그래핀 복합물에 포함될 수 있고, 이에 따라 하이브리드-그래핀 복합물에 포함된 환원그래핀 플레이트렛들의 평균적인 층의 개수는 2 내지 10층, 더 바람직하게는 2 내지 5층 사이이다. 상술 하였듯이

2층이상의 시트로 구성되는 것은 하이브리드-그래핀층의 물리적인 특성을 개선하기에 적합하지만, 각 환원그래핀 플레이트렛이 포함하는 평균적인 층의 개수가 너무 많으면 투명도를 감소시킬 수 있다.

- [75] 나아가, 비록 3차원적 형태의 탄소 나노 파티클은 2차원적 형상의 환원그래핀 옥사이드 플레이트렛과 비교하여 횡방향으로는 더 짧은 길이를 갖지만, 탄소 나노 파티클을 흑연입자이기 때문에 흑연이 박리되어 2차원 형태를 가지게 된 환원그래핀 옥사이드 플레이트렛 보다 더 많은 층을 가질 수 있다. 그러나, 탄소 나노 파티클은 표면적이 작기 때문에 하이브리드-그래핀층 안에서 주변의 폴리머와 물리적인 인터페이싱 또는 결합(interlocking)을 하기에는 충분하지 않기 때문에 하이브리드-그래핀 층의 물리적 스트레스를 견뎌내는 연성, 탄성, 강도와 관련된 특성을 향상시키는데 크게 기여하지 않을 수도 있다.
- [76] 또한, 전구체 용액은 이외의 필러들 및/또는 다른 첨가제들을 포함할 수도 있고, 다른 첨가제들은 이온 계면 활성제 및/또는 비-이온 계면 활성제를 포함하는 분산제와 실란 결합제, 유화제, 안정제 등과 같은 결합제를 포함할 수도 있다.
- [77] 하이브리드-그래핀 복합물을 형성하는 방법(200)은, 전구체 용액을 에어로졸 액적으로 변환하는 단계(S220)를 포함한다. 상기 도1에서 설명 하였듯이 에어로졸화된 전구체 액적은 아르곤 및/또는 N_2 와 같은 불활성 가스와 함께 가열로로 운반된다.
- [78] 하이브리드-그래핀 복합물을 형성하는 방법(200)은, 가열로 내의 에어로졸화된 전구체 액적에 열분해를 가하는 단계(S230)를 포함한다. 가열로는 약 $300^{\circ}C$ 내지 $1900^{\circ}C$ 로 가열될 수 있다. 하지만 가열로는 $900^{\circ}C$ 로 가열되는 것이 바람직하다. 가열로를 통과하여 에어로졸화된 전구체가 유동하는 속도는 약 $0.1m/sec$ 내지 약 $5m/sec$ 일 수 있다. 상술하였듯이 전구체 액적이 가열로 안에 체류하는 시간은 다양한 요소들에 의해 결정될 수 있다.
- [79] 열분해 프로세스는 물 분자들을 증발시키고, 그래핀 옥사이드 플레이트렛들을 환원 그래핀 옥사이드 플레이트렛들로 환원시킨다. 그래핀 옥사이드 플레이트렛들의 환원 동안, 탄소 나노 파티클들은 환원 그래핀 플레이트렛들 내에 혼입되거나, 그렇지 않으면 환원 그래핀 플레이트렛들과 함께 합성되며, 이에 따라 환원 그래핀 플레이트렛들은 탄소 나노 파티클의 혼입 없이 동일한 열분해 공정이 가해진 환원 그래핀 플레이트렛들과 비교하여 상당히 더 작은 결합 비율을 나타낸다.
- [80] 하이브리드-그래핀 복합물을 형성하는 방법(200)은, 환원 그래핀 플레이트렛들을 포함하는 증기 및 가열로로부터의 가스들은 계면 활성제와 혼합된 수용액을 직접 통과하는 단계(S240)를 포함한다. 여기서 계면 활성제는 수용액 내의 환원 그래핀 플레이트렛들의 재-응집 및 재-스태킹을 억제하는 기능을 한다. 증기는 수용액으로부터 빠져나가게 되지만, 환원 그래핀 플레이트렛들 및 미처 환원 그래핀 플레이트렛들과 합성되지 못한 탄소 나노

파티클들은 수용액에 의해 포집된다. 상술하였듯이, 이러한 과정을 통해 환원 그래핀 플레이트렛들 사이의 제-응집/제-스테킹이 더 적은 용액 공정용 하이브리드-그래핀 복합물이 형성될 수 있다. 환원 그래핀 플레이트렛들 및 탄소 나노 파티클들을 포획하기 위한 수용액은, 도 1의 S140을 참조하여 상술된 용매와 계면 활성제를 사용할 수 있다.

[81] 하이브리드-그래핀 복합물의 사용 용도 및 사용하는데 이용될 특정 용액 기반의 공정 방법에 따라, 다양한 종류의 폴리머가 액상 형태로 가열로부터 증기를 투과시키는 수용액에 포함될 수 있다. 예를 들어, 하이브리드-그래핀 복합물로 형성된 층에서 먼 저항을 낮추는 것이 우선시된다면, PETDOT 같은 전기 전도성 폴리머가 수용액 내에 혼합될 수 있다. 또한, 하이브리드-그래핀 복합물로 형성된 층에서 더 우수한 기체/수분 배리어 특성이 우선시된다면, PVA-코-에틸렌(PVA-co-ethylene) 같은 기체/수분 배리어성을 나타내는 폴리머가 수용액 내에 혼합될 수 있다.

[82] 하이브리드-그래핀 복합물 내의 폴리머가 상술된 예들로 제한되지는 않으며, 원하는 기능을 달성하기 위해 다양한 다른 형태의 폴리머가 수용액 내에 혼합될 수 있음을 유의해야 한다. 폴리머의 양 및 형태가 최종 하이브리드-그래핀 복합물의 점성에 영향을 줄 수도 있고, 나아가 원하는 하이브리드-그래핀 복합물로 원하는 표면 상에 증착/코팅하기 위해 사용될 용액 기반의 공정 방법을 제한할 수도 있다. 또한, 가열로부터 증기를 투과시키기 이전에 폴리머가 수용액 내에 혼합될 수 있으며, 또는 가열로부터 증기를 투과시켜 환원 그래핀 플레이트렛과 잔여 탄소 나노 파티클들을 포집한 이후에 폴리머가 수용액 내에 혼합될 수도 있다. 이에 따라, 가열로부터 증기를 투과시키기 위한 수용액은, 수용액 내부에 혼합되는 폴리머를 용해할 수 있는 유기 용매를 포함할 수 있다. 또한, 하이브리드-그래핀 복합물로 형성되는 하이브리드-그래핀층에서 버블을 감소시키기 위해 유기 용매는 낮은 BP를 가지는 것이 바람직하다. 일 예로, PVA-코-에틸렌 폴리머가 수용액 내에 혼합될 때에 수용액은 유기 용매와 함께 혼합될 수도 있으며, 이러한 유기 용매는 프로판올(propanol), DMAC, 테트라 부틸 알콜(tetra Butyl alcohol), 피리딘(Pyridine) 및 포름산(Formic acid)을 포함할 수 있으나, 반드시 이에 제한되지는 않는다.

[83] 실시예 2

[84] 상술한 바와 같이, 하이브리드-그래핀 복합물로 형성되는 층의 먼 저항은 하이브리드-그래핀 복합물 내에 나노 파티클들을 첨가함으로써 개선될 수 있다. 일부 실시예에서, 하이브리드-그래핀 복합물에 포함되는 3차원적 파티클 형상의 필러는 산화 가능한 금속 나노 파티클이다. 산화 가능한 금속 나노 파티클들을 포함하는 하이브리드-그래핀 복합물은, 도 2를 참고하여 상술된 공정들과 유사한 공정들을 이용하여 형성될 수 있다.

[85] 간단하게 말해서, 그래핀 옥사이드 플레이트렛과 금속 나노 파티클들을 포함하는 전구체 용액이 하이브리드-그래핀 복합물을 형성하는데 이용될 수

있다. 전구체 용액은 DI 물 및/또는 유기 용매가 혼합된 DI 물로 형성될 수 있다. 전구체 용액 내의 그래핀 옥사이드 플레이트렛은 전구체 용액에 약 0.05%로 포함될 수 있다. 유사하게, 전구체 용액 내의 금속 나노 파티클 파우더는 전구체 용액에 약 0.05%로 포함될 수 있다. 예시적으로, 40ml의 전구체 용액은 내부에 혼합된 0.20g의 그래핀 옥사이드 플레이트렛 및 0.20g의 금속 나노 파티클 파우더를 포함할 수 있다. 금속 나노 파티클로 이용되는 금속의 예들은 백금(Pt), 니켈(Ni), 구리(Cu), 은(Ag), 금(Au) 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.

[86] 전구체 용액은 에어로졸화되고, 상술된 방식과 유사한 방식으로 에어로졸화된 에어로졸 액적의 열분해 공정이 가해진다. 열분해 프로세스는 물 분자를 증발시키고, 그래핀 옥사이드 플레이트렛을 환원 그래핀 옥사이드 플레이트렛으로 환원시킨다. 가열로 내의 환원분위기는 그래핀 옥사이드 플레이트렛을 환원시킬 수 있지만, 이러한 환원분위기에서는 금속 나노 파티클들이 산화가 되지는 않는다. 따라서, 그래핀 옥사이드 플레이트렛의 환원 동안, 금속 나노 파티클들의 일부는 단순히 증기 내에서 유동할 것이고, 금속 나노 파티클들의 일부는 환원 그래핀 플레이트렛의 표면에 부착된다.

[87] 환원 그래핀 플레이트렛들의 표면에 붙은 금속 나노 파티클들은 하이브리드-그래핀층 내에서 환원 그래핀 플레이트렛들과 주변의 폴리머 매트릭스간의 인터페이스를 더 단단히 결합하도록 할 뿐만 아니라, 더 나아가서 환원 그래핀 플레이트렛들간에 전기적 네트워크를 형성하기에 더 용이하게 하는 역할을 한다. 하지만 가열로의 온도 및 에어로졸 액적의 체류시간이 과할 경우, 금속 나노 파티클들이 환원된 그래핀 플레이트렛을 둘러싼 형태로 만들어질 수 있다. 이런 경우에는 오히려 환원 그래핀 플레이트렛의 특성을 잃어버리게 되는 현상이 초래할 수 있다. 금속 나노 파티클의 종류에 따라 상술한 현상들이 생기는 온도와 체류시간이 다를 수 있기 때문에, 금속 나노 파티클이 에어로졸 액적에 포함된 실시예들에서는 포함된 금속 나노 파티클들의 종류에 따라서 가열로의 온도 및 에어로졸 액적의 체류시간이 조정될 수 있다. 예를 들어, 상기 서술된 금속 나노 파티클 중 하나를 포함하는 경우에 가열로의 온도는 1500°C 또는 그 이하인 것이 바람직하다.

[88] 환원 그래핀 플레이트렛을 갖는 증기와 증기 내부에서 유동하는 금속 나노 파티클들은, 환원 그래핀 플레이트렛들의 재-응집 및 재-스테킹을 방지하는 계면 활성제와 함께 혼합된 수용액을 직접 통과한다. 비록 증기는 수용액으로부터 빠져나갈 것이지만, 환원 그래핀 플레이트렛들 및 금속 나노 파티클들은 수용액에 의해 포집될 것이므로, 환원 그래핀 플레이트렛들 사이의 재-응집/재-스테킹이 상당히 덜 유발되는 용액 공정용 하이브리드-그래핀 복합물이 형성된다.

[89] 도 3은 본 발명의 개시된 실시예들에 의해 획득되는, 1) 환원 그래핀 용액으로 형성된 층, 2) 탄소 나노 파티클들을 갖는 하이브리드-그래핀 복합물로 형성된 층, 및 3) 금속 나노 파티클들을 갖는 하이브리드-그래핀 복합물로 형성된 층들이

나타내는 면 저항값들을 비교하여 나타낸 표이다. 또한, 상기 표는 열분해 단계 동안 노의 온도에 따른 층의 면 저항의 차이들을 나타낸다.

- [90] 실험 결과 중에서, 본 명세서에 논의되는 실시예에 의한 환원 그래핀 플레이트렛의 콜로이드 용액으로 형성된 기준 층의 면 저항은 약 $700 \Omega/\square$ 으로 측정되었으며, 이는 기존의 화학적 환원 또는 열 팽창 방법에 의해 형성된 환원 그래핀 플레이트렛의 콜로이드 용액으로 형성된 층의 면 저항보다 훨씬 낮다. 또한, 구리 나노 파티클들과 혼합된 하이브리드-그래핀 복합물로 형성된 층은 약 $600 \Omega/\square$ 만큼의 낮은 면 저항을 나타내었다. 또한, 탄소 나노 파티클들로 혼합된 하이브리드-그래핀 복합물로 형성된 층의 면 저항은 겨우 약 $15 \Omega/\square$ 로 측정되어, 특히 낮았다.
- [91] 도 3의 표에 도시된 바와 같이, 열분해 온도는 탄소 나노 파티클들을 갖는 하이브리드- 그래핀 복합물을 합성하는데 중요한 역할을 수행한다. 상대적으로 낮은 온도(예를 들어, 80°C)로 열분해 프로세스가 수행된 하이브리드-그래핀 복합물로 형성된 층이, 더 높은 온도(예를 들어, 300°C)로 열분해 프로세스가 수행된 하이브리드-그래핀 복합물로 형성된 층보다 더 큰 면 저항을 나타내었다. 열분해 프로세스가 500°C 에서 수행되었을 때에 $15 \Omega/\square$ 만큼 낮은 면 저항값을 갖는 층이 형성될 수 있다는 점이 관찰되었다.
- [92] 도 4는 본 발명의 개시된 실시예들에 의해 획득되는, 1) 환원 그래핀 용액으로 형성된 층, 2) 탄소 나노 파티클들을 갖는 하이브리드-그래핀 복합물로 형성된 층, 및 3) 금속 나노 파티클들을 갖는 하이브리드-그래핀 복합물로 형성된 층들의 판상구조와 단면구조를 보여준다. 도 4에서 보여지듯이 탄소 나노 파티클을 포함한 하이브리드-그래핀 복합물로 형성된 하이브리드 그래핀층의 판상에는 탄소 나노 파티클들을 관찰할 수 없다. 반면 금속 나노 파티클을 포함한 하이브리드-그래핀 복합물로 형성된 하이브리드 그래핀층의 판상에는 금속 나노 파티클들이 붙어있는 모습이 관찰된다. 또한 탄소 나노 파티클을 포함한 하이브리드-그래핀 복합물로 형성된 하이브리드 그래핀층의 단면구조를 보면 포함하고있는 환원 그래핀 플레이트렛의 시트들이 매우 고르게 수평배향이 된 상태로 변형되어있다는 것을 관찰할 수 있다. 이는 그래핀 옥사이드 플레이트렛이 가열로에서 환원되는 동안 함께 가열로 안에 포함되어 있었던 탄소 나노 파티클들이 그래핀 옥사이드 플레이트렛과 함께 합성되어 기존의 환원 그래핀 옥사이드 플레이트렛보다 더 양질의 환원 그래핀 옥사이드 플레이트렛으로 변환된 것이다. 이와 같이 탄소 나노 파티클들과 합성되어 얻어진 환원 그래핀 플레이트렛이 포함된 하이브리드-그래핀 복합물로 형성된 하이브리드-그래핀층의 면저항값은 기존 환원 그래핀 플레이트렛만으로 형성된 막의 면저항값보다 무려 45배가량 더 낮은 수치를 보여준다.
- [93] 도 3에서 표에서 보여진 것과 같이 탄소 나노 파티클들을 포함하는 하이브리드-그래핀 복합물이 금속 나노 파티클을 포함한 하이브리드-그래핀층들에 비해 낮은 면 저항을 나타내었지만, 금속 나노

파티클을 갖는 하이브리드-그래핀 복합물 역시 단순한 환원 그래핀 플레이트렛-폴리머 복합물보다는 더 낮은 면 저항을 가지는 것이 관찰되었다. 하지만, 하이브리드-그래핀 복합물로 형성된 층의 선택적인 일부가 상기 층의 다른 일부와 상이한 면 저항을 나타낼 수 있다는 점에서, 산화 가능한 금속 나노 파티클들을 사용하는 것은 특별한 기능을 제공하는 하이브리드-그래핀 복합물로 활용될 수 있다.

- [94] 보다 구체적으로, 하이브리드-그래핀으로 형성되는 층의 선택적인 영역이 산 또는 레이저로 처리되어서, 처리된 영역 내의 금속 나노 파티클들이 산화될 수 있다. 산화된 금속 나노 파티클들을 갖는 층의 영역은 비-산화된 금속 나노 파티클들을 갖는 영역보다 더 높은 면 저항을 나타낼 것이다. 다시 말해서, 동일한 하이브리드-그래핀 복합물로 형성된 층이 기체/수분 배리어성을 실질적으로 유지하면서 상이한 면 저항을 나타내는 두 개의 상이한 영역으로 패터닝 될 수 있다. 이러한 본 발명의 하이브리드-그래핀 복합물 고유의 특징은 다양한 전기 디바이스에서 봉지 층과 전기적 경로 모두로서 기능할 수 있는 진정한 멀티-기능 층의 제조를 가능하게 한다.
- [95] 이를 위하여, 바람직하게는 하이브리드-그래핀 복합물 내에 전기 전도성 폴리머가 포함되지 않는 것이 바람직한데, 이러한 형태의 폴리머는 산화된 금속 나노 파티클들을 갖는 영역과 비-산화된 금속 나노 파티클들을 갖는 영역 사이의 면 저항값의 차이 양을 감소시키기 때문이다. 하이브리드-그래핀층의 선택적인 영역들 사이의 상이한 면 저항을 달성하기 위해 금속 나노 파티클들이 하이브리드-그래핀 복합물에서 이용되는 경우, 더 우수한 기체/수분 배리어성을 달성하기 위해 PVA-코-에틸렌 같은 기체/수분 배리어성을 나타내는 폴리머가 수용액 내에 혼합될 수 있다.
- [96] 탄소 나노 파티클에 비해 금속 나노 파티클들을 이용하는 다른 장점은, 환원 그래핀 플레이트렛의 표면에 붙은 금속 나노 파티클들이 폴리머 체인과의 더 강한 물리적 결합을 제공하는 거칠고 주름진 표면 토폴로지(topology)를 제공한다는 것이다. 이러한 토폴로지는, 상대적으로 폴리머 체인과의 더 낮은 인터페이싱 결합을 가질 수도 있는 평탄한 표면을 가지는 탄소 나노 파티클들과 함께 합성된 환원 그래핀 플레이트렛과 대조를 이룬다. 환원 그래핀 플레이트렛과 주위의 폴리머 매트릭스와의 더 강한 계면 결합은 물리적 응력에의 강한 저항성을 제공하며, 이는 하이브리드-그래핀층을 플렉서블 디바이스에 적용하기에 매우 유용하게 할 수 있다.
- [97] 상술한 바와 같이, 환원 그래핀 용액 및 하이브리드-그래핀 복합물은, 반드시 이들로 제한되지는 않는 스핀 코팅, 슬롯(slot) 코팅, 스프레이 코팅, 스크린 프린팅, 딥 코팅 등을 포함하는 다양한 용액 기반의 방법을 이용하여 층들 또는 막들을 형성하기에 매우 적합하다. 우수한 면 저항값 및 기체/수분 배리어성과 함께, 본 명세서에 개시된 환원 그래핀 용액 및 하이브리드-그래핀 복합물은 다양한 애플리케이션을 위한 멀티-기능 하이브리드-그래핀 층을 제조하는데

이용될 수 있다.

- [98] 도 5a는 본 발명의 일 실시예에 따른 하이브리드-그래핀층을 이용하는 예시적인 터치 스크린 패널을 도시하는 평면도이다. 도 5b는 도 5a의 Vb-Vb'에 따른 단면도이다. 도 5a 및 도 5b에서는 본 발명의 전자 디바이스로서 터치 스크린 패널(500)을 도시하였다. 도 5a 및 도 5b를 참조하면, 터치 스크린 패널(500)에서 하이브리드-그래핀층(510), 제1 터치 감지부(520), 제2 터치 감지부(530) 및 절연층(540)이 기판(550)상에 형성되어 있다. 도 5a에서는 설명의 편의를 위해 절연층(550)을 도시하지 않았으며, 하이브리드-그래핀층(510)에 대한 해칭을 도시하였다.
- [99] 도 5a 및 도 5b를 참조하면, 기판(550) 상에 하이브리드-그래핀층(510)이 형성된다. 하이브리드-그래핀층(510)은 폴리머 매트릭스에 분산된 환원 그래핀 옥사이드 플레이트렛 및 금속 나노 파티클들로 이루어진 하이브리드-그래핀 복합물로 형성되었다. 하이브리드-그래핀층(510)은 도전 영역인 하나 이상의 제1 영역(512)과 비도전 영역인 하나 이상의 제2 영역(514)으로 구성된다. 본 명세서에서 도전 영역 및 비도전 영역은 상기 두 영역간에 상대적인 면저항 값에 의해 표현되었다. 다시 말해서 비도전 영역은 도전 영역에 비해 상대적으로 높은 면저항 값을 가지며, 이에 따라 도전 영역에 비해 상대적으로 낮은 전기적 전도성을 가지는 영역을 지칭한다. 제1 영역(512)과 제2 영역(514)의 면저항값의 차이를 이용하여 하이브리드-그래핀층(510)은 터치 스크린 패널(500)을 구현할 수 있다. 제1 영역(512)과 제2 영역(514) 사이의 면저항 값의 차이는 제 1 영역(512)과 제2 영역(514)이 디바이스에 의해서 각각 구별이 될 수 있을 만큼 충분한 차이를 가진다.
- [100] 하이브리드-그래핀층(510)의 특정 부분이 그 외의 부분과 상이한 면저항 값을 갖게 되는 것은 하이브리드-그래핀층(510) 특정 부위에 위치한 하이브리드-그래핀 복합물 내의 금속 나노 파티클들의 산화 상태에 따라서 결정된다. 하이브리드-그래핀층(510)의 제1 영역(512)에서는 환원 그래핀 옥사이드 플레이트렛들과 산화되지 않은 금속 나노 파티클들이 폴리머 매트릭스에 분산되어 형성되어 있다. 반면 하이브리드-그래핀층(510)의 제2 영역(514)에서는 환원 그래핀 옥사이드 플레이트렛들과 산화된 금속 나노 파티클들이 폴리머 매트릭스에 분산되어 형성되어 있다.
- [101] 하이브리드-그래핀층(510) 상에는 절연층(540)이 형성된다. 절연층(540)은 하이브리드-그래핀층(510)의 각각의 제1 영역(512)의 일부 영역을 오픈시키는 개구부를 갖는다. 절연층(540)은 하이브리드-그래핀층(510)의 제1 영역(512)과 제1 터치 감지부(520)를 절연시키기 위한 구성으로서, 절연 물질로 형성되고, 연성의 투명 절연 물질로 형성될 수 있다.
- [102] 절연층(540) 상에 제1 터치 감지부(520)가 형성된다. 제1 터치 감지부(520)는 도전성 물질로 형성된다. 예를 들어, 제1 터치 감지부(520)는 ITO와 같은 투명 도전성 물질로 형성될 수도 있고, 메쉬(mesh) 구조의 금속 물질로 형성될 수도

있다. 제1 터치 감지부(520)는 복수의 감지 전극을 갖고, 제1 터치 감지부(520)의 복수의 감지 전극은 제1 방향으로 서로 연결되도록 형성된다. 예를 들어, 도 5a에 도시된 바와 같이 제1 터치 감지부(520)의 복수의 감지 전극은 평면 상에서 세로 방향으로 서로 연결되도록 형성되어, 제1 터치 감지부(520)도 세로 방향으로 연장된다.

- [103] 하이브리드-그래핀층(510) 및 절연층(540) 상에 제2 터치 감지부(530)가 형성된다. 제2 터치 감지부(530)는 도전성 물질로 형성되고, 제1 터치 감지부(520)와 동일한 물질로 형성될 수 있다. 제2 터치 감지부(530)는 복수의 감지 전극을 갖고, 제2 터치 감지부(530)의 복수의 감지 전극은 제2 방향으로 서로 분리되도록 형성된다. 제2 터치 감지부(530)의 복수의 감지 전극은 서로 분리되도록 형성되나, 도 5b에 도시된 바와 같이, 서로 인접하는 제2 터치 감지부(530)의 감지 전극은 절연층(540)의 개구부를 통해 하이브리드-그래핀층(510)의 동일한 제1 영역(512)과 접하고, 하이브리드-그래핀층(510)의 제1 영역(512)을 통해 전기적으로 연결된다. 따라서, 동일한 행에 위치한 제2 터치 감지부(530)의 감지 전극은 모두 전기적으로 연결된다.
- [104] 터치 스크린 패널(500)은 제1 터치 감지부(520) 및 제2 터치 감지부(530)를 사용하여 사용자로부터의 터치 입력을 감지한다. 예를 들어, 제1 터치 감지부(520) 및 제2 터치 감지부(530) 중 하나는 제1 방향 감지 전극 패턴이고, 다른 하나는 제2 방향 감지 전극 패턴일 수 있다. 제1 방향 감지 전극 패턴은 사용자의 터치 입력에 대한 제1 방향(예를 들어, Y축 방향) 좌표를 감지하기 위한 감지 전극 패턴이고, 제2 방향 감지 전극 패턴은 사용자의 터치 입력에 대한 제2 방향(예를 들어, X축 방향) 좌표를 감지하기 위한 감지 전극 패턴이다. 따라서, 터치 스크린 패널(500)의 소정의 위치에 사용자의 터치가 발생하는 경우, 터치 스크린 패널(500)은 제1 방향 감지 전극 패턴에서 감지된 제1 방향 좌표 및 제2 방향 감지 전극 패턴에서 감지된 제2 방향 좌표를 조합하여 사용자의 터치 위치를 감지할 수 있다.
- [105] 한편, 본 명세서에서는 제1 터치 감지부(520) 및 제2 터치 감지부(530)가 모두 감지 전극을 포함하는 것으로 설명되었으나, 제1 터치 감지부(520) 및 제2 터치 감지부(530) 중 하나는 정전 용량의 변화를 감지하기 위한 감지 전극 패턴이고, 다른 하나는 터치 위치를 검출하기 위한 감지 신호를 공급하는 구동 전극 패턴일 수 있다. 이 경우, 사용자의 터치가 실제로 발생한 위치 부근의 구동 전극 패턴에 터치 위치를 검출하기 위한 감지 신호가 인가된 경우, 사용자의 터치가 실제로 발생한 위치 부근의 감지 전극 패턴에서 발생하는 정전 용량의 변화량이 가장 크게 측정될 수 있다. 따라서, 터치 스크린 패널(500)은 구동 전극 패턴에 의해 공급된 감지 신호 및 감지 전극 패턴에서 감지된 정전 용량의 변화량에 기초하여 사용자의 터치 위치를 감지할 수 있다.
- [106] 도 5a 및 도 5b에서는 제1 터치 감지부(520)와 제2 터치 감지부(530)가 각각

분리되어 도전성 물질로 형성되는 것으로 도시하였으나, 제1 터치 감지부(520)와 제2 터치 감지부(530)도 하이브리드-그래핀층을 사용하여 형성될 수 있다. 예를 들어, 도 5a 및 도 5b에 도시된 바와 같은 제1 터치 감지부(520)와 제2 터치 감지부(530)에 대응하는 영역은 도전 영역이고, 제1 터치 감지부(520)와 제2 터치 감지부(530) 사이의 공간이 비도전 영역은 비도전 영역인 하이브리드-그래핀층이, 개구부를 갖는 절연층(560) 상에 형성될 수 있다.

- [107] 본 발명의 일 실시예에 따른 터치 스크린 패널(500)에서는 사용자의 터치 입력을 감지하기 위한 감지 전극으로 하이브리드-그래핀층(510)을 사용한다. 상술한 바와 같이 하이브리드-그래핀층(510)을 기판(550)에 형성하기 위해 용액 공정을 사용하므로, 기존의 도전성 물질을 형성하기 위한 진공 증착 등과 같은 공정을 수행하지 않을 수 있고, 이에 의해 공정 비용이 감소되는 효과가 있다. 또한, 터치 스크린 패널(500)에서 감지 전극으로 사용되는 하이브리드-그래핀층(510)은 상술한 바와 같이 우수한 기체/수분 배리어층으로 기능할 수 있다. 따라서, 터치 스크린 패널(500)이 사용자 터치 입력 감지 기능뿐만 아니라 배리어 기능 또한 수행하게 되어, 기체나 수분의 침투를 막기 위한 별도의 배리어 필름의 사용이 불필요하고, 이에 따라 제조 공정이 단순화되고 최종 제품의 두께가 감소하는 효과가 있다. 또한, 터치 스크린 패널(500)의 ITO 물질을 하이브리드-그래핀층(500)으로 대체하여 플렉서블 전자 디바이스 구현이 가능하다.

- [108] 도 6는 본 발명의 일 실시예에 따른 하이브리드-그래핀층을 이용하는 예시적인 박막 트랜지스터를 도시하는 단면도이다. 도 6에서는 본 발명의 전자 디바이스로서 박막 트랜지스터(600)를 도시하였다. 도 6를 참조하면, 박막 트랜지스터(600)는 게이트 전극(630), 액티브층(620) 및 하이브리드-그래핀층(610)을 포함한다. 도 6에서는 박막 트랜지스터(600)가 인버티드 스테거드(inverted staggered) 구조의 박막 트랜지스터인 것으로 도시하였다.

- [109] 기판(690) 상에 게이트 전극(630)이 형성된다. 게이트 전극(630)은 도전성 물질로 형성되며, 예를 들어, 몰리브덴(Mo), 알루미늄(Al), 크롬(Cr), 금(Au), 티타늄(Ti), 니켈(Ni), 네오디뮴(Nd) 및 구리(Cu) 중 하나, 또는, 이들의 합금으로 형성될 수 있다. 게이트 전극(630) 상에 게이트 전극(630)과 액티브층(620)을 절연시키기 위한 게이트 절연층(691)이 형성된다. 게이트 절연층(691)은 실리콘 산화막, 실리콘 질화막 또는 이들의 복층으로 이루어질 수 있다. 게이트 절연층(691) 상에 게이트 전극(620)과 중첩하도록 액티브층(630)이 형성된다. 액티브층(630)은 박막 트랜지스터(600) 구동 시 채널이 형성되는 층으로서, 옥사이드 반도체로 형성될 수 있다.

- [110] 액티브층(630)이 형성된 게이트 절연층(691) 상에 하이브리드-그래핀층(610)이 형성된다. 하이브리드-그래핀층(610)은 제1 영역(640, 650) 및 제2 영역(660)을 갖는다. 하이브리드-그래핀층(610)의 제2 영역(660)은

하이브리드-그래핀층(610)의 제1 영역(640, 650)보다 높은 면저항값을 갖는다. 하이브리드-그래핀층(610)의 제1 영역(640, 650)은 전극으로서 사용되고, 제2 영역(660)은 절연 부분으로 사용될 수 있도록, 제1 영역(640, 650)과 제2 영역(660) 사이의 전기적 특성의 차이는 충분히 크다.

하이브리드-그래핀층(610)의 제1 영역(640, 650) 및 제2 영역(660)을 구성하는 하이브리드-그래핀 복합물은 도 5a 및 도 5b에서 설명된

하이브리드-그래핀층(510)의 제1 영역(512) 및 제2 영역(514)을 각각 구성하는 하이브리드-그래핀 복합물과 동일하다.

- [111] 하이브리드-그래핀층(610)의 제2 영역(660)이 제1 영역(640, 650) 보다 높은 면저항값을 갖게 하기 위해, 상술한 바와 같이 하이브리드-그래핀층(610)의 제2 영역(660)에 대해 산 처리 방법이 사용될 수 있다. 이 경우, 하이브리드-그래핀층(610)의 제2 영역(660)에 대한 산 처리는 하이브리드-그래핀층(610)이 액티브층(620) 및 게이트 절연층(691) 상에 코팅된 후 이루어질 수도 있고, 산 처리가 먼저 수행된 후 하이브리드-그래핀층(610)이 코팅될 수도 있다. 또한 상술한 바와 같이 하이브리드-그래핀층(610)의 제2 영역(660)에 대해 레이저 처리 방법을 사용하여 제2 영역(660)에 표면 및 매립되어 있는 금속 나노 파티클들을 산화시킬 수 있다.

- [112] 하이브리드-그래핀층(610)의 제1 영역(640, 650) 각각은 액티브층(620)과 접하고, 하이브리드-그래핀층(600)의 제2 영역(660)은 제1 영역(640)과 제1 영역(660)을 절연시킨다. 하이브리드-그래핀층(610)의 제1 영역(640, 650) 중 하나는 박막 트랜지스터(600)의 소스 전극으로 기능하고, 다른 하나는 박막 트랜지스터(600)의 드레인 전극으로 기능한다.

- [113] 옥사이드 반도체로 형성된 액티브층을 포함하는 박막 트랜지스터의 경우, 옥사이드의 특성 향상을 위하여 200°C 이상의 고온 열처리를 통한 결정화 공정이 필요하다. 다만, 고온 열처리가 수행되는 과정에서 일반적으로 금속으로 형성되는 소스 전극 및 드레인 전극과 옥사이드 반도체로 형성된 액티브층의 산화가 발생될 수 있어, 고온 열처리에 어려움이 있다. 그러나, 본 발명의 일 실시예에 따른 박막 트랜지스터(600)에서는 소스 전극 및 드레인 전극으로 금속 전극을 사용하는 대신 하이브리드-그래핀층(610)을 사용하므로, 옥사이드의 특성 향상을 위한 고온 열처리 시에 발생할 수 있는 전극 산화 현상을 방지할 수 있어, 박막 트랜지스터(600)의 안정적인 전기적 특성이 확보되고, 액티브층(620)과 소스 전극 및 드레인 전극 사이의 안정적인 오믹 컨택(Ohmic contact) 또한 확보될 수 있다.

- [114] 또한, 옥사이드 반도체로 형성된 액티브층을 포함하는 박막 트랜지스터의 소스 전극 및 드레인 전극을 형성하는 경우, 소스 전극 및 드레인 전극으로 사용되는 금속 물질을 스퍼터링(sputtering)과 같은 증착 방식이 사용되는데, 스퍼터링에 의해 액티브층이 손상될 수 있다. 따라서, 액티브층의 손상을 방지하기 위해, 액티브층 상에 에치 스탑퍼(etch stopper)를 형성한 후 소스 전극 및 드레인

전극을 형성하는 방식이 일반적으로 사용되고 있다. 그러나, 본 발명의 일 실시예에 따른 박막 트랜지스터(600)에서는 증착을 통해 형성되는 소스 전극 및 드레인 전극으로 금속 전극을 사용하는 대신, 용액 공정을 사용하여 코팅되는 하이브리드-그래핀층(610)을 사용하므로, 에치 스타퍼를 형성하지 않아도 되고, 이에 따라 제조 비용 및 제조 공정 시간을 감소시킬 수 있다.

[115] 또한, 박막 트랜지스터의 각각의 전극들 및 액티브층을 외부로부터의 기체 및 수분으로부터 보호하기 위해 박막 트랜지스터 상에 형성되는 패시베이션층이 일반적으로 사용된다. 그러나, 본 발명의 일 실시예에 따른 박막 트랜지스터(600)에서는 소스 전극 및 드레인 전극으로 사용되는 하이브리드-그래핀층(610)이 상술한 바와 같은 우수한 기체/수분 배리어 특성을 가지므로, 하이브리드-그래핀층(610)이 패시베이션층과 같은 기능을 수행할 수 있다. 따라서, 별도의 패시베이션층이 형성되지 않아도 되므로, 패시베이션층 형성에 필요한 추가적인 비용을 감소시킬 수 있다.

[116] 도 6에서는 소스 전극 및 드레인 전극만이 하이브리드-그래핀층(610)으로 형성된 것으로 도시하였으나, 게이트 전극 또한 하이브리드-그래핀층으로 형성될 수 있다. 또한, 도 6에서는 박막 트랜지스터(600)가 인버티드 스테거드 구조의 박막 트랜지스터인 것으로 도시하였으나, 코플래너 구조의 박막 트랜지스터에도 전극 형성 시 하이브리드-그래핀층(610)이 사용될 수 있다. 또한, 옥사이드 반도체가 아닌 비정질 실리콘, 다결정 실리콘 등과 같은 물질로도 액티브층(620)이 형성될 수 있다.

[117] 이와 같은 본 발명의 일 실시예에 의한 하이브리드-그래핀층을 이용한 소자는, 실리콘 불순물을 고온에서 확산 공정을 통해 도핑하여 전기 소자로 제작하는 종래의 반도체 공정을 대체한다. 그리고 고온 공정 없이 그래핀로 이루어진 전기 소자를 하이브리드-그래핀층안에 내장시킬 수 있으므로, 투명하고 휘어지기 쉬운 디스플레이 분야 등 다양한 분야에 응용될 수 있다. 이러한 투명 폴리머 구조물의 제조방법은 폴리머 MEMS 분야에 또한 적용이 가능하다.

[118] 도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 하이브리드-그래핀층을 이용하는 예시적인 유기 발광 표시 장치를 도시하는 단면도이다. 도 7에서는 본 발명의 전자 디바이스로서 유기 발광 표시 장치(700)를 도시하였다. 도 7을 참조하면, 유기 발광 표시 장치(700)는 애노드(751), 유기 발광층(752) 및 캐소드(753)를 포함하는 유기 발광 소자(750), 보조 전극(740) 및 격벽(760)을 포함한다. 도 7에서는 설명의 편의를 위해 평탄화층(711) 상에 형성된 유기 발광 소자(750), 보조 전극(740) 및 격벽(760)만을 도시하였으며, 유기 발광 표시 장치(700) 구동에 필요한 박막 트랜지스터 등에 대한 도시는 생략하였다. 본 명세서에서 유기 발광 표시 장치(700)는 탑 에미션(top emission) 방식의 유기 발광 표시 장치이다.

[119] 평탄화층(711) 상에 애노드(751), 유기 발광층(752) 및 캐소드(753)를 포함하는 유기 발광 소자(750)가 형성된다. 평탄화층(711) 상에 형성되는 애노드(751)는 반사율이 우수한 도전층인 반사층(755) 및 반사층(755) 상에 형성되고 유기

발광층(752)에 정공(hole)을 공급하기 위해 일함수가 높은 도전성 물질로 이루어진 투명 도전층(754)을 포함한다. 애노드(751) 상에 유기 발광층(752)이 형성된다. 유기 발광층(752) 상에 형성되는 캐소드(753)는 유기 발광층(752)에 전자(electron)을 공급하기 위해 일함수가 낮은 도전성 물질로 이루어진 메탈층(756) 및 메탈층(756) 상에 형성되는 하이브리드-그래핀층(710)을 포함한다.

- [120] 하이브리드-그래핀층(710)을 구성하는 하이브리드-그래핀 복합물은 금속 나노 파티클 또는 탄소 나노 파티클, 혹은 두가지 나노 파티클 모두를 포함하는 하이브리드-그래핀 복합물을 사용할 수 있다. 도 7에서는 2개의 유기 발광 소자(750)가 도시되었으나, 설명의 편의상 도 7에서 우측에 위치한 유기 발광 소자(750)에만 도면 부호를 표시하였다. 하지만 도 7에서와 같이 전극의 패터닝이 필요하지 않은 경우에는 탄소 나노 파티클만을 사용하는 것이 공정의 편의상 더 바람직할 수 있다.
- [121] 평탄화층(711) 상에서 2개의 유기 발광 소자(750) 사이에 보조 전극(740)이 형성된다. 보조 전극(740)은 탑 에미션 방식의 유기 발광 표시 장치에서 발생할 수 있는 전압 강하 현상을 보완하기 위한 전극으로서, 애노드(751)와 동일한 물질로 형성된다. 구체적으로, 보조 전극(740)은 투명 도전층(741) 및 반사층(742)으로 형성된다.
- [122] 평탄화층(711) 상에는 बैं크(720)가 형성된다. बैं크(720)는, 도 7에 도시된 바와 같이, 보조 전극(740)의 일 측과 유기 발광 소자(750)의 애노드(751)의 일 측을 커버하도록 형성된다.
- [123] 보조 전극(740) 상에 격벽(760)이 형성된다. 격벽(760)은 역 테이퍼(taper) 형상으로 형성되어, 격벽(760)을 기준으로 우측에 도시된 유기 발광 소자(750)의 유기 발광층(751)과 좌측에 도시된 유기 발광 소자의 유기 발광층(752)을 단절시킨다. 구체적으로, 유기 발광층(752)을 형성하기 위해 유기 발광 물질을 평탄화층(711) 전면 상에서 증착시키는 방식이 사용되는데, 유기 발광 물질은 스텝 커버리지(step coverage)가 좋지 않으므로 유기 발광 소자(750)의 유기 발광층(752)은 역 테이퍼 형상의 격벽(760)에 의해 단절되고, 격벽(760) 상에 유기 발광층(762)이 형성된다. 또한, 캐소드(753)의 메탈층(756)으로 사용되는 물질인 금속 물질들의 경우 일반적으로 스텝 커버리지가 좋지 않으므로, 캐소드(753)의 메탈층(756) 또한 역 테이퍼 형상의 격벽(760)에 의해 단절된다.
- [124] 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 발광 표시 장치(700)에서 캐소드(753)는 하이브리드-그래핀층(710)을 포함하고, 하이브리드-그래핀층(710)은 용액 공정으로 형성된다. 하이브리드-그래핀층(710)을 형성하는 하이브리드-그래핀 복합물의 점성에 따라 하이브리드-그래핀층(710)의 스텝 커버리지가 결정될 수 있다. 따라서 원하는 하이브리드-그래핀층(710)의 스텝 커버리지를 구현하기 위해서 하이브리드-그래핀 복합물을 제조 시에 추가되는 폴리머, 3차원적 구조의 파티클 향상을 가진 필러 그리고 2차원적 평면구조를 가진 환원 그래핀

플레이트렛의 구성비를 조절하여 점도를 조절할 수 있다. 또한 바인더를 추가로 더 첨가하여 점성을 얻을 수도 있다. 따라서, 도 7에 도시된 바와 같이, 하이브리드-그래핀층(710)은 격벽(760)에 의해 단절되지 않고 격벽(760) 아래에서 격벽(760)과 뱅크(720) 사이에서 노출된 보조 전극(740)과 접할 수 있고, 캐소드(750)의 메탈층(756)과 보조 전극(740) 사이의 전기적 연결을 제공할 수 있다.

- [125] 또한, 유기 발광층(752)을 구성하는 물질들은 수분 및 산소에 매우 취약하므로, 유기 발광층(752)에 대한 외부로부터의 수분 및 산소 침투를 최소화하기 위한 구성이 필요하다. 이에, 박막 봉지(TFE)와 같은 별도의 봉지부가 유기 발광 표시 장치(700)에 사용될 수 있으나, 이와 같은 봉지부를 추가적으로 형성하기 위해서는 별도의 장비들이 필요하여 추가적인 장비 비용이 발생하며, 제조 시간 또한 증가하게 되므로 별도의 봉지부를 사용하는 방식에는 문제점이 있다. 또한, 현재 사용되고 있는 TFE, 유리 봉지, 메탈 봉지 등의 봉지부들은 플렉서블 디바이스에서 요구되는 플렉서빌리티(flexibility)를 충분히 갖추지 못한다. 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 발광 표시 장치(700)에서는 캐소드(753)에 포함되는 하이브리드-그래핀층(710)이 상술한 바와 같은 우수한 기체/수분 배리어 특성을 가지므로, 하이브리드-그래핀층(710)이 봉지부와 같은 기능을 수행할 수 있다. 따라서, 별도의 봉지부가 형성되지 않아도 되므로, 제조 공정 측면에서 유리함이 있다.
- [126] 도 7에서는 캐소드(753)가 메탈층(756) 및 하이브리드-그래핀층(700)을 포함하는 것으로 설명되었으나, 캐소드(753)는 유기 발광층(752)에 전자를 제공하는 메탈층(756)만으로 구성되고, 하이브리드-그래핀층(700)은 캐소드(753)에 포함되지 않는 것으로 정의될 수도 있다.
- [127] 이하에서는, 본 발명의 일 실시예에 따른 하이브리드-그래핀층의 다양한 특징들에 대해 설명한다.
- [128] 본 발명의 다른 특징에 따르면, 분산용액을 준비하는 단계는, 음과처리 및 원심분리로 흑연 옥사이드를 박리하여, 그래핀 옥사이드 플레이트렛을 획득하는 단계, 및 임계 치수를 초과하는 그래파이트 옥사이드를 제거하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [129] 본 발명의 또 다른 특징에 따르면, 원심분리의 회전율을 조정하여, 그래핀 옥사이드 플레이트렛의 횡방향 길이를 제어하는 단계를 포함할 수 있다.
- [130] 본 발명의 또 다른 특징에 따르면, 그래핀 옥사이드 플레이트렛의 횡방향 길이는 1 μ m 이상일 수 있다.
- [131] 본 발명의 또 다른 특징에 따르면, 수용액은 폴리머, 및 폴리머를 액상 상태로 유지할 수 있는 유기 용매를 포함할 수 있다.
- [132] 본 발명의 또 다른 특징에 따르면, 전구체 용액은 금속 나노 파티클을 포함할 수 있다.
- [133] 본 발명의 또 다른 특징에 따르면, 전구체 용액은 탄소 나노 파티클을 포함할 수

있다.

- [134] 본 발명의 또 다른 특징에 따르면, 액적들의 열분해는 박리용 가스를 포함하는 분위기에서 수행될 수 있다.
- [135] 본 발명의 또 다른 특징에 따르면, 액적들의 열분해는 300°C 내지 2000°C의 온도에서 수행될 수 있다.
- [136] 본 발명의 또 다른 특징에 따르면, 액적들의 열분해는 환원 가스를 포함하는 분위기에서 수행되며, 환원 가스는 아르곤(Ar) 및 질소(N₂) 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.
- [137] 본 발명의 또 다른 특징에 따르면, 환원 가스는 수소(H₂)를 더 포함할 수 있다.
- [138] 본 발명의 또 다른 특징에 따르면, 환원 가스에 수소(H₂)는 50% 이하로 포함될 수 있다.
- [139] 본 발명의 또 다른 특징에 따르면, 액적들의 열분해는 환원 가스 및 박리용 가스를 포함하는 분위기에서 수행될 수 있고, 박리용 기체는 일산화탄소(CO₂) 및 메탄(N₂) 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.
- [140] 본 발명의 또 다른 특징에 따르면, 계면활성제는, 비이온성 틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드 또는 그들의 공중합체를 갖는 계면활성제, 테르지톨 군 계면활성제, 알킬 계면활성제, 및 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드 또는 부틸렌 옥사이드를 갖는 계면활성제로 이루어지는 그룹에서 선택될 수 있다.
- [141] 본 발명의 또 다른 특징에 따르면, 수용액은 폴리머를 더 포함하고, 폴리머는 PEDOT 또는 PV-코-에틸렌일 수 있다.
- [142] 본 발명의 다른 특징에 따르면, 3차원적 파티클 형상의 필러는 금속 나노 파티클일 수 있다.
- [143] 본 발명의 또 다른 특징에 따르면, 3차원적 파티클 형상의 필러는 탄소 나노 파티클일 수 있다.
- [144] 이상 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예들을 더욱 상세하게 설명하였으나, 본 발명은 반드시 이러한 실시예로 국한되는 것은 아니고, 본 발명의 기술사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 다양하게 변형 실시될 수 있다. 따라서, 본 발명에 개시된 실시예들은 본 발명의 기술 사상을 한정하기 위한 것이 아니라 설명하기 위한 것이고, 이러한 실시예에 의하여 본 발명의 기술 사상의 범위가 한정되는 것은 아니다. 그러므로, 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 본 발명의 보호 범위는 아래의 청구범위에 의하여 해석되어야 하며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 기술 사상은 본 발명의 권리범위에 포함되는 것으로 해석되어야 할 것이다.

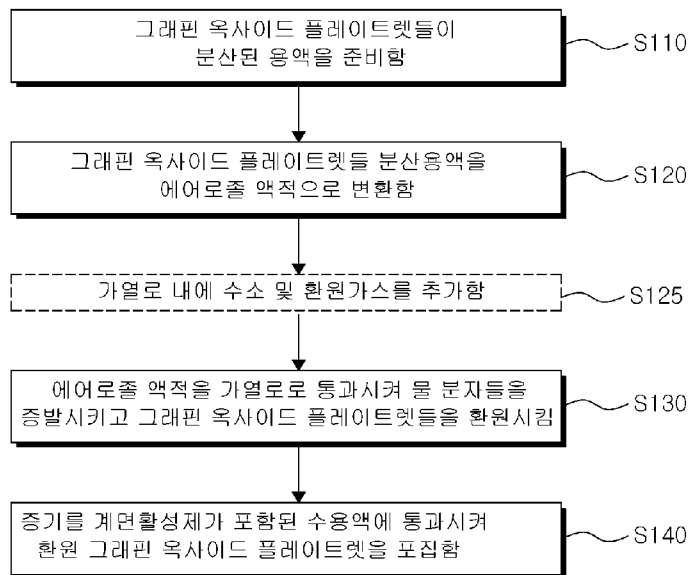
청구범위

- [청구항 1] 그래핀 옥사이드 플레이트렛을 포함하는 분산용액을 준비하는 단계;
상기 분산용액을 포함하는 전구체 용액을 에어로졸화 하여 그래핀 옥사이드 플레이트렛을 포함하는 에어로졸 액적들로 변환하는 단계;
상기 에어로졸 액적들에 열분해를 가하여 그래핀 옥사이드 플레이트렛을 환원하는 단계; 및
상기 환원된 그래핀 옥사이드 플레이트렛을 함유하는 증기를 계면활성제가 포함된 수용액에 통과시켜 환원 그래핀 옥사이드 플레이트렛을 포집하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는, 용액 공정용 그래핀의 제조 방법.
- [청구항 2] 제1 항에 있어서,
상기 분산용액을 준비하는 단계는,
음과처리 및 원심분리로 흑연 옥사이드를 박리하여, 상기 그래핀 옥사이드 플레이트렛을 획득하는 단계; 및
임계 치수를 초과하는 그래파이트 옥사이드를 제거하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는, 용액 공정용 그래핀의 제조 방법.
- [청구항 3] 제2 항에 있어서,
상기 원심분리의 회전율을 조정하여, 상기 그래핀 옥사이드 플레이트렛의 횡방향 길이를 제어하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는, 용액 공정용 그래핀의 제조 방법.
- [청구항 4] 제1 항에 있어서,
상기 그래핀 옥사이드 플레이트렛의 횡방향 길이는 1 μ m 이상인 것을 특징으로 하는, 용액 공정용 그래핀의 제조 방법.
- [청구항 5] 제1 항에 있어서,
상기 수용액은 폴리머, 및 상기 폴리머를 액상 상태로 유지할 수 있는 유기 용매를 포함하는 것을 특징으로 하는, 용액 공정용 그래핀의 제조 방법.
- [청구항 6] 제1 항에 있어서,
상기 전구체 용액은 금속 나노 파티클을 포함하는 것을 특징으로 하는, 용액 공정용 그래핀의 제조 방법.
- [청구항 7] 제1 항에 있어서,
상기 전구체 용액은 탄소 나노 파티클을 포함하는 것을 특징으로 하는, 용액 공정용 그래핀의 제조 방법.
- [청구항 8] 제1 항에 있어서,
상기 액적들의 열분해는 박리용 가스를 포함하는 분위기에서

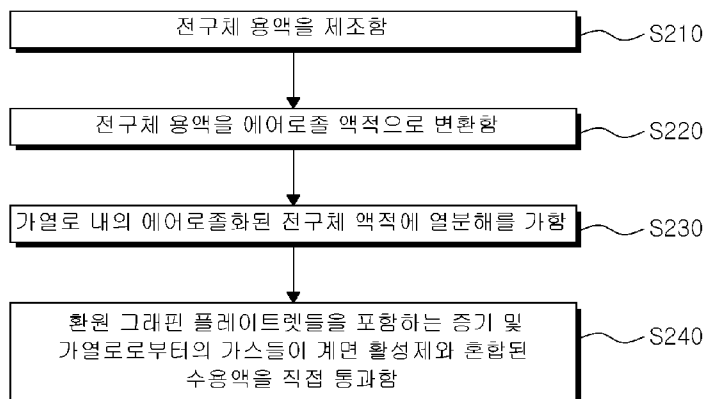
- [청구항 9] 수행되는 것을 특징으로 하는, 용액 공정용 그래핀의 제조 방법.
제1 항에 있어서,
상기 액적들의 열분해는 300°C 내지 2000°C의 온도에서 수행되는 것을 특징으로 하는, 용액 공정용 그래핀의 제조 방법.
- [청구항 10] 제1 항에 있어서,
상기 액적들의 열분해는 환원 가스를 포함하는 분위기에서 수행되며,
상기 환원 가스는 아르곤(Ar) 및 질소(N₂) 중 적어도 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는, 용액 공정용 그래핀의 제조 방법.
- [청구항 11] 제10 항에 있어서,
상기 환원 가스는 수소(H₂)를 더 포함하는 것을 특징으로 하는, 용액 공정용 그래핀의 제조 방법.
- [청구항 12] 제11 항에 있어서,
상기 환원 가스에 상기 수소(H₂)는 50% 이하로 포함되는 것을 특징으로 하는, 용액 공정용 그래핀의 제조 방법.
- [청구항 13] 제10 항에 있어서,
상기 액적들의 열분해는 상기 환원 가스 및 박리용 가스를 포함하는 분위기에서 수행되며,
상기 박리용 기체는 일산화탄소(CO) 및 메탄(N₂) 중 적어도 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는, 용액 공정용 그래핀의 제조 방법.
- [청구항 14] 제1 항에 있어서,
상기 계면활성제는, 비이온성 킬렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드 또는 그들의 공중합체를 갖는 계면활성제, 테르지톨 군 계면활성제, 알킬 계면활성제, 및 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드 또는 부틸렌 옥사이드를 갖는 계면활성제로 이루어지는 그룹에서 선택되는 것을 특징으로 하는, 용액 공정용 그래핀의 제조 방법.
- [청구항 15] 제1 항에 있어서,
상기 수용액은 폴리머를 더 포함하고, 상기 폴리머는 PEDOT 또는 PV-코-에틸렌인 것을 특징으로 하는, 용액 공정용 그래핀의 제조 방법.
- [청구항 16] 폴리머;
2차원적 평면 형상의 환원 그래핀 옥사이드 플레이트렛; 및
3차원적 파티클 형상의 필러를 포함하며,
상기 2차원적 평면 형상의 필러는, 에어로졸화된 그래핀 옥사이드 플레이트렛-함유 액적들에 열분해를 가하여 형성된 것을 특징으로 하는, 용액형의 하이브리드-그래핀 복합물.

- [청구항 17] 제16 항에 있어서,
상기 3차원적 파티클 형상의 필러는 금속 나노 파티클인 것을
특징으로 하는, 용액형의 하이브리드-그래핀 복합물.
- [청구항 18] 제16 항에 있어서,
상기 3차원적 파티클 형상의 필러는 탄소 나노 파티클인 것을
특징으로 하는, 용액형의 하이브리드-그래핀 복합물.

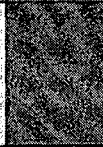
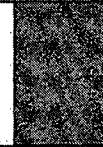
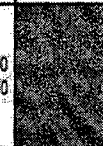
[Fig. 1]

100

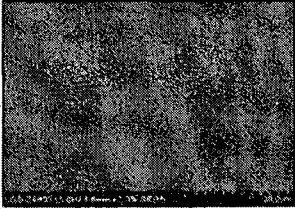
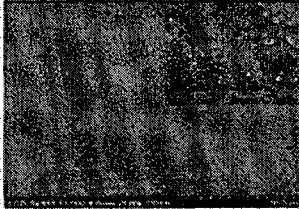
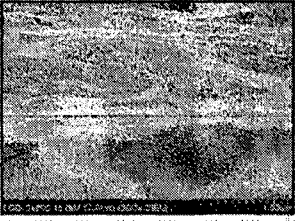
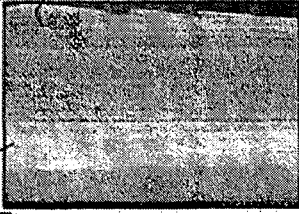
[Fig. 2]

200

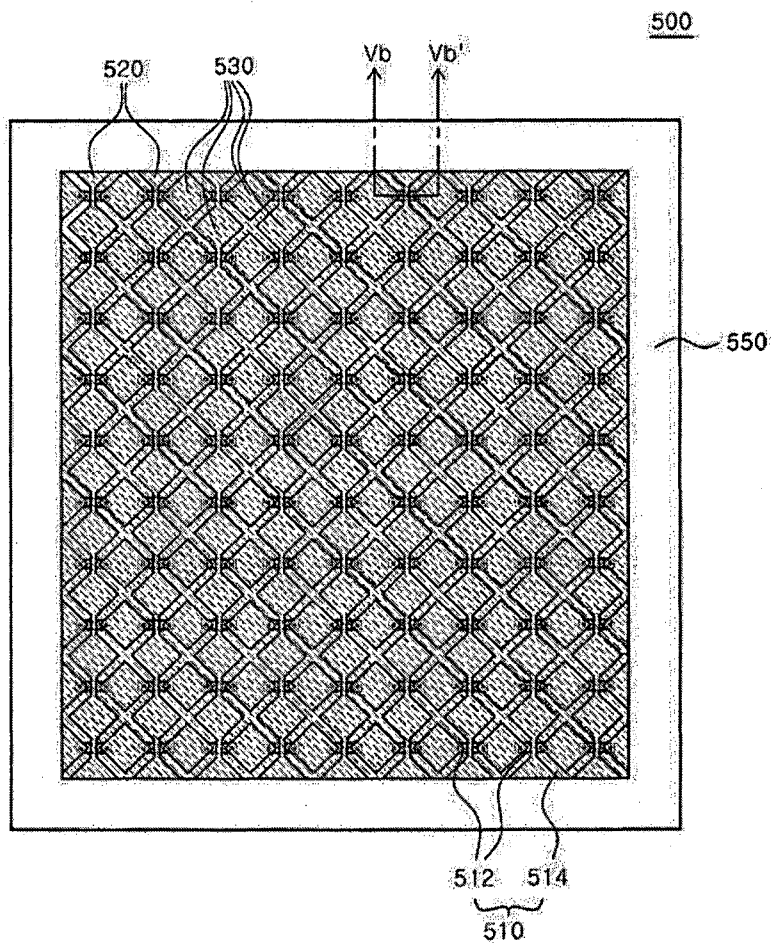
[Fig. 3]

환원온도		150°C		300°C		500°C	
Sample No.	Nano Particles	SEM	면저항	SEM	면저항	SEM	면저항
1	(Ref.)		측정 불가		60 K Ω /□		700 Ω /□
2	CNP		측정 불가		100 K Ω /□		15 Ω /□
3	Cu		3 M Ω /□		2.4 K Ω /□		600 Ω /□
4	Pt		30 M Ω /□		20 K Ω /□		1.5 K Ω /□
5	Ag		20 M Ω /□		40 K Ω /□		1 K Ω /□

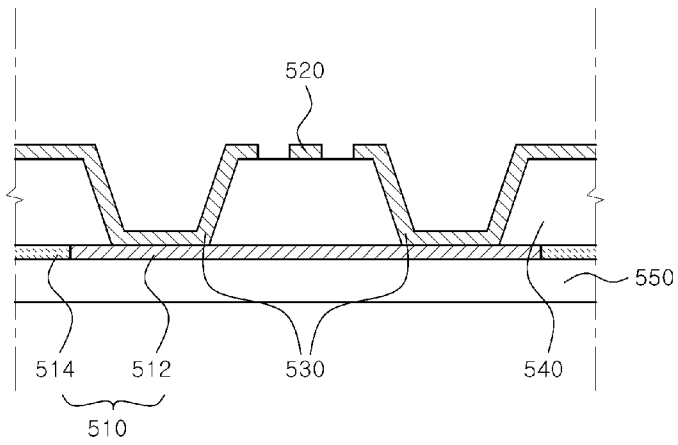
[Fig. 4]

	환원그래핀	CNP-환원그래핀
평면		판상 구조 카본나노 원재료 입자 
단면	 Alumina 기판	수평배향  Alumina 기판
두께	1.6 μm	1.8 μm
저항	700 $\Omega/\square$	15 $\Omega/\square$

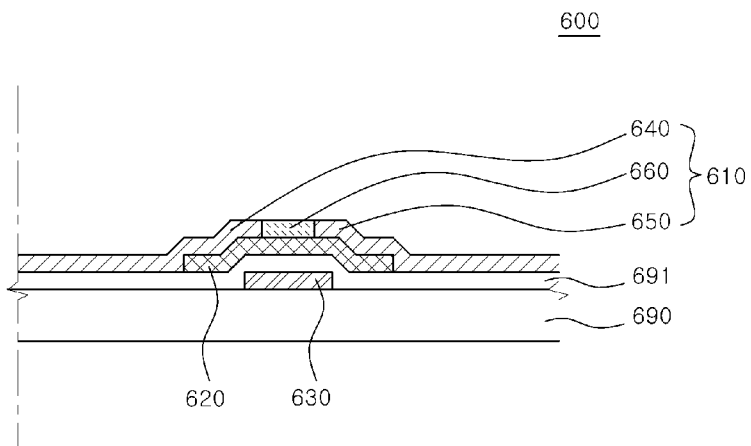
[Fig. 5a]



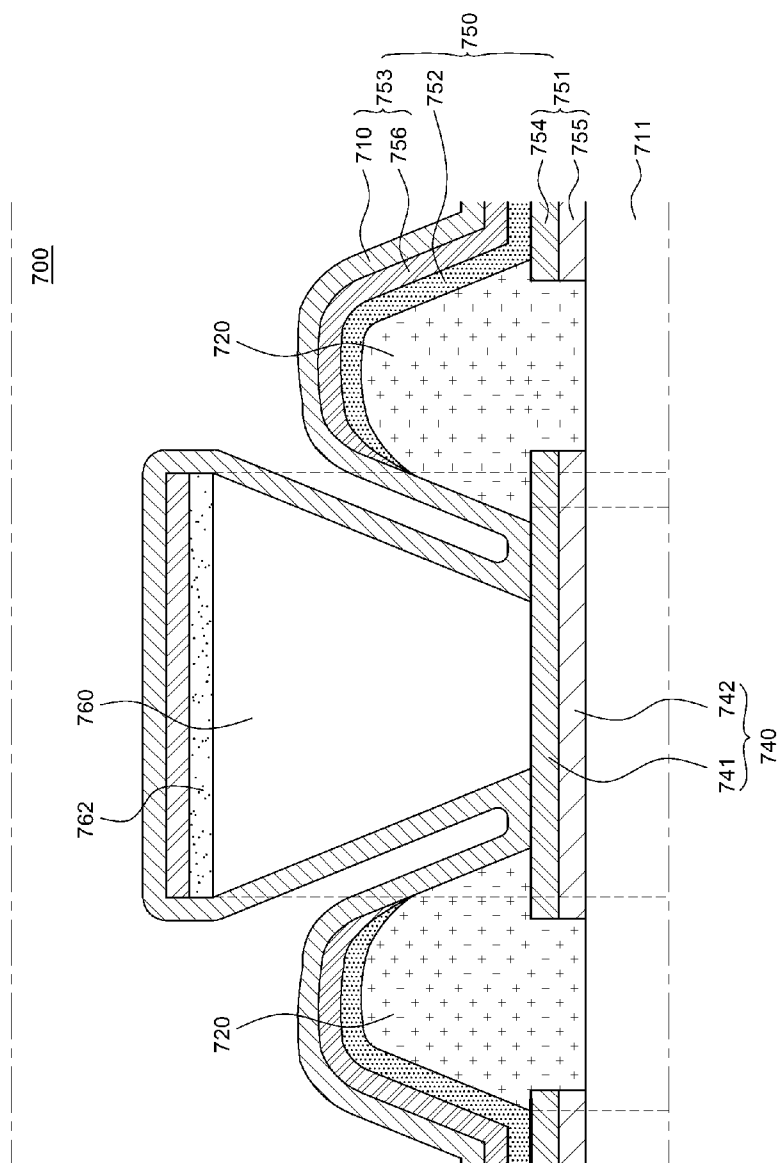
[Fig. 5b]



[Fig. 6]



[Fig. 7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2014/013088**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****C01B 31/02(2006.01)i, B01J 19/10(2006.01)i***

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C01B 31/02; B82B 1/00; B01J 13/00; H01B 1/22; B82B 3/00; C01B 31/04; C08J 5/18; H01M 4/92; B01J 19/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: graphene oxide, platelet, aerosolization, surfactant, polymer, filler

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 2010-0144904 A1 (WANG, Jian et al.) 10 June 2010 See claims 9-10 and 13-14; paragraphs [0026]-[0029].	16-18
A		1-15
Y	KR 10-2011-0073296 A (RESEARCH & BUSINESS FOUNDATION SUNGKYUNKWAN UNIVERSITY) 29 June 2011 See claims 1, 3 and 5; paragraphs [0019]-[0021].	16-18
A	KR 10-2012-0121716 A (KOREA INSTITUTE OF GEOSCIENCE AND MINERAL RESOURCES(KIGAM)) 06 November 2012 See claims 1-9; paragraphs [0027]-[0039].	1-18
A	WO 2012-172338 A1 (UNIVERSITY OF DURHAM) 20 December 2012 See claims 1-4, 7, 9; pages 13-14.	1-18
A	KR 10-2013-0079144 A (CHEIL INDUSTRIES INC.) 10 July 2013 See claims 1-13; paragraphs [0027]-[0053].	1-18



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 APRIL 2015 (13.04.2015)

Date of mailing of the international search report

14 APRIL 2015 (14.04.2015)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2014/013088

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
US 2010-0144904 A1	10/06/2010	EP 2370354 A1 JP 2012-510950 A US 8871821 B2 WO 2010-065121 A1	05/10/2011 17/05/2012 28/10/2014 10/06/2010
KR 10-2011-0073296 A	29/06/2011	KR 10-1219613 B1	09/01/2013
KR 10-2012-0121716 A	06/11/2012	KR 10-1349912 B1	13/01/2014
WO 2012-172338 A1	20/12/2012	EP 2720978 A1 JP 2014-516911 A KR 10-2014-0045410 A US 2014-0140917 A1	23/04/2014 17/07/2014 16/04/2014 22/05/2014
KR 10-2013-0079144 A	10/07/2013	WO 2013-100382 A1	04/07/2013

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C01B 31/02(2006.01)i, B01J 19/10(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C01B 31/02; B82B 1/00; B01J 13/00; H01B 1/22; B82B 3/00; C01B 31/04; C08J 5/18; H01M 4/92; B01J 19/10

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 그래핀 옥사이드, 플레이트렛, 에어로졸화, 계면활성제, 폴리머, 필터

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	US 2010-0144904 A1 (WANG, JIAN 외 1명) 2010.06.10 청구항 9-10 및 13-14; 단락 [0026]-[0029] 참조.	16-18
A		1-15
Y	KR 10-2011-0073296 A (성균관대학교산학협력단) 2011.06.29 청구항 1, 3 및 5; 단락 [0019]-[0021] 참조.	16-18
A	KR 10-2012-0121716 A (한국지질자원연구원) 2012.11.06 청구항 1-9; 단락 [0027]-[0039] 참조.	1-18
A	WO 2012-172338 A1 (UNIVERSITY OF DURHAM) 2012.12.20 청구항 1-4, 7, 9; 페이지 13-14 참조.	1-18
A	KR 10-2013-0079144 A (제일모직주식회사) 2013.07.10 청구항 1-13; 단락 [0027]-[0053] 참조.	1-18

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2015년 04월 13일 (13.04.2015)

국제조사보고서 발송일

2015년 04월 14일 (14.04.2015)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



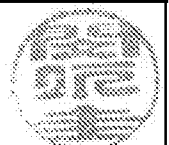
대한민국 특허청
(302-701) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 ++82 42 472 7140

심사관

민인규

전화번호 +82-42-481-3326



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
US 2010-0144904 A1	2010/06/10	EP 2370354 A1 JP 2012-510950 A US 8871821 B2 WO 2010-065121 A1	2011/10/05 2012/05/17 2014/10/28 2010/06/10
KR 10-2011-0073296 A	2011/06/29	KR 10-1219613 B1	2013/01/09
KR 10-2012-0121716 A	2012/11/06	KR 10-1349912 B1	2014/01/13
WO 2012-172338 A1	2012/12/20	EP 2720978 A1 JP 2014-516911 A KR 10-2014-0045410 A US 2014-0140917 A1	2014/04/23 2014/07/17 2014/04/16 2014/05/22
KR 10-2013-0079144 A	2013/07/10	WO 2013-100382 A1	2013/07/04