

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2015년 7월 9일 (09.07.2015)



(10) 국제공개번호
WO 2015/102402 A1

- (51) 국제특허분류:
H01B 5/14 (2006.01) H01B 13/00 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2014/013089
- (22) 국제출원일: 2014년 12월 30일 (30.12.2014)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2013-0167930 2013년 12월 30일 (30.12.2013) KR
- (71) 출원인: 엘지디스플레이 주식회사 (LG DISPLAY CO.,LTD.) [KR/KR]; 150-721 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 남보애 (NAM, Bo Ae); 413-779 경기도 파주시 월롱면 엘지로 245 105 동 219 호 (정다운 마을), Gyeonggi-do (KR). 채기성 (CHAE, Gee Sung); 406-841 인천시 연수구 해송로 143 108-1101, Incheon (KR). 심동훈 (SHIM, Dong Hoon); 612-768 부산시 해운대구 대천로 103 번길 61 101 동 1401 호, Busan (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 인벤투스 지적재산권그룹, Seoul (KR).

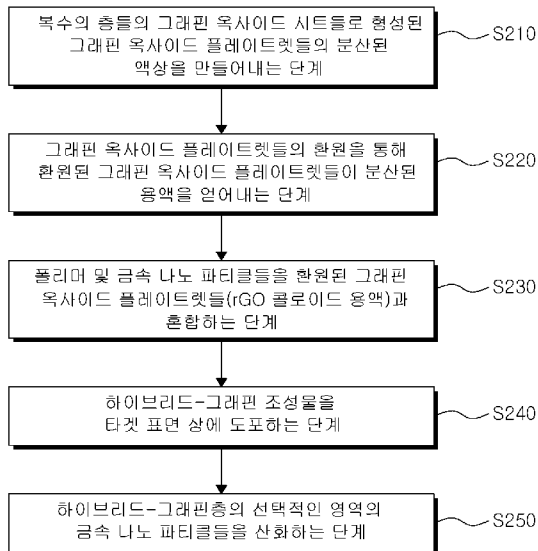
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, 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, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RU, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,

[다음 쪽 계속]

(54) Title: FLEXIBLE ELECTRONIC DEVICE HAVING MULTI-FUNCTIONAL BARRIER LAYER

(54) 발명의 명칭: 멀티-기능 배리어층을 갖는 플렉서블 전자 디바이스



(57) Abstract: A hybrid-graphene layer consists of: a polymer; a plurality of reduced graphene platelets dispersed in the polymer; and a plurality of metal nanoparticles for mutually connecting the plurality of reduced graphene platelets. The hybrid-graphene layer has a first region and a second region each having different surface resistance values. A plurality of reduced graphene platelets which are positioned at the first region are mutually connected through a plurality of metal nanoparticles which are not oxidized. A plurality of reduced graphene platelets which are positioned at the second region are mutually connected through a plurality of metal nanoparticles which are oxidized.

(57) 요약서: 하이브리드-그래핀층은 폴리머, 상기 폴리머에 분산된 복수의 환원된 그래핀 플레이트렛들, 그리고 상기 폴리머의 상기 복수의 환원된 그래핀 플레이트렛들을 상호 연결시키는 복수의 금속 나노 파티클들로 구성된다. 상기 하이브리드-그래핀층은 각각 상이한 면저항값을 가지는 제 1 영역과 제 2 영역을 가진다. 제 1 영역에 위치한 복수의 환원된 그래핀 플레이트렛들은 산화되지 않은 상태의 복수의 금속 나노 파티클들을 통해 상호 연결된다. 제 1 영역보다 더 높은 면저항값을 가지는 제 2 영역에 위치한 복수의 환원된 그래핀 플레이트렛들은 산화된 상태의 금속 나노 파티클들을 통해 상호 연결된다.

- S210 ... Step for producing dispersed liquid of graphene oxide platelets formed of plurality of layers of graphene oxide sheets
- S220 ... Step for obtaining solution in which graphene oxide platelets reduced through reduction of graphene oxide platelets are dispersed
- S230 ... Step for mixing polymer and metal nanoparticles with reduced graphene oxide platelets (rGO colloidal solution)
- S240 ... Step for coating hybrid-graphene composition on target surface
- S250 ... Step for oxidizing metal nanoparticles of selective region of hybrid-graphene layer



TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, **공개:**

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).

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

명세서

발명의 명칭: 멀티-기능 배리어층을 갖는 플렉서블 전자 디바이스 기술분야

- [1] 본 발명은 멀티-기능(multi-functional) 배리어층을 갖는 전자 디바이스에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 전자 디바이스들의 전극으로도 기능하는 배리어층을 포함하는 전자 디바이스에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 현재, 가장 인기있는 연구 주제 중 하나는 투명 및 플렉서블 전자 디바이스들의 제조이다. 그러나, 투명 및 플렉서블 전자 디바이스들을 구현하기 위해서는 아직 많은 과제들이 존재한다. 첫 번째로, 현재 투명 전극으로 가장 널리 사용되는 물질인 인듐 주석 옥사이드(ITO)로는 플렉서블 전자 디바이스의 반복적인 벤딩(bending)으로 인한 기계적인 스트레스를 견딜 수 있는 투명 전극을 구현하는 것에 있어 많은 제약이 있다. 일반적으로 ITO와 같은 투명 도전성 옥사이드들은 전자 디바이스가 요구하는 낮은 저항값을 보장하기 위해 소정의 두께 이상으로 형성되어야 한다. 이와 같은 경우, 비록 투명 전극으로서 충분한 투명도를 제공할 수는 있지만 투명 도전성 옥사이드의 취성(brittle)과 형성된 전극의 두께에 의해 휘어짐이 발생할 시에는 투명 전극이 더 깨지기 쉬워지는 단점이 있다. 구부러짐에 따라 상대적으로 크게 증가되는 전기적 저항값 또한 투명 도전성 옥사이드로 형성된 투명 전극을 플렉서블 전자 디바이스에 적용하기 힘들게 하는 요소 중 하나이다. 이 외에도, 계속해서 인상되는 인듐의 가격, 추가되는 투명 전극을 형성하기까지의 추가 공정단계 및 시간으로 인해 기존 투명 전극들을 채용하는 전자 디바이스들의 총 제조 비용이 증가하게 된다. 따라서, 투명 및 플렉서블 전자 디바이스들이 요구하는 광학, 전기적 그리고 기계적 요구치를 만족하는 투명전극을 만들 수 있는 새로운 물질이 필요하다.
- [3] 두 번째로, 플렉서블 전자 디바이스들에서 디바이스 내부로의 기체(예를 들어, 산소) 및 수분의 침투를 방지하기에 많은 어려움이 있다. 한 예로, 플렉서블 디스플레이에 사용되는 유기 발광 다이오드(OLED)의 유기 발광층은 산소 또는 수분 입자들과 접촉하는 순간 바로 발광기능을 상실할 정도로 수분 및 산소에 취약하기 때문에 유기 발광층을 보호하기 위한 봉지부(Encapsulation)를 필요로 한다. 보편적으로 유리 또는 금속으로 형성된 봉지부를 사용하여 산소/수분 입자의 침투를 막는 보호막을 사용하여 왔지만, 이와 같은 봉지부는 대부분 충분한 연성을 제공하지 않기 때문에, 플렉서블 전자 디바이스들이 구부러지거나 스트레칭되는 경우 보호막이 깨어지거나, 갈라지거나(crack), 핀홀(pin-hole)의 생성과 같은 여러 가지 결함들이 생길 수 있다. 반면에, 유기물 기판 및 플라스틱 기판으로 형성된 봉지부는 플렉서블 전자 디바이스들이 요구하는 충분한 연성을 제공하지만 유리/금속으로 형성된 봉지부에 비해

상대적으로 현저히 낮은 투습방지 성능을 가지고 있기 때문에 보호가 필요한 부분의 모든 면을 둘러서 다수의 층으로 형성하거나 혹은 높은 두께를 가지는 소수의 층으로 형성해야 한다. 다시 말해서 충분한 기체/수분 입자 투습 방지율을 얻기 위한 봉지막의 두께 증가 또는 더 추가되는 층의 개수는 결국 전자 디바이스 자체의 두께 증가 및 투명도 감소로 이어질 수 있다.

[4] [관련기술문헌]

[5] 1. 그래핀막의 제조방법, 이를 이용한 터치소자의 제조방법 (특허출원번호 제 10- 2011-0120656 호)

발명의 상세한 설명

과제 해결 수단

[6] 더 얇고 가벼운 전자 디바이스를 구현하기 위한 많은 연구가 진행되고 있지만 기존의 구성물을 사용해서 지속적인 전자 디바이스의 소형화를 이루는 것에는 머지않아 근본적인 한계에 도달할 것이다. 본 발명의 발명자들은 투명 및 플렉서블 전자 디바이스에서 필요로 하는 어떤 특정 성능을 개선하기 위해 기존의 구성요소들의 크기 또는 개수를 단순히 증가시키는 것은 곧 다른 특정 성능의 저하로 이어질 뿐만 아니라, 전자 디바이스 소형화를 더욱 힘들게 한다는 것을 인지하였다.

[7] 또한, 하나의 구성물이 투습 방지 배리어 성능뿐만 아니라 필요에 따라서는 전극 성능도 구현 가능한 멀티-기능 배리어층이 있다면, 미래의 투명 및 플렉서블 전자 디바이스들의 구현에 필요로 하는 기능들을 충족하며 불필요한 구성요소의 제거 및 사이즈 감소로 인하여 전자 디바이스들의 소형화 한계까지도 해결할 수 있다는 것을 인지하였다. 이와 같은 이상적인 멀티-기능 배리어층이 실질적으로 상용화되려면 기존의 다른 방법이나 물질보다 상대적으로 유리한 생산 가격 및 공정 시간까지도 고려되어야 한다. 특히, 투명 플렉서블 디스플레이 디바이스에 적용되려면 높은 기계적 강도, 광학적 투명도, 전기적 특성, 열전도 특성 및 투습 방지 특성뿐만 아니라 해당 디바이스의 다른 구성물질과의 화학적 안정성까지도 제공하여야 한다.

[8] 따라서, 상술한 투명 및 플렉서블 전자 디바이스들을 구현함에 있어서 존재하는 문제점들을 극복할 수 있는 새로운 물질과 그 물질을 생성하는 방법을 개발하는 것에 대한 당업계의 요구가 존재한다. 더 상세하게는, 특정 성능 저하와 불필요한 두께 증가 없이 투명 플렉서블 전자 디바이스들이 필요로 하는 기체/수분 배리어층뿐만 아니라 필요에 따라서 투명 플렉서블 전극으로서의 기능까지도 제공 가능한 새로운 물질과 그 물질을 생성하는 방법 및 적용하는 방법을 개발하는 것에 대한 당업계의 요구가 존재한다.

[9] 본 발명의 과제들은 이상에서 언급한 과제들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

- [10] 따라서, 본 명세서에서는 환원된 그래핀 플레이트렛들(reduced graphene platelets), 금속 나노 파티클들 및 폴리머로 구성된 신규한 조성물을 제공한다. 본 명세서에서는 이러한 신규 조성물의 제조방법 및 그 조성물을 독특한 특성을 이용하는 신규한 디바이스들을 더 제공한다.
- [11] 하이브리드-그래핀층은 폴리머, 상기 폴리머에 분산된 복수의 환원된 그래핀 플레이트렛들, 그리고 상기 폴리머의 상기 복수의 환원된 그래핀 플레이트렛들을 상호 연결시키는 복수의 금속 나노 파티클들로 구성된다. 상기 하이브리드-그래핀층은 각각 상이한 면저항값을 가지는 제1 영역과 제2영역을 가진다. 제1 영역에 위치한 복수의 환원된 그래핀 플레이트렛들은 산화되지 않은 상태의 복수의 금속 나노 파티클들을 통해 상호 연결되어 있다. 제1 영역보다 더 높은 면저항값을 가지는 제2영역에 위치한 복수의 환원된 그래핀 플레이트렛들은 산화된 상태의 금속 나노 파티클들을 통해 상호 연결되어 있다.
- [12] 하이브리드-그래핀층의 일 실시예에서는, 금속 나노 파티클들의 산화 여부의 따라서 제1 영역은 $1\text{k}\Omega/\text{square}$ 또는 그 이상의 면저항값을 갖지고, 제2 영역은 $10\text{k}\Omega/\text{square}$ 또는 그 이상의 면저항값을 갖게 된다. 또 하이브리드-그래핀층의 일 실시예에서는, 제1 영역과 제2 영역이 최소한 $100\Omega/\text{square}$ 이상의 면저항 차이를 가진다.
- [13] 일 실시예에서, 하이브리드-그래핀층은 복수의 환원된 그래핀 플레이트렛들과 금속 나노 파티클로 구성된 필러가 기판 상에 도포되거나 또는 폴리머 매트릭스 안에 분산되어 하이브리드-그래핀층을 구현한다.
- [14] 일 실시예에서, 금속 나노 파티클은 환원된 그래핀 플레이트렛과 함께 에어로졸 액적 상태로 가열로를 통과하여 최소한 하나 이상의 환원된 그래핀 플레이트렛의 표면에 붙어있을 수 있다.
- [15] 본 명세서에서는, 기판, 기판 상에 형성된 유기 발광 소자, 상기 유기 발광 소자와 전기적으로 연결된 도전층 및 상기 유기 발광 소자의 기체/수분의 침투를 억제하는 배리어층을 포함하는 전자 장치를 제공한다. 이러한 전자 장치에서 도전층과 배리어층은 2차원적 평면형상을 가진 탄소기반의 제1 필러와 3차원적 형상을 가지는 금속기반의 제2 필러를 포함하는 막(layer)으로 형성되어 있다. 이 멀티기능 막의 제1영역에 위치한 제2필러는 산화되지 않았지만, 멀티기능 막의 제2영역의 제2필러는 산화가 되어있다.
- [16] 본 명세서에서는 복수의 환원된 그래핀 플레이트렛들(graphene platelets), 복수의 금속 나노 파티클들 및 폴리머로 구성된 여러 가지 용액 공정으로 원하는 표면에 막을 형성할 수 있는 신규한 용액형 하이브리드-그래핀 조성물을 제공한다
- [17] 일 실시예에서, 용액형 하이브리드-그래핀 조성물은 복수의 환원된 그래핀 플레이트렛 및 복수의 산화가능한 금속 나노 파티클의 분산을 용이하게 하는 계면 활성재를 더 포함한다.
- [18] 본 명세서에서는 이러한 신규 조성물을 이용하는 신규한 디바이스를 제조하는

방법을 더 제공한다.

- [19] 일 실시예로, 신규 조성물을 이용하는 신규한 디바이스를 제조하는 방법은 2차원적 평면 형상을 가지는 탄소기반의 필러 및 3차원적 파티클 형상의 금속 기반 필러가 폴리머 매트릭스 안에 분산되어 연결된 하이브리드-그래핀층을 타겟 표면 상에 형성한다. 그리고 하이브리드-그래핀층 상에 제1 영역을 보호하고, 상기 하이브리드-그래핀층의 제2 영역을 노출시키는 보호막(resist)을 형성한다. 그 후, 상기 하이브리드-그래핀층의 상기 제2 영역에 위치한 3차원적 파티클 형상의 필러를 산화시킨다. 그리고, 제1 영역을 상의 보호하는 노출시키기 위해 상기 보호막을 제거하여 배리어 성능과 전극으로 사용할 수 있는 하이브리드-그래핀층을 형성한다.

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

도면의 간단한 설명

- [21] 도 1a는 본 발명의 일 실시예에 따른 선택적으로 상이한 면저항 값을 갖도록 형성된 영역들을 포함하는 하이브리드-그래핀(hybrid-graphene)층을 설명하기 위한 평면도이다.
- [22] 도 1b(a) 및 도 1b(b)는 산화되지 않은 금속 나노 파티클과 그래핀 플레이트렛들로 형성되어 상대적으로 낮은 면저항 값을 가지는 영역(도전 영역) 및 산화된 금속 나노 파티클과 그래핀 플레이트렛들로 형성되어 상대적으로 높은 면저항 값을 가지는 영역(비도전 영역)을 포함하는 하이브리드-그래핀층을 설명하기 위한 확대 단면도이다.
- [23] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 하이브리드-그래핀층을 형성하는 예시적인 방법을 설명하기 위한 순서도이다.
- [24] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 하이브리드-그래핀층을 형성하는 예시적인 방법을 설명하기 위한 순서도이다.
- [25] 도 4a는 본 발명의 일 실시예에 따른 하이브리드-그래핀층을 이용하는 예시적인 터치 스크린 패널을 도시하는 평면도이다.
- [26] 도 4b는 도 4a의 IVb-IVb'를 따른 단면도이다.
- [27] 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 하이브리드-그래핀층을 이용하는 예시적인 박막 트랜지스터를 도시하는 단면도이다.
- [28] 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 하이브리드-그래핀층을 이용하는 예시적인 유기 발광 표시 장치를 도시하는 단면도이다.

발명의 실시를 위한 형태

- [29] 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.

- [30] 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.
- [31] 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.
- [32] 명세서 전체에 걸쳐 동일 참조 부호는 동일 구성 요소를 지칭한다.
- [33] 도면에서 나타난 각 구성의 크기 및 두께는 설명의 편의를 위해 도시된 것이며, 본 발명이 도시된 구성의 크기 및 두께에 반드시 한정되는 것은 아니다.
- [34] 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.
- [35] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 다양한 실시예들을 상세히 설명한다.
- [36] 도 1a는 본 발명의 일 실시예에 따른 적어도 하나의 도전 영역 및 적어도 하나의 비도전 영역을 갖는 하이브리드-그래핀층을 설명하기 위한 평면도이다. 하이브리드-그래핀층(100)은 폴리머 매트릭스에 분산된 환원된 그래핀 옥사이드(Reduced Graphene Oxide; rGO) 플레이트렛 및 금속 나노 파티클들로 이루어진 하이브리드-그래핀 조성물(10)으로 형성되었다. 도 1a에서 도시된 것과 같이 하이브리드-그래핀층(100)은 도전 영역인 하나 이상의 제1 영역(110)과 비도전 영역인 하나 이상의 제2 영역(120)으로 구성될 수도 있다. 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. 상술한 것과 같이 하이브리드-그래핀층(100)이 특정 부분이 그 외의 부분과 상이한 면저항 값을 갖게 되는 것은 하이브리드-그래핀층(100) 특정 부위에 위치한 하이브리드-그래핀 조성물(10) 내의 금속 나노 파티클들의 산화 상태에 따라서 결정된다.
- [37] 그래핀은 육방 격자에서 서로 연결된 탄소 원자들로 이루어진 원자 하나의 두께를 갖는 탄소의 동소체이다. 그래핀 벌집 격자는 σ 결합으로 서로 연결된 탄소 원자들의 2개의 동등한 서브-격자들로 구성된다. 공유 결합으로 알려진 이러한 연결들은 극히 강하고, 탄소 원자들은 오직 0.142nm 만큼 이격된다. 흑연은 여러 개의 그래핀 시트들이 0.335nm의 평면 사이 간격으로 적층 형태로 반데르발스 결합(van der Waals bonding)에 의해 결합된 구조로 생각할 수 있다. 그래핀은 독특한 2차원 결정 구조 및 강력한 sp^2 탄소 결합 네트워크와 같은

구조적인 특징으로 인해서 기존 금속과 비교하여 다양한 다음과 같은 다양한 장점이 존재한다. 그래핀은 실리콘에 비해서 100배에 가까운 전하 이동도를 가지며, 구리의 100배에 가까운 전류밀도를 가지며, 열 전도도가 높고, 발열량이 낮다. 또한, 내화학적 성 있으며, 기계적 강도가 높다. 그리고 유연성 및 신축성이 있으며, 간단하게 패터닝이 가능하다. 이러한 특징이 있어서, 유연한 폴리머 구조물과 혼합되어 투명 및 플렉서블 전자 디바이스들에 적합한 기계적 특성, 전기적 특성, 및 광학 특성의 우수한 조합을 제공한다.

[38] 폴리머 매트릭스(16)에서 안정적이고 고르게 분산된 환원된 그래핀 옥사이드 플레이트렛(12) 및 금속 나노 파티클(16)은 기존의 보다 복잡한 방법에 의해 얻어진 그래핀 혹은 그래핀 복합체 보다 확연히 개선된 전기적 특성, 기계적 특성 및 기체/수분 배리어 특성을 가진 멀티-기능 하이브리드-그래핀층(100)을 제조하는데 사용될 수 있다. 또한 본 명세서의 하이브리드-그래핀 조성물(10)은 액상 형태로 준비될 수 있어서 스핀 코팅, 슬롯(slot) 코팅, 스프레이 코팅, 스크린 프린팅, 딥(dip) 코팅 방법 등 다양한 용액 공정 방식(solution processable methods)을 사용해서 원하는 표면에 도포하여 하이브리드-그래핀층(100)을 형성하는 것이 가능하다.

[39] 또한, 그래핀은 특정 표면을 패시베이션하는 것에 대한 뛰어난 능력을 나타내므로, 그래핀은 이상적인 기체/수분 배리어층으로 제조될 수 있다. 상술한 바와 같은 그래핀의 특성들은 그래핀을 투명 및 플렉서블 디바이스들에서의 다양한 어플리케이션들에 대해 매우 유용한 물질로 만든다. 하이브리드-그래핀 조성물(10)은 우수한 광학 특성, 기체/수분 배리어 특성뿐만 아니라 투명 및 플렉서블 디바이스들을 위한 전기적 도전성을 제공할 수 있다.

[40] 본 명세서에서, 용어 "그래핀"은 그래핀 옥사이드(Graphene Oxide), 환원된 그래핀 옥사이드(Reduced Graphene Oxide)뿐만 아니라 원시 그래핀(pristine graphene)을 통합적으로 지칭하였다. 비록 이론적으로 그래핀은 하나의 층으로 이루어져있으나, 본 명세서에서 실시예에 사용되는 그래핀은 하나의 층으로 구성된 그래핀 시트(sheet)뿐만 아니라 복수의 층(예를 들면, 2 내지 20층)으로 구성될 수도 있다. 이와 같은 이유로 본 명세서에서는 "플레이트렛(platelet)"라는 표현을 사용하여 본 명세서에서 실시예의 그래핀 옥사이드 플레이트렛 또는 환원된 그래핀 옥사이드 플레이트렛이 단일층 구조뿐만 아니라 다수의 층이 적층(stack)되어있는 구조까지도 포함하는 것을 강조하였다. 따라서, 도 1에서 환원된 그래핀 옥사이드 플레이트렛(12) 각각이 단일층 구조인 것처럼 도시되어 있지만, 본 명세서에서 하이브리드-그래핀 조성물(10) 내의 환원된 그래핀 옥사이드 플레이트렛들(12) 중 일부는 단일층 구조의 환원된 그래핀 옥사이드 시트의 구조를 가질수도 있고, 일부는 환원된 그래핀 옥사이드 시트들이 겹쳐진 스택(stack)구조를 가질 수도 있다. 나아가, 환원된 그래핀 옥사이드 플레이트렛(12)이 다중 시트들의 스택으로 형성되는 경우, 일부 환원된 그래핀 옥사이드 플레이트렛(12)은 그에 포함된 환원된 그래핀 옥사이드 시트들 사이에

완전히 환원되지 않은 그래핀 옥사이드 시트를 일부 포함할 수도 있다. 다시 말하자면, 환원된 그래핀 옥사이드 플레이트렛(12)에 포함된 그래핀 시트들이 반드시 모두 환원된 그래핀 옥사이드 시트인 것은 아니다. 다만, 최소한 환원된 그래핀 옥사이드 플레이트렛(12)의 외곽에 위치한 시트들은 환원된 그래핀 옥사이드 시트들인 것이 바람직하다. 환원된 그래핀 옥사이드 플레이트렛(12)이 다층 시트들의 스택으로 형성되는 경우, 환원된 그래핀 옥사이드 플레이트렛(12)의 두께는 단일층 환원된 그래핀 옥사이드 시트의 두께(즉, 0.34nm)보다 클 수도 있다.

[41] 본 명세서에서 설명하는 하이브리드-그래핀 조성물과 하이브리드-그래핀층의 각각에 포함되는 환원된 그래핀 옥사이드 플레이트렛들의 최소한 25%이상, 더 바람직 하게는 최소한 50%이상이 최소 2층 이상의 환원된 그래핀 옥사이드 시트로 구성된 환원된 그래핀 옥사이드 플레이트렛인 것이 바람직하다.

[42] 도 1b(a) 및 도 1b(b)는 본 발명의 일 실시예에 따른 적어도 하나의 도전 영역 및 적어도 하나의 비도전 영역을 갖는 하이브리드-그래핀층을 설명하기 위한 확대 단면도이다. 도 1b(a)를 참조하면 하이브리드-그래핀층(100)의 제1 영역(110)에서는 환원된 그래핀 옥사이드 플레이트렛들(12)과 산화되지 않은 금속 나노 파티클들(14)이 폴리머 매트릭스(16)에 분산되어 형성되어있다. 반면 하이브리드-그래핀층(100)의 제2 영역(120)에서는 도 1b(b)에 도시된 것과 같이 환원된 그래핀 옥사이드 플레이트렛들(12)과 산화된 금속 나노 파티클들(18)이 폴리머 매트릭스(16)에 분산되어 형성되어있다.

[43] 대부분의 기체 및 수분 입자는 환원된 그래핀 옥사이드 시트를 통해 침투할 수 없다고 알려져 있다. 그렇기 때문에, 폴리머 매트릭스(16) 내의 환원된 그래핀 옥사이드 플레이트렛(12)들이 연결되어 만들어진 네트워크 또한 기체 및 수분 침투를 막을 수 있는 우수한 배리어로서 사용될 수 있다. 기체 및 수분 입자가 하이브리드-그래핀 조성물(10)로 형성된 하이브리드-그래핀 층(100)을 통해 침투하기 위해서는, 먼저 입자들은 하이브리드-그래핀층(100)의 상면의 결함부분(defect site)를 통해 진입하여야 한다. 진입 후에는, 폴리머 매트릭스(16) 내부의 퍼져있는 그래핀 플레이트렛(12)들의 표면을 따라 폴리머 매트릭스(16) 사이의 경로(tortuous path)를 통해서 진입하여야 한다. 그래핀 옥사이드는 그 표면에 다양한 산소 작용기가 친수성을 띄어 대부분의 산소 작용기가 제거된 환원된 그래핀 옥사이드에 비해 상대적으로 수분 입자가 폴리머 매트릭스(16)내의 경로를 통해 더 잘 이동할 수 있기 때문에 본 명세서의 실시예들의 하이브리드-그래핀 조성물(10) 및 하이브리드-그래핀층(100)에 포함된 대부분 혹은 모든 그래핀 플레이트렛은 환원된 그래핀 옥사이드 플레이트렛(12)인 것이 바람직하다. 하지만 본 명세서의 실시예들의 하이브리드-그래핀 조성물(10) 및 하이브리드-그래핀층(100)은 공정상 편차로 인하여 소수의 환원되지 않은 그래핀 옥사이드 플레이트렛을 포함할 수도 있다.

[44] 상술한 바와 같이, 기체/수분 분자들은 침투가 불가능한 환원된 그래핀

옥사이드 플레이트렛들(12) 주위의 상대적으로 침투하기 쉬운 폴리머 채널들을 따라 이동하여 하이브리드-그래핀층(100)을 통해 침투할 수 있다. 그렇기 때문에 하이브리드-그래핀 조성물(10)로 형성된 하이브리드-그래핀층(100)의 기체/수분 배리어 특성을 향상시키는 것에 있어서 기체/수분 입자가 침투하기 어렵도록 최대한 길이가 긴 경로를 구축하는 것이 가장 중요한 포인트이다. 이 점을 볼 때 하이브리드-그래핀 조성물(10)의 기체/수분 침투 방지 특성에 큰 영향을 주는 요소들은 환원된 그래핀 옥사이드 플레이트렛(12)의 최장 치수 대 최단 치수의 비율로서 정의되는 종횡비(aspect ratio, 약 1.5:5000), 조성물 내 환원된 그래핀 옥사이드 플레이트렛들(12)의 분산율 및 플레이트렛(12)들의 정렬 형태, 환원된 그래핀 옥사이드 플레이트렛(12)과 폴리머 매트릭스(16)간의 인터페이스 결합 및 폴리머 매트릭스(16)의 결정도(crystallinity)들을 포함한다. 폴리머 매트릭스(16)의 환원된 그래핀 옥사이드 플레이트렛들(12)의 적층 방향 및 환원된 그래핀 옥사이드 플레이트렛(12)들간의 자기-응집(self-aggregation) 또한 하이브리드-그래핀 조성물(10)의 기체/수분 침투 방지 특성에 영향을 미치는 중요한 요소들로서 고려되어야 한다.

- [45] 위의 모든 요소들을 고려할 때 환원된 그래핀 옥사이드 플레이트렛들(12)의 매우 큰 종횡비 및 2차원적 평면적인 형태는 폴리머 매트릭스(16)와 결합하여 그 안에서 긴 경로(tortuous path)를 구축하기에 매우 적합한 물질이다.
- [46] 하이브리드-그래핀 조성물(10)의 환원된 그래핀 옥사이드 플레이트렛(12)들은 우수한 기체/수분 배리어 특성을 제공할 뿐만 아니라, 폴리머 매트릭스(16)와 결합하여 플렉서블 디바이스들에서 요구되는 인장(tensile) 스트레스 및 압축(compression) 스트레스와 같은 기계적인 스트레스들을 견딜 수 있는 강한 내성도 제공한다.
- [47] 보통 나노-조성물에서, 나노-필러(filler) 및 주위의 폴리머 매트릭스 사이의 인터페이스 강도는 전단-활성화된(shear-activated) 메커니즘들을 통한 폴리머 매트릭스로부터 나노-필러로의 스트레스의 전달하는데 중요한 역할을 한다. 인터페이스의 전단력이 높을수록, 인터페이싱 결합이 발생하기 전까지 더 큰 부하를 견딜 수 있다. 폴리머 매트릭스와 나노-필러들 사이의 결합력/부착력이 약한 경우, 그들 간에 인터페이싱의 강도가 감소하고 결국 결합이 생길 수 있다. 그러므로, 폴리머 매트릭스와 나노-필러 사이의 강한 결합력/부착력은 하이브리드-그래핀 조성물(10)로 형성된 하이브리드-그래핀층(100)의 기계적인 특성을 개선하기 위해 중요하다.
- [48] 환원된 그래핀 옥사이드 플레이트렛(12)들은 하이브리드-그래핀 조성물(10)의 인장 탄성을 및 강도를 개선하기 위한 나노-필러로서 매우 적합한 나노-필러이다. 환원된 그래핀 옥사이드 플레이트렛(12)은 탄소 나노 튜브(CNT)와 같은 다른 탄소 기반 나노-필러들에 비해 폴리머 매트릭스(16)내에서 더 큰 인터페이싱 접촉 영역을 갖는다. 또한 큰 분자를 가진 폴리머 체인들은 탄소 나노 튜브의 내부 구멍들을 통해 튜브의 안쪽까지 침투할

수 없고 탄소 나노 튜브들의 외부면만이 폴리머 매트릭스(16)와 접촉하지만, 환원된 그래핀 옥사이드 플레이트렛(12)들은 평면 형태의 환원된 그래핀 옥사이드의 단일 또는 시트들이 적층되어있는 형태를 가지고 있기 때문에 환원된 그래핀 옥사이드 플레이트렛(12)의 양면 모두 폴리머와 인터페이싱할 수 있기 때문에 폴리머와의 더 큰 인터페이싱 접촉 영역을 가지게 된다.

[49] 그뿐만 아니라 환원된 그래핀 옥사이드 플레이트렛(12)들은 폴리머 체인과의 결합(mechanical interlocking)에 도움이 되지 않는 평활한(smooth)한 표면들을 가지고 있는 다른 종류의 나노-필러들과는 대조적으로, 폴리머 체인들과의 결합을 더욱 강하게 할 수 있는 거칠고 주름진 표면 토폴로지(topology)를 가지고 있다. 게다가, 2차원 평면 형상을 가지고 있기 때문에 환원된 그래핀 옥사이드 플레이트렛(12)은 세로 및 가로 양방향 모두에 대한 기계적인 부하를 지지하므로, 환원된 그래핀 옥사이드 플레이트렛(12)들은 플렉서블 디바이스에서도 기존의 기체/수분 배리어 역할을 수행할 수 있다.

[50] 또한, 하이브리드-그래핀 조성물(10)의 향상된 탄성 계수(elastic modulus)는 압축 부하에서의 개선된 버클링(buckling) 안정성으로도 이어진다. 버클링은 플렉서블 디바이스들의 구조적 설계에 있어서 매우 까다로운 구조적 불안정성이다. 본 명세서에서 기재된 하이브리드-그래핀 조성물(10)의 개선된 버클링 안정성은 각 실시예에서 사용된 환원된 그래핀 옥사이드 플레이트렛(12)들의 2차원적 평면 형태와 환원된 그래핀 옥사이드 플레이트렛(12)들 대부분이 복수의 시트로 구성되어 있다는 구조적 특징 모두와 관련이 있다. 이와 같이, 복수의 시트들로 구성되어 있는 환원된 그래핀 옥사이드 플레이트렛(12)은, 그것이 포함하는 여러 개의 시트들 중 오직 외측의 시트들만이 폴리머 매트릭스와 결합하여 하이브리드-그래핀층(100)이 받는 인장 스트레스의 부하 전달에 기여한다. 반면, 압축 스트레스의 부하는 외측의 시트들뿐 아니라 외측의 시트들 사이에 있는 시트들까지도 동등하게 분산되어 부하 전달에 기여한다.

[51] 환원된 그래핀 옥사이드 플레이트렛(12) 내의 각각의 시트는 그들의 원자 스케일 두께에 기인하여 압축 스트레스를 받을 시에 버클링 및 벤딩이 될 수 있다. 이때 환원된 그래핀 옥사이드 플레이트렛(12) 내의 시트의 버클링 또는 벤딩은 그와 인접한 시트들간의 마찰을 증가시켜 환원된 그래핀 옥사이드 플레이트렛(12) 내에서 시트 간의 더 좋은 부하 전달이 이루어지게 한다. 이와 같이, 하나 이상의 시트로 구성된 환원된 그래핀 옥사이드 플레이트렛(12)들을 사용하여 만들어진 하이브리드-그래핀 조성물(10)은 플렉서블 전자 디바이스를 구현하는데 있어서 중요한 고려 사항인 인장 및 압축 부하 전달성 모두를 향상시킨다.

[52] 본 명세서에 기재된 하이브리드-그래핀 조성물(10)의 실시예들은 환원된 그래핀 옥사이드 플레이트렛들(12)과 폴리머 매트릭스(16)를 사용하여 기체/수분 분자들의 침투가 어려운 길고 복잡한 경로(tortuous path)를 생성하는

것 뿐만 아니라 금속 나노 파티클(14)을 폴리머 매트릭스(16)에 더 분산시켜 하이브리드-그래핀 조성물(10)의 기체/수분 배리어 특성을 더 향상시킬 수도 있다. 금속 나노 파티클(14)은 환원된 그래핀 옥사이드 플레이트렛(12)을 끌어당겨 서로 연결하는 가교제의 기능할 수행할 수 있다. 환원된 그래핀 옥사이드 플레이트렛(12)들이 금속 나노 파티클(14)들에 의해 연결하면 기체/수분 입자가 통과해야하는 경로가 더 길어지게 되어 그만큼 더 기체/수분 배리어 성능이 좋아진다. 하지만 금속 나노 파티클(14)의 이러한 가교제로서의 특성은 하이브리드-그래핀 조성물(10)을 사용해서 하이브리드-그래핀층(100)을 형성할 때 환원된 그래핀 옥사이드 시트들 및 환원된 그래핀 옥사이드 플레이트렛들(12)의 재-응집을 야기할 수도 있다. 그러한 환원된 그래핀 옥사이드 시트들 및 환원된 그래핀 옥사이드 플레이트렛들(12)의 재-응집은 하이브리드-그래핀 조성물(10)안에서 환원된 그래핀 옥사이드 플레이트렛(12)들이 균일하지 않게 분산되는 현상을 발생시키고, 이는 곧 하이브리드-그래핀층(100)에서 환원된 그래핀 옥사이드 플레이트렛(12)의 밀도가 낮은 영역의 생성으로 이어질 수 있다. 환원된 그래핀 옥사이드 플레이트렛(12)의 밀도가 다른 영역보다 상대적으로 낮은 영역에서는 기체/수분의 침투가 더 쉬워지게 될 수 있다.

- [53] 이러한 이유로, 하이브리드-그래핀 조성물(10)에는 그 안에서 환원된 그래핀 옥사이드 플레이트렛(12) 및 금속 나노 파티클(14)들의 균일한 분배가 용이하게 하고 일시적으로 그래핀 옥사이드 플레이트렛(12)들간의 재응집과 그래핀 옥사이드 플레이트렛(12)와 금속 나노 파티클(14)들의 응집도 억제하고 계면 활성제가 첨가될 수 있다. 하이브리드-그래핀 조성물(10)이 액상 상태로 있는 동안은 첨가된 계면 활성제가 하이브리드-그래핀 조성물(10)중의 나노-필러들의 응집을 억제하지만 하이브리드-그래핀 조성물(10)이 하이브리드-그래핀층(100)을 형성하고자 하는 표면에 도포된 후 계면 활성제가 증발되어 건조되면, 금속 나노 파티클(14)들에 의해 더욱 강하게 연결된 환원된 그래핀 옥사이드 플레이트렛(12)들이 표면에 균일하게 남는다. 일부 실시예에서, 환원된 그래핀 옥사이드 플레이트렛(12)과 금속 나노 파티클(14) 사이의 결합을 더욱 향상시키기 위해 환원된 그래핀 옥사이드 플레이트렛(12)은 음으로(negatively) 대전될 수도 있고, 금속 나노 파티클(14)은 양으로(positively) 대전될 수도 있다.

- [54] 위에서 서술한 하이브리드-그래핀 조성물(10)은 투명 및 플렉서블 디바이스들의 봉지부로서 활용 시에 필요한 광학 특성, 기체/수분 배리어 특성 및 기계적 강도 특성에 더하여, 하이브리드-그래핀 조성물(10)로 형성된 하이브리드-그래핀층(100)의 선택적 일부분이 하이브리드-그래핀층(100)의 다른 부분과 상이한 면저항을 가질 수 있는 특별한 기능까지도 제공한다. 다시 말하면, 동일한 하이브리드-그래핀 조성물(10)로 형성된 하이브리드-그래핀층(100)의 모든 부분이 실질적으로 동일한 기체/수분 배리어

특성을 유지하지만 서로 소정의 면저항값 이상의 차이를 보이는 2개의 영역, 즉, 적어도 하나의 도전 영역 및 적어도 하나의 비도전 영역으로 패터닝될 수 있다. 본 명세서에서의 하이브리드-그래핀 조성물(10)의 이러한 특징은, 기체/수분 분자들의 침투를 억제하기 위한 봉지층의 역할뿐만 아니라 투명 및 플렉서블 전자 디바이스의 전극으로서의 역할도 제공할 수 있는, 진정한 멀티-기능층을 구현 가능하게 한다.

- [55] 이러한 특별한 기능은 하이브리드-그래핀 조성물(10)이 산화가 가능한 금속 나노 파티클(14)들을 포함하기 때문에 구현이 가능하다. 보다 상세하게 설명하자면, 환원된 그래핀 옥사이드 플레이트렛들(12)의 2차원 평면 시트 지오메트리 및 넓은 표면 영역은 폴리머 매트릭스(16) 내에서 환원된 그래핀 옥사이드 플레이트렛(12) 간의 연결로 도전성 네트워크의 형성을 하는데 매우 효과적일 수 있다. 그러나, 단순한 환원된 그래핀 옥사이드와 폴리머로 구성된 조성물로 만들어진 층(layer)의 면저항은 집중적인 전하 주입 및/또는 대면적 커버리지를 요구하는 LCD 및 OLED 디스플레이들과 같은 전자 디바이스의 구동에 요구되는 면저항에 비해 매우 높을 수도 있다. 물론 산소 작용기의 제거 및 공액(conjugated) 구조의 회복에 의해 환원된 그래핀 옥사이드 시트가 환원되지 않은 그래핀 옥사이드 시트에 비해 상당히 더 좋은 전기적 도전 특성을 가지고 있지만, 기계적으로 박리된 그래핀 또는 화학 기상 증착(chemical vapor deposition; CVD)과 같은 방식으로 얻어진 그래핀의 비교하면 상대적으로 전기적 특성을 저하시킬 수 있는 격자 결함들을 더 많이 포함하고 있다. 또한 환원된 그래핀 옥사이드 플레이트렛(12) 내의 각각의 환원된 그래핀 옥사이드 시트가 충분히 낮은 면저항을 나타내더라도, 환원된 그래핀 옥사이드 플레이트렛(12)의 네트워크로 이루어진 하이브리드-그래핀층(100) 표면에서의 면저항은 단일 환원된 그래핀 옥사이드 시트의 면저항 보다 더 높을 수 있기 때문에, 전기적으로 요구가 많은 어플리케이션들에서는 전극으로서의 충분한 역할을 수행하지 못할 수 있다. 이는, 환원된 그래핀 옥사이드 플레이트렛들 간에 연결이 되지 않은 부분들 및 연결이 되어있더라도 각각의 환원된 그래핀 옥사이드 플레이트렛들이 연결되는 부분에서의 접촉 저항(contact resistance)에 의해 영향을 받기 때문이다.

- [56] 그러나, 상술한 전기적인 결함들은 하이브리드-그래핀 조성물(10)에 포함된 복수의 금속 나노 파티클(14)들에 의해 복구될 수 있다. 도 1b에 도시된 바와 같이, 도전성 금속 나노 파티클(14)은 환원된 그래핀 옥사이드 플레이트렛(12) 사이에 배치되고, 하이브리드-그래핀 조성물(10) 내의 환원된 그래핀 옥사이드 플레이트렛(12) 사이의 상호 연결을 위한 브릿지로서 작용한다. 또한 금속 나노 파티클(14)은 환원된 그래핀 옥사이드 플레이트렛(12)와 함께 더 길고 보다 치밀하게 연결된 도전성 네트워크를 생성하여, 하이브리드-그래핀 층(100) 내의 전기가 흐르는 경로를 더 많이 생성하여, 하이브리드-그래핀 층(100)의 전반적인 면저항을 개선한다.

- [57] 상술한 바와 같이, 단순한 그래핀 플레이트렛들-폴리머 조성물은, 본 명세서에서 서술한 실시예들의 하이브리드-그래핀 조성물(10)로 형성된 하이브리드-그래핀층(100) 보다 훨씬 낮은 전기적 도전성 (즉, 높은 면저항)을 제공한다. 상술한 바와 같이, 하이브리드-그래핀층(100)에서의 낮은 면저항은 주로 환원된 그래핀 옥사이드 플레이트렛(12)과 상호 연결되는 금속 나노 파티클(14)에 의하여 개선되는 것이기 때문에, 하이브리드-그래핀층(100)의 형성 이후에 환원된 그래핀 옥사이드 플레이트렛(12)을 상호 연결하는 도전성 금속 나노 파티클(14)을 절연 파티클로 변화시킬 경우, 절연 파티클들이 환원된 그래핀 옥사이드 플레이트렛(12) 사이의 연결에 도움을 주지 않을 뿐만 아니라 경우에 따라서는 연결을 오히려 연결을 끊는 스페이서로 작용하여 절연 파티클들이 포함된 부분에서의 면저항이 현저하게 증가하게 된다.
- [58] 도 1a 및 도 1b를 참조하면, 하이브리드-그래핀층(100)은 제1 영역(110) 및 제2 영역(120)을 갖는다. 하이브리드-그래핀층(100)의 제2 영역(120)은 하이브리드-그래핀층(100)의 제1 영역(110)보다 낮은 전기적 도전성을 갖는다. 금속 나노 파티클(14)을 도전 상태에서 절연 상태로 변경시키는 것은 하이브리드-그래핀 조성물(10)에서의 금속 나노 파티클(14)을 산화시킴으로써 구현할 수 있다. 하이브리드-그래핀층(100)의 제1 영역(110)은 폴리머 매트릭스(16)에 분산된 환원된 그래핀 옥사이드 플레이트렛(12) 및 금속 나노 파티클(14)을 포함하고, 하이브리드-그래핀층(100)의 제2 영역(120)은 폴리머 매트릭스(16)에 분산된 환원된 그래핀 옥사이드 플레이트렛(12) 및 산화된 금속 나노 파티클(18)을 포함한다. 여기서 하이브리드-그래핀층(100)의 제1 영역(110)은 전극으로서 사용될 수 있도록 충분히 낮은 소정의 면저항값을 가지고, 제1 영역(110)과 제2 영역(120)간의 면저항값의 차이도 소정의 값보다 크게 할 수 있도록 하이브리드-그래핀 조성물(10)에는 충분한 양의 금속 나노 파티클(14)이 균일하게 분산되도록 형성하는 것이 바람직하다.
- [59] 환원된 그래핀 옥사이드 플레이트렛(12)들과, 금속 나노 파티클(14)들 및 폴리머 매트릭스(16)에 의해 형성되는 기체/수분의 투습 억제 경로(tortuous pathway)가 하이브리드-그래핀층(100) 내에서 온전하게 유지되기만 한다면, 하이브리드-그래핀층(100)의 일부분의 면저항을 변경시키기 위해 특정 부위의 금속 나노 파티클들(14)을 산화시키는 것은 하이브리드-그래핀층(100)의 기체/수분 배리어 특성에 영향을 미치지 않는다. 따라서, 금속 나노 파티클(14)은 하이브리드-그래핀층(10)의 환원된 그래핀 옥사이드 플레이트렛(12) 및 폴리머 매트릭스(16)를 손상 없이 산화될 수 있는 금속이어야 한다. 이러한 금속 나노 파티클로는 백금(Pt), 니켈(Ni), 구리(Cu), 은(Ag), 금(Au) 및 이들의 조합을 이용할 수 있다.
- [60] 하이브리드-그래핀층(100)에 매립된 금속 나노 파티클(14)은 다양한 방식으로 산화될 수 있다. 예를 들어, 하이브리드-그래핀층(100)을 산(acid)으로 처리하여 영역 처리된 영역에 위치한 금속 나노 파티클(14)들이 산화될 수 있다. 산을

사용하여 금속 나노 파티클(14)을 산화시키는 경우에, 금속 나노 파티클(14)을 산화시키기 위한 산은 환원된 그래핀 옥사이드 플레이트렛(12)에 결합을 생성하지 않아야 하기 때문에, 하이브리드-그래핀 조성물(10)에 포함되는 금속 나노 파티클(14)은 약 4 내지 11의 pKa 산도를 가지는 약산으로 쉽게 산화 가능한 금속인 것이 바람직하다. 금속 나노 파티클(14)을 산화시키기 위해 사용가능한 산은 아세트산(acetic acid), 포름산(formic acid), 카르복실산(carboxylic acid), 페놀(phenol), 탄산(carbonic acid), 니트로알칸(nitroalkane), 아세토아세트산에틸(ethyl acetoacetate), 말론산다이에틸(diethyl malonate), 2,4-펜타네이디온(2,4-pentanedione)을 포함할 수도 있으나, 이에 제한되지는 않는다. 상술한 pKa를 갖는 산은 하이브리드-그래핀층(100)에서의 환원된 그래핀 옥사이드 플레이트렛(12)의 결합을 야기하지 않을 것이나, 하이브리드-그래핀층(100)의 제2 영역(120) 내의 환원된 그래핀 옥사이드 플레이트렛(12)을 상호 연결하는 금속 나노 파티클(14)을 산화시킬 것이고, 금속 나노 파티클(14)을 전기적으로 절연된 파티클인 산화된 금속 나노 파티클(18)로 변화시킬 것이다. 또한, 금속 나노 파티클들(14)을 산화시키기 위한 산은 폴리머 매트릭스(16)를 고려하여 선택되어야 한다. 일부 산은 폴리머 매트릭스(16)와 반응할 수도 있고, 환원된 그래핀 옥사이드 플레이트렛(12)과 폴리머 체인 사이의 결합을 방해할 수도 있다. 또한, 어떠한 산은 폴리머 매트릭스(16)의 황변 현상을 일으킬 수도 있기 때문에, 광학적으로 선명한 멀티-기능 하이브리드-그래핀층(100)이 필요한 경우 사용되는 폴리머 매트릭스(16)를 고려하여 황변 현상이 생기지 않는 산을 사용하는 것이 바람직하다.

- [61] 상술한 바와 같이 산을 포함한 수용액을 사용한 선택적 산화 방법은 하이브리드-그래핀층(100)의 우수한 기체/수분 배리어 특성에 의해, 하이브리드-그래핀층(100)에 깊숙히 매립된 금속 나노 파티클(14)까지 완전히 산화시키는 것이 어려울 수 있다. 하이브리드-그래핀층(100)의 표면에만 전극을 형성하는 것이 아니라 하이브리드-그래핀층(100)의 내부 깊은 곳의 금속 나노 파티클(14) 까지도 산화시켜 전극을 형성하고자 할 때에는, 레이저 처리 방법을 사용할 수 있다. 하이브리드-그래핀층(100)의 원하는 영역을 통한 레이저의 침투 레벨 및 산화 레벨은 듀티 사이클(duty cycle), 출력, 파장, 노출 시간, 밀도 등과 같은 레이저처리에 관련된 다양한 파라미터(parameter)들을 조정할 수 있으며 이로 인해 하이브리드-그래핀층(100)의 원하는 깊이에 위치한 금속 나노 파티클(14)들 까지도 산화가 가능하다. 하이브리드-그래핀 조성물(10)에 사용된 폴리머에 따라 레이저를 이용하여 금속 나노 파티클(14)을 산화할 때 폴리머 매트릭스(16)의 경화 까지도 동시에 가능하다.

- [62] 하이브리드-그래핀층(100)이 표면 상에 코팅되거나 도포된 후에 산화 공정이 수행될 것임에 유의하여야 한다. 일 실시예에서는 하이브리드-그래핀 조성물(10)이 금속 부재(metal substrate), 폴리머층(polymeric layer) 또는 필름(film)과 같은 표면에 도포되어 하이브리드-그래핀층(100)이 형성된 후에

선택적 산화 공정이 이루어질 수 있다. 하지만 다른 실시예에서는 하이브리드-그래핀층(100)이 유기 발광 소자의 유기 발광층 또는 박막 트랜지스터의 액티브층과 같은 디바이스들의 민감한 부분상에 형성된 후 선택적 산화공정이 이루어 질 수 있다. 따라서, 산을 이용한 산화 방법에서의 산의 강도, 레이저를 이용한 산화 방법에서의 레이저의 강도는, 그와 같은 디바이스의 약한 부분들을 손상 시키지 않도록, 금속 나노 파티클(14)의 물질, 하이브리드-그래핀 조성물(10)에서의 금속 나노 파티클(14)의 양, 환원된 그래핀 옥사이드 플레이트렛(12)들이 평균적으로 포함하는 시트들의 개수, 하이브리드-그래핀층(100)을 형성하기 위해 도포된 하이브리드-그래핀 조성물(10)의 두께 외에도 다양한 요소들을 고려하여 결정되어야 한다.

- [63] 또한 일 실시예에서는 산을 이용한 산화방법과 레이저를 이용한 산화방법을 복합적으로 사용하여 하이브리드-그래핀층(100)의 금속 나노 파티클(14)들을 산화시킬 수 있다. 이처럼 복합적인 방법으로 금속 나노 파티클(14)들을 산화시키는 경우에는 한가지 산화 방법을 사용할 때보다 더 빠른 시간 내에 원하는 만큼의 정확한 산화를 이루어 낼 수 있다. 또 다른 실시예에서는 레이저를 이용한 산화 방법을 먼저 사용하여 하이브리드-그래핀층(100)의 폴리머 매트릭스(16)의 경화 및 금속 나노 파티클(14)들의 산화 후에 약산을 이용한 두번째 산화과정을 더 수행하여 디바이스의 약한 부분에 손상이 가지 않도록 할 수 있다.

[64] **Graphene Oxide 용액의 생성**

- [65] 도 2 및 도 3은 하이브리드-그래핀층(100)을 형성하는 예시적인 방법을 설명하기 위한 순서도이다. 예시적인 방법들 둘 모두에서, 대부분 복수의 층들의 그래핀 옥사이드 시트들로 형성된 그래핀 옥사이드 플레이트렛들의 분산된 액상이 만들어내는 단계가 포함된다 (S210, S310). 그래핀 옥사이드의 액상 분산에 사용되는 가장 흔한 기술은 흑연을 산화시켜 흑연 옥사이드를 형성하고, 그 후, 흑연 옥사이드를 박리하여 그래핀 옥사이드의 플레이트렛들 생성하는 것이다.

- [66] 이와 같이 그래핀 옥사이드 플레이트렛들이 흑연 옥사이드로부터 생성되는 경우, 흑연 옥사이드의 각각의 그래핀 시트들은, 히드록실(hydroxyl) 작용기, 에폭시드(epoxide) 작용기, 카보닐(carbonyl) 작용기, 및 카르복실(carboxylic) 작용기를 포함하는 산소-작용기들에 의해 심하게 작용기화(functionalized)되고, 그래핀 시트간 간격이 원래의 0.34nm으로부터 약 0.72nm 이상으로 확장된다. 또한, 작용기들이 그래핀 시트들을 친수성으로 만들어 그래핀 시트들 사이의 물 분자들의 인터칼레이션(intercalation)이 쉽게 일어나게 된다. 그러므로, 흑연으로부터 그래핀을 직접 박리하는 것보다, 흑연 옥사이드로부터 그래핀을 박리하는 것이 훨씬 쉽다. 따라서, 단일 또는 다수의 층의 그래핀 옥사이드 시트들로 구성된 그래핀 옥사이드 플레이트렛들의 분산용액을 생산하기 위해, 흑연 옥사이드는 초음파 처리(sonication) 및 원심 분리(예를 들어, 4000rpm으로

약 30분간)에 의해 증류수 내에서 박리될 수 있으며 남아있는 팽창 흑연 옥사이드 또한 분산용액으로부터 제거될 수 있다.

- [67] 본 명세서에서 "플레이트렛"은 하나의 그래핀 시트로 구성 될 수도 있지만 다수의(2 내지 10층) 시트들이 겹쳐진 구조로 이루어져 있는 것을 표현한다는 것을 기억할 때 그래핀 옥사이드 플레이트렛의 두께는 단일-층 환원된 그래핀(즉, 0.72nm)보다 클 수도 있고, 다수의 층들로 형성되어 결과적으로 1 내지 8nm일 수도 있다.
- [68] 흑연 옥사이드를 생산하기 위한 흑연의 산화를 수행하기 위한 용매는 특별히 제한되지 않는다. 바람직한 매질은 물이지만, 조용매들 또는 첨가제들이 소수성 흑연 플레이크들(flakes)의 젖음(wetting)을 향상시키는데 사용될 수 있다. 용매들 및/또는 활성제들은 단독으로 또는 조합되어 사용될 수도 있다. 바람직한 활성제들은 메탄올(methanol), 에탄올(ethanol), 부탄올(butanol), 프로판올(propanol), 글리콜(glycols), 수용성 에테르류(esters) 및 에스테르류(ethers), 비-이온 에틸렌 옥사이드(ethylene oxide), 프로필렌 옥사이드(propylene oxide) 및 그들의 공중합체들과 같은 계면 활성제, Tergitol 계열 계면 활성제 또는 Triton 계열 계면 활성제들과 같은 알킬(alkyl) 계면 활성제들, 또는 에틸렌 옥사이드(ethylene oxide) 및 프로필렌 옥사이드(propylene oxide) 또는 부틸렌(butylene) 옥사이드 유닛들을 갖는 계면 활성제들을 포함한다. 조용매들 및 계면 활성제들은 용액상 0.0001 중량%로부터 10중량%의 레벨에서 사용될 수 있다. 조용매들 및 계면 활성제들의 양은 용액상에 기초한 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%를 포함하는 모든 값들을 포함하고, 그들 사이의 서브 값들도 포함한다. 인터칼란트(intercalant)는 무기산들 또는 그들의 염들을 단독으로 또는 혼합물로 포함하고, 바람직하게는 HNO_3 , H_2SO_4 , HCl , HCl , KCl 을 포함하나, 이에 제한되지는 않는다.
- [69] 그래핀 옥사이드 시트들 상의 극성 작용기들은 바람직하게는 히드록실(hydroxyl)기, 에폭시(epoxy)기 및 카르복실산기(carboxylic acid group) 또는 그들의 유도체이다. 이러한 극성 작용기들은 극성 작용기들에 대해 반응성인 분자들을 사용하여 작용기화될 수 있다. 작용기들의 하나의 타입 이상이 포함될 수도 있다 예를 들어, 알킬 아민(alkyl amines) 및 다이알킬 아민(dialkyl amines)은 에폭사이드(epoxide)에 대한 반응에 의해 표면에 소수성을 추가하는데 사용될 수 있고, 그래핀 옥사이드 시트 표면들을 공유 결합으로 가교 결합하는데 사용될 수 있다. 산 염화물은 알킬(alkyl)기를 첨가하기 위해 히드록실(hydroxyl)과 반응할 수 있다. 카르복실(carboxylic) 산과의 아민(amines) 또는 히드록실(hydroxyl)의 반응은 알킬(alkyl)기를 첨가하여 그래핀 옥사이드 시트 표면을 보다 소수성으로 만들기 위해 작용기들을 부착하는데 사용될 수 있다. 그래핀 옥사이드 시트 표면들은 에틸렌(ethylene) 옥사이드, 주 및 보조 아민(amines) 및, 예를 들어, 상술한 화합물을 사용한 산 작용기를 첨가함에 의해

보다 더 소수성이 될 수 있다.

[70] 일 실시예에서 그래핀 옥사이드 플레이트렛의 작용기를 변경시키는 것은 추후 환원된 그래핀 옥사이드 플레이트렛(12)들의 표면과 폴리머 매트릭스(16) 사이의 상호 결합력을 더욱 증가시킬 수 있는 작용기를 그래프팅(grafting)하는 것일 수도 있다. 이러한 그래프팅에 사용되는 물질은 매트릭스화 되어있을 때의 폴리머의 저(low) 분자량과 유사한 분자량 또는 매트릭스화 되어있을 때의 폴리머가 지닌 반응성 기능을 가진 폴리머들이 사용될 수 있다. 이들은 작용기를 가진 그래핀 옥사이드 플레이트렛과 올레핀(olefin) 폴리머들 사이의 호환성을 유도하기 위해 아세트산비닐(vinyl acetate) 또는 말레산무수물(maleic anhydride)의 폴리에틸렌(polyethylene) 또는 폴리프로필렌(polypropylene) 공중합체들, 또는 그들의 혼합물을 포함할 수도 있다.

[71] 상술한 바와 같이, 더 긴 기체/수분 침투 억제 경로는 증가된 횡방향 더 큰 크기를 갖는 그래핀에 의해 생성될 수 있다. 그래핀 옥사이드 플레이트렛의 최대 크기는 이를 생성하는데 사용되는 소스(source), 즉 흑연 자체의 크기에 의해 결정되지만 그래핀 옥사이드 용액의 그래핀 옥사이드 플레이트렛들의 평균적인 크기는 그래핀 옥사이드 용액의 형성 동안의 산화, 초음파 처리 시간, 원심 분리 속도의 조정에 의해 나노 단위로 제어될 수 있다. 예를 들어, 원심 분리 속도(rpm)가 높아질수록, 상층부에서 층 분리된 그래핀 옥사이드 플레이트렛들의 크기는 작아진다. 상술한 바와 같이, 초음파 처리된 흑연의 분산액은, 원심 분리 단계를 통해 제거될 수 있는 팽창 흑연결정을 포함한다. 일 예시로서, 500 rpm의 원심 분리를 통해, 분산된 그래핀 옥사이드 플레이트렛들을 남기는 반면 박리되지 않은 흑연 결정을 제거할 수 있다. 그러나, 원심 분리 속도는 얻고자 하는 그래핀 옥사이드 플레이트렛의 크기에 따라 감소 또는 증가될 수 있다. 오직 팽창 흑연 결정들을 제거하기 위해 500 rpm을 사용한 원심 분리로는 작은 플레이트렛들이 포함된 첫 번째 상청액(supernatant), 그 외의 다른 크기의 플레이트렛이 제-분산되는 침전물(sediment), 그리고 원심 분리된 침전물 및 흑연 결정들이 포함된 두 번째 상청액일 수 있다. 그러나, 제-분산된 침전물을 위해 더 높은 원심 분리 속도가 선택될 수 있다. 이는 결정들 및 가장 큰 사이즈의 플레이트렛들을 제거하고, 중간 크기의 플레이트렛들만 분산되어 남도록 한다. 이렇게 더 높은 원심 분리 속도를 사용할 경우에는, 작은 플레이트렛들을 포함하는 상청액, 원심 분리된 중간 크기의 플레이트렛들을 포함하는 침전물, 그리고 큰 플레이트렛들 및 흑연결정들이 포함된 두 번째 침전물을 얻을 수 있다. 이러한 방식을 통해 원하는 0.5 μm 내지 10 μm 사이의 횡방향의 길이 (lateral length)를 가지는 그래핀 옥사이드 플레이트렛들이 분산된 용액을 얻을 수 있다.

[72] **GO의 화학적 환원**

[73] 그래핀 옥사이드 플레이트렛들의 그래핀 옥사이드 시트는 원시 그래핀의 다양한 특성보다 훨씬 좋지 않은 전기적인 그리고 기체/수분 배리어 특성을 가지고 있다. 전기적인 특성은 그래핀 옥사이드와 원시 그래핀 사이의 가장 큰

차이점 중 하나이다. 그래핀의 도전성은 그래핀 격자의 원거리 공액 네트워크에 의존한다. 그러나, 그래핀 옥사이드를 생성하는 과정에서의 화학 공정은 공액 구조를 부수고, π -전자들을 국한시켜 훨씬 낮은 캐리어 이동도 및 캐리어 농도를 가져온다. 그래핀 옥사이드에 공액 영역들이 있더라도, 원거리($> \mu\text{m}$) 도전성은, sp^2 탄소 클러스터들 사이의 경로의 부재에 의해 본래 그래핀 처럼 캐리어 이동이 일어나지 않게 차단된다. 이러한 이유로, 그래핀 옥사이드 시트들은 통상적으로 약 $10^{12} \Omega/\text{square}$ 이상의 면저항을 가진 절연물질이다.

- [74] 도 2에 나와있는 것과 같이, 하이브리드-그래핀층(100)을 형성하는 방법 (200)은 그래핀 옥사이드 플레이트렛들의 환원을 통해 환원된 그래핀 옥사이드 플레이트렛들이 분산된 용액을 얻어내는 단계(S220)를 포함한다. 그래핀 옥사이드 플레이트렛들의 환원은 다양한 방식으로 수행될 수 있다. 일 실시예에서, 그래핀 옥사이드 플레이트렛들은 하이드라진 하이드레이트(hydrazine hydrate), 디메틸히드라진(dimethylhydrazine), 하이드로퀴논(hydroquinone) 및 NaBH_4 와 같은 환원제를 사용한 용액에서 화학적으로 환원하게 되면, 공액 구조 및 다른 분자 단위 격자 결합들이 일부 회복되고 산소 작용기들이 제거되어, 그래핀 옥사이드 시트들을 본연의 그래핀과 같은(graphene-like) 환원된 그래핀 플레이트렛들로 변환된다. sp^2 탄소 결합 네트워크의 회복은 전기적 도전성 및 다른 특성들을 부분적으로 복원하는데 도움을 준다.

[75] 하이브리드-그래핀 조성물의 형성

- [76] 상술한 바와 같이 하이브리드-그래핀 조성물은 폴리머 매트릭스, 필러로서의 환원된 그래핀 옥사이드 플레이트렛들 및 금속 나노 파티클들을 포함한다. 따라서, 하이브리드-그래핀층(100)을 형성하는 방법 (200)은, 하이브리드-그래핀 조성물을 획득하기 위해 폴리머 및 금속 나노 파티클들이 환원된 그래핀 옥사이드 플레이트렛들(rGO 콜로이드 용액)과 혼합하는 단계(S230)를 포함한다.

- [77] 본 명세서에서의 하이브리드-그래핀 조성물의 폴리머 매트릭스는 열가소성 폴리머들, 탄성 폴리머들, 및 그들의 혼합물을 포함할 수도 있다. 적합한 열가소성 폴리머들은 폴리아미드(polyimide), 폴리비닐피롤리돈(polyvinylpyrrolidone; PVP), 폴리우레탄(polyurethane), 폴리메틸메타크릴레이트(polymethyl methacrylate)와 같은 메타크릴레이트(methacrylate), 에폭시 수지(epoxies), 폴리프로필렌(polypropylene)h가 같은 폴리올레핀(polyolefins), 폴리스티렌(polystyrene), 및 폴리(ϵ -카프로락톤(ϵ -caprolactone))을 포함하나, 이에 제한되지는 않는다. 또한, 적합한 탄성 폴리머들은 아크릴로나이트릴뷰타다이엔(acrylonitrile butadiene) 공중합체, 삼중 블록 공중합체 아키텍처를 갖는 탄성중합체들, 폴리(스티렌-b-부타디엔(styrene-b-butadiene) 공중합체들, BR 및 스티렌-부타디엔 공중합체(SBR) 가황물, 천연 및 합성 고무, 부타디엔(butadiene)

및 아크릴로나이트릴(acrylonitrile) 공중합체(NBR), 폴리부타디엔(polybutadiene), 폴리에스테르아미드(polyesteramide), 클로로프렌(chloroprene) 고무 (CR) 및 이들의 혼합물을 포함하나, 이에 제한되지 않는다. 또한 PMMA 혹은 PE 같은 비결정성 내지 결정성 플라스틱도 폴리머로 사용될 수 있다. 게다가, 이러한 폴리머들의 모노머 전구체들을 사용하여 환원된 그래핀 옥사이드 플레이트렛들이 섞여있는 상태에서 중합 반응을 일으켜 하이브리드-그래핀 조성물(10)을 합성할 수도 있다. 폴리머들 및/또는 그들의 전구체들은 단독으로 또는 복합적으로 사용될 수 있다.

[78] 환원된 그래핀 옥사이드 플레이트렛들의 큰 종횡비 및 폴리머 매트릭스와 인터페이싱하는 매우 높은 표면 영역은 향상된 기체/수분 배리어 특성뿐만 아니라 기계적 특성을 갖는 하이브리드-그래핀 조성물의 생산을 가능하게 한다. 환원된 그래핀 옥사이드 플레이트렛들의 종횡비는 약 10 내지 약 10000까지 가능하지만, 약 100보다 큰 것이 바람직하고, 이는 3%만큼 낮은 부하 레벨에서의 인장 탄성율을 증가시킨다. 상술한 바와 같이 환원된 그래핀 옥사이드 플레이트렛들의 인터페이싱 특성은 폴리머 매트릭스 내에서의 분산 및 인터페이싱 강도를 향상시키는 계면 활성제들에 의해 제어될 수 있으며 이러한 계면 활성제들은 하이브리드-그래핀층(100)의 기체/수분 배리어 특성을 변경시킨다. 계면 활성제는 음이온 계면 활성제, 양이온 계면 활성제, 비이온 계면 활성제 및 이들의 혼합물을 포함하나, 이에 제한되지 않는다.

[79] 하이브리드-그래핀층(100)의 선택적인 영역에서의 금속 나노 파티클(14)들을 산화를 통해 해당 영역의 전기적 특성을 변화시켜야 하므로, 하이브리드-그래핀 조성물(10)에서 환원된 그래핀 옥사이드 플레이트렛(12)들을 상호 연결하는 금속 나노 파티클(14)들은 산화 가능한 금속 나노 파티클(14)들 이어야 한다. 상술한 바와 같이, 하이브리드-그래핀층(100)의 금속 나노 파티클(14)은 하이브리드-그래핀층(100)의 환원된 그래핀 옥사이드 플레이트렛(12)들에 결합을 생성하지 않는 약산에 의해 산화 가능한 금속 물질이다. 예를 들어, 하이브리드-그래핀층(100)에서의 금속 나노 파티클(14)은 약 4 내지 11의 pKa 갖는 약산으로 산화될 수 있다. 본 명세서에서 사용 가능한 산은 아세트산(acetic acid), 포름산(formic acid), 카르복실산(carboxylic acid), 페놀(phenol), 탄산(carbonic acid), 니트로알칸(nitroalkane), 아세토아세트산에틸(ethyl acetoacetate), 말론산다이에틸(diethyl malonate), 2,4-펜타네이디온(2,4-pentanedione)을 포함할 수도 있으나, 이에 제한되지는 않는다. 상술한 pKa를 갖는 산들은 하이브리드-그래핀층(100)의 환원된 그래핀 옥사이드 플레이트렛(12)들에 결합을 발생시키지 않을 것이나, 환원된 그래핀 옥사이드 플레이트렛(12)들을 상호 연결하는 금속 나노 파티클(14)들을 산화시키기에는 충분하고, 하이브리드-그래핀층(100)의 선택적인 영역 내의 금속 나노 파티클(14)을 전기적으로 절연 파티클로 변화시킨다.

[80] 하이브리드-그래핀 조성물(10)에서 사용가능한 금속 나노 파티클(14)로는

백금(Pt), 니켈(Ni), 구리(Cu), 은(Ag), 금(Au) 및 이들의 조합을 사용할 수 있다. 하이브리드-그래핀 조성물(10)의 금속 나노 파티클(14)들은 이러한 물질들로 제한되지 않으며, 금속 나노 파티클(14)들은 도전성이고 산화 가능한 금속 물질이면 충분하다.

- [81] 하이브리드-그래핀층(100)을 형성하는 방법(200)은 하이브리드-그래핀층을 형성하기 위해 하이브리드-그래핀 조성물을 타겟 표면 상에 도포하는 단계(S240)를 포함한다. 또한, 하이브리드-그래핀 조성물은 스핀 코팅, 스프레이 코팅, 슬롯 코팅, 스크린 프린팅, 딥(dip) 코팅 방법 등과 같은 것들을 포함하는 다양한 용액 기반의 방법들에 의해 도포될 수 있다. 일부 실시예에서, 하이브리드-그래핀 조성물(10)로 코팅되는 표면은 표면 상의 하이브리드-그래핀 조성물(10)의 접착을 돕도록 기능화(functionalized)될 수도 있다. 또한, 타겟 표면을 코팅하는 때에, 하이브리드-그래핀층(100)은 환원된 그래핀 옥사이드 플레이트렛(12)들에 대한 고형분만의 밀도 아래에서, 환원된 그래핀 옥사이드 플레이트렛(12)들에 대한 고형분만의 밀도에서, 또는 환원된 그래핀 옥사이드 플레이트렛(12)들에 대한 고형분만의 밀도 위에서 형성될 수도 있다.
- [82] 또한 하이브리드-그래핀층(100)을 형성하는 방법(200)은 하이브리드-그래핀층(100)의 선택적인 영역의 금속 나노 파티클(14)들을 산화하는 단계(S250)를 포함한다. 산화된 금속 나노 파티클(18)들을 통해 상호 연결된 환원된 그래핀 옥사이드 플레이트렛(12)들로 구성된 하이브리드-그래핀층(100)의 영역은 산화되지 않은 금속 나노 파티클(14)들을 통해 상호 연결된 환원된 그래핀 옥사이드 플레이트렛(12)들로 구성된 영역보다 훨씬 큰 면저항값을 가지게 된다. 금속 나노 파티클(14)들의 산화는 다양한 방식으로 달성될 수 있다.
- [83] 일 실시예에서, 하이브리드-그래핀층(100)의 선택된 영역에서의 금속 나노 파티클(14)들을 산화하도록 하이브리드-그래핀층(100)의 선택된 영역 상에서 산화 처리가 수행된다. 레지스트(보호막)들은 낮은 면저항이 요구되는 영역, 즉, 전극으로 기능하기 위한 도전성 영역에 형성된다. 레지스트들은 보호된 영역에서 금속 나노 파티클(14)들이 산에 의해 산화되는 것을 방지하는 반면, 하이브리드-그래핀층(100)의 나머지 영역에서의 금속 나노 파티클(14)들은 산화된다. 산 처리 공정 시간은 하이브리드-그래핀층(100)에 포함된 금속 나노 파티클(14)들 및 폴리머의 타입, 처리 공정에서 사용되는 산, 환원된 그래핀 옥사이드 플레이트렛(12)들의 고형분만의 밀도뿐만 아니라 하이브리드-그래핀층(100)에 형성될 전극패턴의 형상, 밀도 및 크기 등 다양한 요소들에 의존하여 변화할 수 있다. 레지스트 부재는 레지스트 부재에 의해 보호되지 않은 영역의 금속 나노 파티클(14)의 산화가 완료되면 제거될 수 있다. 하지만 상술했듯이 산이 폴리머 매트릭스(16) 사이를 투과하여 하이브리드-그래핀층(100)의 하단부에 위치한 금속 나노 파티클(14)까지 모두 산화시키는 것에는 제약이 따를 수 있고, 하이브리드-그래핀층(100)의 상부만

산화될 시에는 하부로 통전이 되어 완전한 전극의 단순히 면저항값의 차를 이용하는 전극 이외에는 사용이 어려울 수 있다.

- [84] 일 실시예에서, 하이브리드-그래핀층(100)의 선택된 영역에서의 금속 나노 파티클(14)들을 산화하도록 하이브리드-그래핀층(100)의 선택된 영역 상에서 레이저 산화 처리가 수행될 수 있다. 하이브리드-그래핀층(100)중 각각의 선택적인 영역은 개별적으로 레이저로 처리되어 그 영역 내부의 금속 나노 파티클(14)들이 산화될 수 있다. 보다 복잡한 패터닝을 위해 메탈 마스크(Fine Metal Mask)를 사용하여 타겟 표면에 코팅된 하이브리드-그래핀층(100)의 여러 부위를 한번에 레이저에 노출시켜 동시에 패터닝을 할 수도 있다. 하이브리드-그래핀층(100)을 통해 하이브리드-그래핀(100)층 내의 금속 나노 파티클(14)들을 산화하기 위한 레이저의 침투 레벨은 듀티 사이클, 출력, 파장, 노출 시간 등과 같은 레이저 처리에 관련된 다양한 파라미터들을 조정하여 제어될 수 있다.

- [85] 도전성 또는 비-도전성 중 하나로 전면이 통일된 전기적 특성을 가지는 종래의 그래핀 조성물로 만들어진 층들과는 달리 본 발명의 하이브리드-그래핀층(100)은 그 층 중 선택적인 영역들이 그 외의 영역과 상이한 전기적 특성을 가지도록 패터닝하는 것이 가능하다. 하이브리드-그래핀층(100) 내의 영역들에 선택적으로 상이한 면저항값을 가지게 함으로써, 기체/수분 배리어층 상에 별도의 전극층을 형성하지 않고 바로 하이브리드-그래핀층(100)에 직접 전극 패터닝을 형성하는 것이 가능하다. 이와 같이, 하이브리드-그래핀층(100)은 진정한 멀티-기능층, 즉, 투명하고 플렉서블한 전극 패터닝의 역할과 기체/수분 배리어층으로의 역할을 동시에 제공하는 진정한 멀티-기능층으로 사용될 수 있다.

[86] 화학적 환원 방법

- [87] 화학적으로 그래핀 옥사이드 플레이트렛들을 환원하여 전기적 특성 및 기체/수분 배리어 특성은 일부 복원할 수 있지만, 화학적 환원 방법은 대부분 그래핀 옥사이드 플레이트렛들에 결함을 발생시킨다. 또한, 화학적 환원법으로 환원된 그래핀 옥사이드 플레이트렛들은 일반적인 유기 용매에 분산도(dispersibility)를 감소시켜 환원된 그래핀 옥사이드 플레이트렛들의 재적층(re-stacking) 및 재응집(re-aggregation)을 유발한다.

- [88] 이러한 현상들은 폴리머 매트릭스(16)와 환원된 그래핀 옥사이드 플레이트렛(12)들 사이의 인터페이스와 관련된다. 환원된 그래핀 옥사이드 플레이트렛(12)들에서의 환원된 그래핀 옥사이드 시트들의 극성 기(polar group)들은 폴리머에 호환성을 제공한다. 특히 이중-평면 극성 기들로 인해 환원된 그래핀 옥사이드 플레이트렛들(12)은 주변의 폴리머 매트릭스(16)과 높은 호환성을 가지게 되어 상대적으로 적은 양의 환원된 그래핀 옥사이드 플레이트렛들(12)로도 고르게 분산이 된 하이브리드-그래핀 조성물(10)을 구현하게 한다. 이로 인해 결국 기존 보다 더 길어진 긴 기체/수분 억제 경로의

형성을 가능하게 하여 기체/수분 배리어 특성이 더 개선된 하이브리드-그래핀층(100)을 구현할 수 있다.

- [89] 반면에 폴리머 매트릭스(16)와 감소된 호환성을 가진 환원된 그래핀 옥사이드 플레이트렛(12)에서는 재응집과 재적층 현상이 나타나게 되어 기체/수분 억제 경로의 형성을 하기 위해서는 더 많은 양의 환원된 그래핀 옥사이드 플레이트렛들(12)이 필요할 뿐만 아니라 재응집과 재적층 현상 때문에 광 투과율도 나빠진다. 충분한 광 투과율을 확보하기 위해서 하이브리드-그래핀 조성물(10)에서 환원된 그래핀 옥사이드 플레이트렛들(12)의 양을 감소시키면 충분한 길이의 기체/수분 억제 경로를 만들기 힘들어져서

하이브리드-그래핀층(100)의 기체/수분 배리어 특성이 나빠질 수밖에 없다.

- [90] 화학적 환원법을 사용해서 그래핀 옥사이드 플레이트렛들을 환원시키는 중 여러 번 반복되는 여과(filtration), 건조(drying process) 및 재-분산(re-dispersion) 과정들도 환원된 그래핀 옥사이드 플레이트렛(12)들의 재-응집 및 재-적층을 큰 이유 중에 하나이다. 하이브리드-그래핀 조성물(10)에 계면 활성제(surfactant)를 첨가하여 하이브리드-그래핀 조성(10)물 안에서 환원된 그래핀 옥사이드 플레이트렛(12)들의 분산에 도움을 줄 수는 있지만, 한번 응집된 환원된 그래핀 옥사이드 그래핀 플레이트렛들(12)은 계면 활성제를 사용한다고 해서 다시 분리 되기 힘들다. 다시 강조하지만, 환원된 그래핀 옥사이드 플레이트렛(12)들의 재응집/재적층은 환원된 그래핀 옥사이드 플레이트렛(12)들에 의해 생성된 기체/수분 침투억제 경로를 통하여 스며드는 것보다 기체/수분 침투억제 경로 없이 바로 폴리머 매트릭스(16) 통해 스며들 가능성을 증가시키기 때문에 하이브리드-그래핀층(100)의 기체/수분 배리어 특성을 감소시킬 수 있다.

- [91] 에어로졸(aerosol) 방법

- [92] 따라서, 일 실시예에서, 에어로졸 열분해 방법 통해서 그래핀 옥사이드 플레이트렛들을 환원한다. 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 에어로졸 열분해 방법을 사용하여 하이브리드-그래핀 조성물(10)을 제조하는 예시적인 방법(300)을 도시한다. 도 3에서 나타낸 것과 같이 에어로졸 열분해 방법을 사용하여 하이브리드-그래핀 조성물(10)을 제조하는 방법은 단일 또는 수개의 층(2 내지 10층)으로 이루어진 그래핀 옥사이드 시트들로 이루어진 그래핀 옥사이드 플레이트렛들이 분산된 전구체 용액을 제조하는 단계(S310)를 포함한다. 일 실시예에서 전구체 용액은 본 명세서에서의 도 2를 참조하여 설명된 그래핀 옥사이드 플레이트렛들이 분산된 콜로이드 용액과 유사한 방식으로 준비된 그래핀 옥사이드 플레이트렛들 콜로이드 용액일 수 있다. 또 다른 실시예에서, 전구체 용액은 상술한 그래핀 옥사이드 플레이트렛들이 분산된 콜로이드 용액과 금속 나노 파티클들이 분산된 용액을 혼합하여 만들어 질 수 있다. 또한, 상기 전구체 용액을 교반하고 균질한 분산물을 얻기 위해 초음파 분쇄를 병행 할 수 있다.

- [93] 에어로졸 열분해 방법을 사용하여 하이브리드-그래핀 조성물(10)을 제조하는

방법은 전구체 용액을 에어로젤 액적(dropplets) 형태로 변형하는 단계(S320)을 포함한다. 에어로젤 액적(dropplets) 형태로 변형하는 단계로서, 예를 들어, 초음파 분무기(ultrasonic nebulizer)를 사용하여 전구체 용액을 수 내지 수십 마이크로미터의 지름을 갖는 에어로젤 액적 형태로 변형시켜 분무시킬 수 있다.

- [94] 에어로젤 열분해 방법을 사용하여 하이브리드-그래핀 조성물(10)을 제조하는 방법은 상기 에어로젤 액적을 가열로(furnace)로 통과시켜 물 분자들을 증발시키고 그래핀 옥사이드 플레이트렛들을 환원시키는 단계(S330)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(N₂) 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.

- [95] 가열로의 온도는 300°C 내지 2000°C의 범위일 수 있다. 가열로의 온도는 단순히 에어로젤 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 에어로젤 액적의 양(Volume)과 속도(Flow Rate), 그리고 이런 것들에 따라서 결정되는 에어로젤 액적의 가열로 내에서의 체류 시간(Residence Time)에 따라서 결정 될 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.

- [96] 이 뿐만 아니라, 에어로젤화된 전구체 용액의 구성 및 구성비 또한 가열로의 온도와 에어로젤 액적의 적정 체류시간을 결정하는 중요한 요소가 된다. 더 자세히 설명하자면, 에어로젤화된 전구체 용액에 금속 나노 파티클들이 같이 포함되어 있는 경우, 가열로 안의 환원 분위기는 그래핀 옥사이드 플레이트렛들의 환원시키지만 금속 나노 파티클들을 산화시키지는 못한다. 그러나 가열로의 온도 및 에어로젤 액적의 체류시간에 따라 금속 나노 파티클들이 환원된 그래핀 플레이트렛들의 표면에 붙게 할 수는 있다. 환원된 그래핀 플레이트렛들의 표면에 붙은 금속 나노 파티클들은 하이브리드-그래핀층 내에서 환원된 그래핀 플레이트렛들 이 주변의 폴리머 매트릭스와 더 단단히 결합되고, 더 나아가서 환원된 그래핀 플레이트렛들간에 전기적 네트워크를 형성하기에 더 용이하게 작용할 수 있다. 하지만 가열로의 온도 및 에어로젤 액적의 체류 시간이 과할 경우, 금속 나노 파티클들이 환원된 그래핀 플레이트렛을 둘러싼 형태로 만들어질 수 있다. 이런 경우에는 오히려 환원된 그래핀 플레이트렛의 특성을 잃어버리게 되는 현상이 초래할 수 있다. 금속 나노 파티클의 종류에 따라 상술한 현상들이 생기는 온도와 체류 시간이 다를 수 있기 때문에, 금속 나노 파티클이 에어로젤 액적에 포함된 실시예들에서는 포함된 금속 나노 파티클들의 종류에 따라서 가열로의 온도 및

에어로졸 액적의 체류시간이 조정 될 수 있다. 예를 들어, 상기 서술된 금속 나노 파티클 중 하나를 포함하는 경우에 가열로의 온도는 900°C 또는 그 이하인 것이 바람직하다.

- [97] 더 효율적인 환원 분위기를 만들기 위해 가열로 안에 수소(H_2) 혹은 그 외의 활성 혹은 휘발성 특징을 가진 환원 가스를 더 추가하는 단계(S325)을 더 포함할 수도 있다. 이 경우, 가열로 내의 환원 분위기에서의 환원 가스와 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 환원 가스를 높은 비율로 사용하는 것에는 여러 가지 제약이 있을 수 있다. H_2 와 같은 휘발성 환원 가스를 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 이와 같은 비활성 환원 가스가 차지하는 비율은 50% 이상일 수 있고, 보다 바람직하게는 75% 이상일 수 있다. 도 3에서, 추가적인 환원 가스를 주입하는 단계(S325)가 별도의 공정 과정으로 나타나 있지만, 에어로젤 액적을 가열로(furnace)로 통과시켜 그래핀 옥사이드 플레이트렛들을 환원시키는 단계(S330)에서 비활성기 가스와 함께 가열로 안으로 주입될 수도 있다. 또한 에어로졸 열분해 방법을 사용하여 하이브리드-그래핀 조성물(10)을 제조하는 다른 실시예에서는, 도 3에서 설명된 방법과는 다르게 추가적인 환원 가스를 사용하지 않고 비활성기 가스와 열(heat)만으로도 그래핀 플레이트렛들을 환원시켜 하이브리드-그래핀 조성물(10)을 제조할 수도 있다.
- [98] 상술한 방식으로 그래핀 옥사이드 플레이트렛들을 환원시킴으로써 액상에서 화학적으로 환원된 그래핀 옥사이드 플레이트렛들보다 월등히 적은 결함을 갖는 환원된 그래핀 옥사이드 플레이트렛들을 얻을 수 있다. 특히, 가열로 내의 환원 분위기는 그래핀 옥사이드 플레이트렛들의 산소 작용기들과 반응하여, 잔여 작용기들이 실질적으로 모두 제거된 양질의 환원된 그래핀 옥사이드 플레이트렛들을 얻을 수 있도록 한다.
- [99] 하지만 상술한 에어로졸 열분해 환원 방법을 사용하더라도, 반데르발스 결합력은 환원된 그래핀 옥사이드 플레이트렛을 테플론 여과막과 같은 보편적인 여과막을 사용해서 포집하고 용액 공정을 위해 다시 용액으로 분산하는 과정을 거치게 되면 그 과정에서 환원된 그래핀 옥사이드 플레이트렛들을 재응집/재적층을 일으킬 수 있고, 환원된 그래핀 옥사이드 플레이트렛들이 하이브리드-그래핀 조성물 내에서 균일하게 분산되지 않는 현상을 초래한다. 상술한 바와 같이, 하이브리드-그래핀 조성물에서 환원된 그래핀 옥사이드 플레이트렛들의 분산이 균일하지 못한 경우, 결과적으로 하이브리드-그래핀층의 기체/수분 배리어 특성 및 전기적 특성의 감소로 이어진다.
- [100] 따라서, 본 명세서에 기재된 에어로졸 열분해 방법을 사용하는

하이브리드-그래핀 조성물(10) 제조방법의 실시예들은, 가열로를 통과하여 환원된 그래핀 옥사이드 플레이트렛들이 분산되어 있는 증기를 환원된 그래핀 옥사이드 플레이트렛들간의 재-응집을 억제하기 용이한 계면 활성제가 섞여있는 수용성 용액(예를 들어, 유기 용매)에 곧바로 통과시켜서 용액 안에 바로 포집하는 단계(S340)를 포함한다. 기체 중의 환원된 그래핀 옥사이드 플레이트렛을 곧바로 계면 활성제가 포함된 수용성 용액을 사용해서 포집할 경우 여과, 건조 공정 및 재-분산과 같은 환원된 그래핀 옥사이드 플레이트렛들의 재-응집 및 재-적층을 야기하는 과정들을 거치지 않고도 바로 원하는 표면에 각종 용액 공정을 통해 도포 시킬 수 있고 재응집/재적층의 빈도 또한 훨씬 낮은 환원된 그래핀 옥사이드 플레이트렛 용액을 얻을 수 있다. 한 예로, 수용성 용액은 환원된 그래핀 옥사이드 플레이트렛들의 응집을 억제하는 성능을 가진 계면 활성제가 1% 내지 5%와 혼합된 DI일 수도 있고, 수용성 용액의 온도는 20°C 내지 100°C 사이일 수 있다.

[101] 에어로졸 열분해 방법을 사용하는 하이브리드-그래핀 조성물(10) 제조방법은 상술한 방법으로 얻어진 환원된 그래핀 옥사이드 플레이트렛 용액과 금속 나노 파티클, 그리고 폴리머를 혼합하여 하이브리드-그래핀 조성물을 생성하는 단계(S350)를 포함한다. 본 발명의 예시적인 실시예에서, 금속 나노 파티클들과 폴리머를 환원된 그래핀 옥사이드 플레이트렛들을 함유하는 수용성 용액에 혼합하여 하이브리드-그래핀 조성물(10)을 생성하는 단계(S350)를 위에서 설명한 환원된 그래핀 옥사이드 플레이트렛들이 분산되어 있는 증기를 계면 활성제가 섞여 있는 수용성 용액으로 바로 포집하는 단계(S340)와 별개의 단계로서 설명하였다. 하지만, 환원된 그래핀 옥사이드 플레이트렛 용액과 금속 나노 파티클, 그리고 폴리머를 혼합하여 하이브리드-그래핀 조성물을 생성하는 단계(S350)는 여러 가지 방법으로 이루어 질 수 있다.

[102] 예를 들어, 상술한 바와 같이 실시예들 중에는 금속 나노 파티클들이 전구체 용액에 분산되어, 에어로졸 액적 형태로 가열로들 통과한 후 환원된 그래핀 옥사이드 플레이트렛들과 함께 증기 중에 분산되어 용액을 이용하여 포집하는 과정을 통해 이미 금속 나노 파티클들이 포함된 환원된 그래핀 옥사이드 플레이트렛 용액을 얻는 것도 가능하다. 또한 금속 나노 파티클들이 분산되어 있지 않은 전구체 용액을 사용하더라도 환원된 그래핀 옥사이드 플레이트렛들이 분산되어있는 증기를 금속 나노 파티클들이 분산되어 있는 용액을 이용하여 포집할 수도 있다. 금속 나노 파티클들이 포함된 전구체 용액을 사용하거나 금속 나노 파티클들이 이미 분산되어있는 용액을 이용하여 가열로부터의 증기를 포집하는 경우에는 포집된 용액에 폴리머를 더 추가하여서 하이브리드-그래핀 조성물을 생성할 수 있다. 물론 환원된 그래핀 옥사이드 플레이트렛들이 분산되어있는 증기를 금속 나노 파티클들과 액상의 폴리머가 포함 함께 포함된 용액을 이용하여 포집 할 수도 있다. 이때 폴리머는 환원된 그래핀 옥사이드 플레이트렛들과 금속 나노 파티클들이 서로 응집하는

현상을 억제시킬 수 있는 안정제(Stabilizer)의 역할을 하는 폴리머를 포함할 수도 있다.

[103] 상술한 방법들 이외에도 하이브리드-그래핀 조성물을 생성하는 단계에서 금속 나노 파티클들이 분산되어 있는 용액과 폴리머가 녹아 있는 용액을 따로 준비한 후 환원된 그래핀 옥사이드 플레이트렛 용액과 혼합하는 방법을 사용하는 것도 가능하다. 하이브리드-그래핀 조성물에 첨가되는 폴리머는 용액 상태로 따로 준비한 후 환원된 그래핀 옥사이드 플레이트렛 용액과 혼합하여 하이브리드-그래핀 조성물을 생성할 수 있다.

[104] 하이브리드-그래핀 조성물 생성과정에서 금속 나노 파티클들 또한 환원된 그래핀 옥사이드 플레이트렛들의 제-응집을 야기할 수도 있으므로, 증기의 포집에 사용되는 수용성 용액에 포함되는 계면 활성제의 종류 및 비율은 수용성 용액 안에서 금속 나노 파티클의 중량비, 환원된 그래핀 플레이트렛과의 비율뿐만 아니라 하이브리드-그래핀 조성물에 추가될 폴리머의 종류와 수용성 용액의 온도 등 여러 가지 요소들을 고려하여 금속 나노 파티클들의 첨가에 의한 환원된 그래핀 옥사이드 플레이트렛들의 제-응집을 억제하도록 조정될 수도 있다.

[105] 도 4a는 본 발명의 일 실시예에 따른 하이브리드-그래핀층을 이용하는 예시적인 터치 스크린 패널을 도시하는 평면도이다. 도 4b는 도 4a의 IVb-IVb'를 따른 단면도이다. 도 4a 및 도 4b에서는 본 발명의 전자 디바이스로서 터치 스크린 패널(400)을 도시하였다. 도 4a 및 도 4b를 참조하면, 터치 스크린 패널(400)에서 하이브리드-그래핀층(410), 제1 터치 감지부(420), 제2 터치 감지부(430) 및 절연층(440)이 기판(450)상에 형성되어있다. 도 4a에서는 설명의 편의를 위해 절연층(450)을 도시하지 않았으며, 하이브리드-그래핀층(410)에 대한 해칭을 도시하였다.

[106] 도 4a 및 도 4b를 참조하면, 기판(450) 상에 하이브리드-그래핀층(410)이 형성된다. 하이브리드-그래핀층(410)은 제1 영역(412) 및 제2 영역(414)을 갖는다. 하이브리드-그래핀층(410)의 제2 영역(414)은 하이브리드-그래핀층(410)의 제1 영역(412)보다 높은 면저항값을 갖는다. 제1 영역(412)과 제2 영역(414)의 면저항값의 차이를 이용하여 하이브리드-그래핀층(410)은 터치 스크린 패널(400)을 구현할 수 있다. 제1 영역(412)과 제2 영역(414) 사이의 면저항 값의 차이는 제 1 영역(412)과 제2 영역(414)이 디바이스에 의해서 각각 구별이 될 수 있을 만큼 충분한 차이를 가진다. 하이브리드-그래핀층(410)의 제1 영역(412) 및 제2 영역(414)을 구성하는 하이브리드-그래핀 조성물은 도 1a 및 도 1b에서 설명된 하이브리드-그래핀층(100)의 제1 영역(110) 및 제2 영역(120)을 각각 구성하는 하이브리드-그래핀 조성물(10)과 동일하다.

[107] 하이브리드-그래핀층(410) 상에는 절연층(440)이 형성된다. 절연층(440)은 하이브리드-그래핀층(410)의 각각의 제1 영역(412)의 일부 영역을 오픈시키는

개구부를 갖는다. 절연층(440)은 하이브리드-그래핀층(410)의 제1 영역(412)과 제1 터치 감지부(420)를 절연시키기 위한 구성으로서, 절연 물질로 형성되고, 연성의 투명 절연 물질로 형성될 수 있다.

[108] 절연층(440) 상에 제1 터치 감지부(420)가 형성된다. 제1 터치 감지부(420)는 도전성 물질로 형성된다. 예를 들어, 제1 터치 감지부(420)는 ITO와 같은 투명 도전성 물질로 형성될 수도 있고, 메쉬(mesh) 구조의 금속 물질로 형성될 수도 있다. 제1 터치 감지부(420)는 복수의 감지 전극을 갖고, 제1 터치 감지부(420)의 복수의 감지 전극은 제1 방향으로 서로 연결되도록 형성된다. 예를 들어, 도 4a에 도시된 바와 같이 제1 터치 감지부(420)의 복수의 감지 전극은 평면 상에서 세로 방향으로 서로 연결되도록 형성되어, 제1 터치 감지부(420)도 세로 방향으로 연장된다.

[109] 하이브리드-그래핀층(410) 및 절연층(440) 상에 제2 터치 감지부(430)가 형성된다. 제2 터치 감지부(430)는 도전성 물질로 형성되고, 제1 터치 감지부(420)와 동일한 물질로 형성될 수 있다. 제2 터치 감지부(430)는 복수의 감지 전극을 갖고, 제2 터치 감지부(430)의 복수의 감지 전극은 제2 방향으로 서로 분리되도록 형성된다. 제2 터치 감지부(430)의 복수의 감지 전극은 서로 분리되도록 형성되나, 도 4b에 도시된 바와 같이, 서로 인접하는 제2 터치 감지부(430)의 감지 전극은 절연층(440)의 개구부를 통해 하이브리드-그래핀층(410)의 동일한 제1 영역(412)과 접하고, 하이브리드-그래핀층(410)의 제1 영역(412)을 통해 전기적으로 연결된다. 따라서, 동일한 행에 위치한 제2 터치 감지부(430)의 감지 전극은 모두 전기적으로 연결된다.

[110] 터치 스크린 패널(400)은 제1 터치 감지부(420) 및 제2 터치 감지부(430)를 사용하여 사용자로부터의 터치 입력을 감지한다. 예를 들어, 제1 터치 감지부(420) 및 제2 터치 감지부(430) 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(400)의 소정의 위치에 사용자의 터치가 발생하는 경우, 터치 스크린 패널(400)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.

[111] 한편, 본 명세서에서는 제1 터치 감지부(420) 및 제2 터치 감지부(430)가 모두 감지 전극을 포함하는 것으로 설명되었으나, 제1 터치 감지부(420) 및 제2 터치 감지부(430) 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(400)은 구동 전극 패턴에 의해 공급된 감지 신호 및 감지 전극 패턴에서 감지된 정전 용량의 변화량에 기초하여 사용자의 터치 위치를 감지할 수 있다.

[112] 도 4a 및 도 4b에서는 제1 터치 감지부(420)와 제2 터치 감지부(430)가 각각 분리되어 도전성 물질로 형성되는 것으로 도시하였으나, 제1 터치 감지부(420)와 제2 터치 감지부(430)도 하이브리드-그래핀층을 사용하여 형성될 수 있다. 예를 들어, 도 4a 및 도 4b에 도시된 바와 같은 제1 터치 감지부(420)와 제2 터치 감지부(430)에 대응하는 영역은 도전 영역이고, 제1 터치 감지부(420)와 제2 터치 감지부(430) 사이의 공간이 비도전 영역은 비도전 영역인 하이브리드-그래핀층이, 개구부를 갖는 절연층(460) 상에 형성될 수 있다.

[113] 본 발명의 일 실시예에 따른 터치 스크린 패널(400)에서는 사용자의 터치 입력을 감지하기 위한 감지 전극으로 하이브리드-그래핀층(410)을 사용한다. 상술한 바와 같이 하이브리드-그래핀층(410)을 기판(450)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(400)에서 감지 전극으로 사용되는 하이브리드-그래핀층(410)은 상술한 바와 같이 우수한 기체/수분 배리어층으로 기능할 수 있다. 따라서, 터치 스크린 패널(400)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(400)의 ITO 물질을 하이브리드-그래핀층(400)으로 대체하여 플렉서블 전자 디바이스 구현이 가능하다.

[114] 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 하이브리드-그래핀층을 이용하는 예시적인 박막 트랜지스터를 도시하는 단면도이다. 도 5에서는 본 발명의 전자 디바이스로서 박막 트랜지스터(500)를 도시하였다. 도 5를 참조하면, 박막 트랜지스터(500)는 게이트 전극(530), 액티브층(520) 및 하이브리드-그래핀층(510)을 포함한다. 도 5에서는 박막 트랜지스터(500)가 인버티드 스테거드(inverted staggered) 구조의 박막 트랜지스터인 것으로 도시하였다.

[115] 기판(590) 상에 게이트 전극(530)이 형성된다. 게이트 전극(530)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(530) 상에 게이트 전극(530)과 액티브층(520)을 절연시키기 위한 게이트 절연층(591)이 형성된다. 게이트 절연층(591)은 실리콘 산화막, 실리콘 질화막 또는 이들의 복층으로 이루어질 수 있다. 게이트

절연층(591) 상에 게이트 전극(520)과 중첩하도록 액티브층(530)이 형성된다. 액티브층(530)은 박막 트랜지스터(500) 구동 시 채널이 형성되는 층으로서, 옥사이드 반도체로 형성될 수 있다.

- [116] 액티브층(530)이 형성된 게이트 절연층(591) 상에 하이브리드-그래핀층(510)이 형성된다. 하이브리드-그래핀층(510)은 제1 영역(540, 550) 및 제2 영역(560)을 갖는다. 하이브리드-그래핀층(510)의 제2 영역(560)은 하이브리드-그래핀층(510)의 제1 영역(540, 550)보다 높은 면저항값을 갖는다. 하이브리드-그래핀층(510)의 제1 영역(540, 550)은 전극으로서 사용되고, 제2 영역(560)은 절연 부분으로 사용될 수 있도록, 제1 영역(540, 550)과 제2 영역(560) 사이의 전기적 특성의 차이는 충분히 크다. 하이브리드-그래핀층(510)의 제1 영역(540, 550) 및 제2 영역(560)을 구성하는 하이브리드-그래핀 조성물은 도 1a 및 도 1b에서 설명된 하이브리드-그래핀층(100)의 제1 영역(110) 및 제2 영역(120)을 각각 구성하는 하이브리드-그래핀 조성물(10)과 동일하다.

- [117] 하이브리드-그래핀층(510)의 제2 영역(560)이 제1 영역(540, 550) 보다 높은 면저항값을 갖게 하기 위해, 상술한 바와 같이 하이브리드-그래핀층(510)의 제2 영역(560)에 대해 산 처리 방법이 사용될 수 있다. 이 경우, 하이브리드-그래핀층(510)의 제2 영역(560)에 대한 산 처리는 하이브리드-그래핀층(510)이 액티브층(520) 및 게이트 절연층(591) 상에 코팅된 후 이루어질 수도 있고, 산 처리가 먼저 수행된 후 하이브리드-그래핀층(510)이 코팅될 수도 있다. 또한 상술한 바와 같이 하이브리드-그래핀층(510)의 제2 영역(560)에 대해 레이저 처리 방법을 사용하여 제2 영역(560)에 표면 및 매립되어 있는 금속 나노 파티클들을 산화시킬 수 있다.

- [118] 하이브리드-그래핀층(510)의 제1 영역(540, 550) 각각은 액티브층(520)과 접하고, 하이브리드-그래핀층(500)의 제2 영역(560)은 제1 영역(540)과 제1 영역(560)을 절연시킨다. 하이브리드-그래핀층(510)의 제1 영역(540, 560) 중 하나는 박막 트랜지스터(500)의 소스 전극으로 기능하고, 다른 하나는 박막 트랜지스터(500)의 드레인 전극으로 기능한다.

- [119] 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(500)에서는 소스 전극 및 드레인 전극으로 금속 전극을 사용하는 대신 하이브리드-그래핀층(510)을 사용하므로, 옥사이드의 특성 향상을 위한 고온 열처리 시에 발생할 수 있는 전극 산화 현상을 방지할 수 있어, 박막 트랜지스터(500)의 안정적인 전기적 특성이 확보되고, 액티브층(520)과 소스 전극 및 드레인 전극 사이의 안정적인 오믹 컨택(Ohmic

contact) 또한 확보될 수 있다.

- [120] 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 스타퍼(etch stopper)를 형성한 후 소스 전극 및 드레인 전극을 형성하는 방식이 일반적으로 사용되고 있다. 그러나, 본 발명의 일 실시예에 따른 박막 트랜지스터(500)에서는 증착을 통해 형성되는 소스 전극 및 드레인 전극으로 금속 전극을 사용하는 대신, 용액 공정을 사용하여 코팅되는 하이브리드-그래핀층(510)을 사용하므로, 에치 스타퍼를 형성하지 않아도 되고, 이에 따라 제조 비용 및 제조 공정 시간을 감소시킬 수 있다.
- [121] 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(500)에서는 소스 전극 및 드레인 전극으로 사용되는 하이브리드-그래핀층(510)이 상술한 바와 같은 우수한 기체/수분 배리어 특성을 가지므로, 하이브리드-그래핀층(510)이 패시베이션층과 같은 기능을 수행할 수 있다. 따라서, 별도의 패시베이션층이 형성되지 않아도 되므로, 패시베이션층 형성에 필요한 추가적인 비용을 감소시킬 수 있다.
- [122] 도 5에서는 소스 전극 및 드레인 전극만이 하이브리드-그래핀층(510)으로 형성된 것으로 도시하였으나, 게이트 전극 또한 하이브리드-그래핀층으로 형성될 수 있다. 또한, 도 5에서는 박막 트랜지스터(500)가 인버티드 스테거드 구조의 박막 트랜지스터인 것으로 도시하였으나, 코플래너 구조의 박막 트랜지스터에도 전극 형성 시 하이브리드-그래핀층(510)이 사용될 수 있다. 또한, 옥사이드 반도체가 아닌 비정질 실리콘, 다결정 실리콘 등과 같은 물질로도 액티브층(520)이 형성될 수 있다.
- [123] 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.
- [124] 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 하이브리드-그래핀층을 이용하는 예시적인 유기 발광 표시 장치를 도시하는 단면도이다. 도 6에서는 본 발명의 전자 디바이스로서 유기 발광 표시 장치(600)를 도시하였다. 도 6을 참조하면, 유기 발광 표시 장치(600)는 애노드(651), 유기 발광층(652) 및 캐소드(653)를 포함하는 유기 발광 소자(650), 보조 전극(640) 및 격벽(660)을 포함한다. 도 6에서는 설명의 편의를 위해 평탄화층(611) 상에 형성된 유기 발광 소자(650), 보조

전극(640) 및 격벽(660)만을 도시하였으며, 유기 발광 표시 장치(600) 구동에 필요한 박막 트랜지스터 등에 대한 도시는 생략하였다. 본 명세서에서 유기 발광 표시 장치(600)는 탑 에미션(top emission) 방식의 유기 발광 표시 장치이다.

- [125] 평탄화층(611) 상에 애노드(651), 유기 발광층(652) 및 캐소드(653)를 포함하는 유기 발광 소자(650)가 형성된다. 평탄화층(611) 상에 형성되는 애노드(651)는 반사율이 우수한 도전층인 반사층(655) 및 반사층(655) 상에 형성되고 유기 발광층(652)에 정공(hole)을 공급하기 위해 일함수가 높은 도전성 물질로 이루어진 투명 도전층(654)을 포함한다. 애노드(651) 상에 유기 발광층(652)이 형성된다. 유기 발광층(652) 상에 형성되는 캐소드(653)는 유기 발광층(652)에 전자(electron)을 공급하기 위해 일함수가 낮은 도전성 물질로 이루어진 메탈층(656) 및 메탈층(656) 상에 형성되는 하이브리드-그래핀층(610)을 포함한다. 하이브리드-그래핀층(610)을 구성하는 하이브리드-그래핀 조성물은 도 1a 및 도 1b에서 설명된 하이브리드-그래핀층(100)의 제1 영역(110)을 구성하는 하이브리드-그래핀 조성물(10), 즉, 산화되지 않은 금속 나노 파티클(14)을 포함하는 하이브리드-그래핀 조성물(10)이다. 도 6에서는 2개의 유기 발광 소자(650)가 도시되었으나, 설명의 편의상 도 6에서 우측에 위치한 유기 발광 소자(650)에만 도면 부호를 표시하였다.
- [126] 평탄화층(611) 상에서 2개의 유기 발광 소자(650) 사이에 보조 전극(640)이 형성된다. 보조 전극(640)은 탑 에미션 방식의 유기 발광 표시 장치에서 발생할 수 있는 전압 강하 현상을 보완하기 위한 전극으로서, 애노드(651)와 동일한 물질로 형성된다. 구체적으로, 보조 전극(640)은 투명 도전층(641) 및 반사층(642)으로 형성된다.
- [127] 평탄화층(611) 상에는 뱅크(620)가 형성된다. 뱅크(620)는, 도 6에 도시된 바와 같이, 보조 전극(640)의 일 측과 유기 발광 소자(650)의 애노드(651)의 일 측을 커버하도록 형성된다.
- [128] 보조 전극(640) 상에 격벽(660)이 형성된다. 격벽(660)은 역 테이퍼(taper) 형상으로 형성되어, 격벽(660)을 기준으로 우측에 도시된 유기 발광 소자(650)의 유기 발광층(651)과 좌측에 도시된 유기 발광 소자의 유기 발광층(652)을 단절시킨다. 구체적으로, 유기 발광층(652)을 형성하기 위해 유기 발광 물질을 평탄화층(611) 전면 상에서 증착시키는 방식이 사용되는데, 유기 발광 물질은 스텝 커버리지(step coverage)가 좋지 않으므로 유기 발광 소자(650)의 유기 발광층(652)은 역 테이퍼 형상의 격벽(660)에 의해 단절되고, 격벽(660) 상에 유기 발광층(662)이 형성된다. 또한, 캐소드(653)의 메탈층(656)으로 사용되는 물질인 금속 물질들의 경우 일반적으로 스텝 커버리지가 좋지 않으므로, 캐소드(653)의 메탈층(656) 또한 역 테이퍼 형상의 격벽(660)에 의해 단절된다.
- [129] 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 발광 표시 장치(600)에서 캐소드(653)는 하이브리드-그래핀층(610)을 포함하고, 하이브리드-그래핀층(610)은 용액 공정으로 형성된다. 하이브리드-그래핀층(610)을 형성하는 하이브리드-그래핀

조성물의 점성에 따라 하이브리드-그래핀층(610)의 스택 커버리지가 결정될 수 있다. 따라서 원하는 하이브리드-그래핀층(610)의 스택 커버리지를 구현하기 위해서 하이브리드-그래핀 조성물을 제조 시에 추가되는 폴리머, 금속 나노 파티클 그리고 환원된 그래핀 플레이트렛의 구성비를 조절하여 점도를 조절할 수 있다. 또한 바인더를 추가로 더 첨가하여 점성을 얻을 수도 있다. 따라서, 도 6에 도시된 바와 같이, 하이브리드-그래핀층(610)은 격벽(660)에 의해 단절되지 않고 격벽(660) 아래에서 격벽(660)과 बैं크(620) 사이에서 노출된 보조 전극(640)과 접할 수 있고, 캐소드(650)의 메탈층(656)과 보조 전극(640) 사이의 전기적 연결을 제공할 수 있다.

[130] 또한, 유기 발광층(652)을 구성하는 물질들은 수분 및 산소에 매우 취약하므로, 유기 발광층(652)에 대한 외부로부터의 수분 및 산소 침투를 최소화하기 위한 구성이 필요하다. 이에, 박막 봉지(TFE)와 같은 별도의 봉지부가 유기 발광 표시 장치(600)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(600)에서는 캐소드(653)에 포함되는 하이브리드-그래핀층(610)이 상술한 바와 같은 우수한 기체/수분 배리어 특성을 가지므로, 하이브리드-그래핀층(610)이 봉지부와 같은 기능을 수행할 수 있다. 따라서, 별도의 봉지부가 형성되지 않아도 되므로, 제조 공정 측면에서 유리함이 있다.

[131] 도 6에서는 캐소드(653)가 메탈층(656) 및 하이브리드-그래핀층(600)을 포함하는 것으로 설명되었으나, 캐소드(653)는 유기 발광층(652)에 전자를 제공하는 메탈층(656)만으로 구성되고, 하이브리드-그래핀층(600)은 캐소드(653)에 포함되지 않는 것으로 정의될 수도 있다.

[132] 이하에서는, 본 발명의 일 실시예에 따른 하이브리드-그래핀층의 다양한 특징들에 대해 설명한다.

[133] 본 발명의 다른 특징에 따르면, 복수의 환원된 그래핀 플레이트렛들을 상호 연결시키는 복수의 금속 나노 파티클들은 하이브리드-그래핀층의 복수의 환원된 그래핀 플레이트렛들을 결함을 생성하지 않는 방법에 의해 산화 가능한 금속 물질인 것을 특징으로 한다.

[134] 본 발명의 또 다른 특징에 따르면, 복수의 금속 나노 파티클들은 복수의 환원된 그래핀 플레이트렛들 보다 더 작은 면적을 가진 것을 특징으로 한다.

[135] 본 발명의 또 다른 특징에 따르면, 금속 나노 파티클들은 약 4 내지 약 11의 pKa를 갖는 산 혹은 레이저 처리에 의해 산화가 가능한 금속 나노 파티클들인 것을 특징으로 한다.

[136] 본 발명의 또 다른 특징에 따르면, 복수의 금속 나노 파티클은 백금(Pt),

- 니켈(Ni), 구리(Cu), 은(Ag), 금(Au) 및 이들의 조합 중 하나인 것을 특징으로 한다.
- [137] 본 발명의 또 다른 특징에 따르면, 하이브리드-그래핀층의 제1 영역은 $1\text{k}\Omega/\text{square}$ 이상의 면저항값을 갖고, 하이브리드-그래핀층의 제2 영역은 $10\text{k}\Omega/\text{square}$ 이상의 면저항값을 갖는 것을 특징으로 한다.
- [138] 본 발명의 또 다른 특징에 따르면, 제1 영역과 제2 영역 사이의 면저항 차이는 $100\Omega/\text{square}$ 이상인 것을 특징으로 한다.
- [139] 본 발명의 또 다른 특징에 따르면, 복수의 환원된 그래핀 플레이트렛들은 1:10000의 종횡비(aspect ratio)를 갖는 것을 특징으로 한다.
- [140] 본 발명의 또 다른 특징에 따르면, 하이브리드-그래핀층은 약 10nm 내지 $100\mu\text{m}$ 의 두께를 갖는 것을 특징으로 한다.
- [141] 본 발명의 또 다른 특징에 따르면, 복수의 환원된 그래핀 플레이트렛들은 산소 작용기들이 실질적으로 제거된 환원된 그래핀 플레이트렛들인 것을 특징으로 한다.
- [142] 본 발명의 또 다른 특징에 따르면, 복수의 환원된 그래핀 플레이트렛들이 포함하는 층의 개수의 평균값은 2 내지 10인 것을 특징으로 한다.
- [143] 본 발명의 또 다른 특징에 따르면, 복수의 환원된 그래핀 플레이트렛들의 평균 횡방향 길이는 약 $0.1\mu\text{m}$ 내지 약 $10\mu\text{m}$ 이고, 금속 나노 파티클의 평균 지름은 약 1 nm 내지 약 50 nm 인것을 특징으로한다.
- [144] 본 발명의 또 다른 특징에 따르면, 복수의 환원된 그래핀 플레이트렛들은 1.5:5000의 종횡비(aspect ratio)를 갖는 것을 특징으로 한다.
- [145] 본 발명의 또 다른 특징에 따르면, 하이브리드-그래핀층에 포함된 복수의 환원된 그래핀 플레이트렛들과 금속 나노 파티클의 비율은 50:50인 것을 특징으로 한다.
- [146] 이하에서는, 본 발명의 일 실시예에 따른 용액형 하이브리드-그래핀 조성물의 다양한 특징들에 대해 설명한다.
- [147] 본 발명의 다른 특징에 따르면, 용액형 하이브리드-그래핀 조성물은 복수의 환원된 그래핀 플레이트렛 및 복수의 산화 가능한 금속 나노 파티클의 분산을 용이하게 하는 계면 활성제를 더 포함하는 것을 특징으로한다.
- [148] 본 발명의 또 다른 특징에 따르면, 최소한 하나 이상의 복수의 금속 나노 파티클은 최소한 하나 이상의 환원된 그래핀 플레이트렛의 표면에 붙어있는 것을 특징으로 한다.
- [149] 본 발명의 또 다른 특징에 따르면, 하이브리드-그래핀 조성물에 포함된 복수의 환원된 그래핀 플레이트렛들 중 최소한 50% 이상이 2층 이상의 환원된 그래핀 옥사이드 시트로 이루어진 것을 특징으로 한다.
- [150] 본 발명의 또 다른 특징에 따르면, 환원된 그래핀 플레이트렛들은 폴리머 체인에 분산을 용이하게 하는 작용기가 그래프팅(grafting)된 것을 특징으로 한다.

- [151] 이하에서는, 본 발명의 일 실시예에 따른 전자 장치의 다양한 특징들에 대해 설명한다.
- [152] 본 발명의 다른 특징에 따르면, 제2 영역의 제2 필러는 $MxOy$ 의 분자식을 가진 금속 나노 파티클이고, 분자식의 M은 백금(Pt), 니켈(Ni), 구리(Cu), 은(Ag), 금(Au)이거나, 이들의 조합이고, x 및 y는 양의 정수인 것을 특징으로 한다.
- [153] 본 발명의 또 다른 특징에 따르면, 2차원적 평면 형상을 가지는 제1 필러는 3차원적 형상을 가지는 제2 필러로 연결되어 있는 것을 특징으로 한다.
- [154] 본 발명의 또 다른 특징에 따르면, 2차원적 평면 형상을 가지는 제1 필러의 가장 긴 축으로의 길이는 약 $0.1\ \mu\text{m}$ 내지 약 $10\ \mu\text{m}$ 이고, 3차원적 형상을 가지는 제2 필러의 지름은 약 $1\ \text{nm}$ 내지 약 $50\ \text{nm}$ 인 것을 특징으로 한다.
- [155] 이하에서는, 본 발명의 일 실시예에 따른 하이브리드-그래핀층 제조 방법의 다양한 특징들에 대해 설명한다.
- [156] 본 발명의 다른 특징에 따르면, 하이브리드-그래핀층의 제2 영역에 위치한 3차원적 파티클 형상의 필러를 산화시키는 단계는, 제2 영역을 약 4 내지 11의 범위의 pKa를 갖는 산에 노출시킴에 의해 제2 영역에 위치한 3차원적 파티클 형상의 필러를 산화시키는 것을 특징으로 한다.
- [157] 본 발명의 또 다른 특징에 따르면, 하이브리드-그래핀층의 제2 영역에 위치한 3차원적 파티클 형상의 필러를 산화시키는 단계는, 제2 영역에 레이저를 조사하여 제2 영역에 위치한 3차원적 파티클 형상의 필러를 산화시키는 것을 특징으로 한다.
- [158] 본 발명의 또 다른 특징에 따르면, 하이브리드-그래핀층의 제2 영역에 위치한 3차원적 파티클 형상의 필러를 산화시키는 단계는, 제2 영역에 레이저를 조사하여 제2 영역에 매립된 3차원적 파티클 형상의 필러를 산화시키는 제1 산화공정 및 하이브리드-그래핀층의 제2 영역을 약 4 내지 11의 범위의 pKa를 갖는 산에 노출시킴에 의해 제2 영역의 하이브리드-그래핀층 상부에 위치한 3차원적 파티클 형상의 필러를 산화시키는 제2 산화 공정을 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [159] 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.

[160]

청구범위

[청구항 1]

폴리머;
상기 폴리머에 분산된 복수의 환원된 그래핀 플레이트렛들; 및
상기 폴리머의 상기 복수의 환원된 그래핀 플레이트렛들을 상호
연결시키는 복수의 금속 나노 파티클들을 포함하는
하이브리드-그래핀층에서,
상기 하이브리드-그래핀층의 제1 영역에 위치한 상기 복수의
환원된 그래핀 플레이트렛들은 산화되지 않은 상태의 상기 복수의
금속 나노 파티클들을 통해 상호 연결되고,
상기 하이브리드-그래핀층의 제1 영역보다 높은 면저항값을
가지는 상기 하이브리드-그래핀층의 제2 영역에 위치한 상기
복수의 환원된 그래핀 플레이트렛들은 산화된 상태의 상기 복수의
금속 나노 파티클들을 통해 상호 연결된 것을 특징으로 하는,
하이브리드-그래핀층.

[청구항 2]

제1항에 있어서,
상기 복수의 환원된 그래핀 플레이트렛들을 상호 연결시키는 상기
복수의 금속 나노 파티클들은 상기 하이브리드-그래핀층의 상기
복수의 환원된 그래핀 플레이트렛들을 결합을 생성하지 않는
방법에 의해 산화 가능한 금속 물질인 것을 특징으로 하는,
하이브리드-그래핀층.

[청구항 3]

제1항에 있어서,
상기 복수의 금속 나노 파티클들은 상기 복수의 환원된 그래핀
플레이트렛들 보다 더 작은 면적을 가진 것을 특징으로 하는,
하이브리드-그래핀층.

[청구항 4]

제1항에 있어서,
상기 금속 나노 파티클들은 약 4 내지 약 11의 pKa를 갖는 산 혹은
레이저 처리에 의해 산화가 가능한 금속 나노 파티클들인 것을
특징으로 하는, 하이브리드-그래핀층.

[청구항 5]

제1항에 있어서,
상기 복수의 금속 나노 파티클은 백금(Pt), 니켈(Ni), 구리(Cu),
은(Ag), 금(Au) 및 이들의 조합 중 하나인 것을 특징으로 하는,
하이브리드-그래핀층.

[청구항 6]

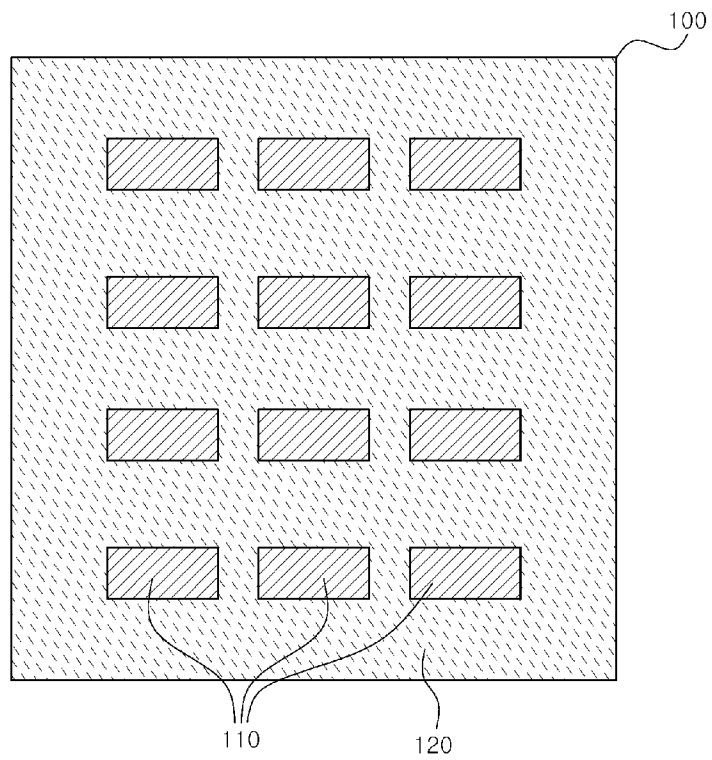
제1항에 있어서,
상기 하이브리드-그래핀층의 상기 제1 영역은 $1\text{k}\Omega/\text{square}$ 이상의
면저항값을 갖고,
상기 하이브리드-그래핀층의 상기 제2 영역은 $10\text{k}\Omega/\text{square}$ 이상의
면저항값을 갖는 것을 특징으로 하는, 하이브리드-그래핀층.

- [청구항 7] 제1항에 있어서,
상기 제1 영역과 상기 제2 영역 사이의 면저항 차이는 $100\Omega/\text{square}$ 이상인 것을 특징으로 하는, 하이브리드-그래핀층.
- [청구항 8] 제1항에 있어서,
상기 복수의 환원된 그래핀 플레이트렛들은 1:10000의 종횡비(aspect ratio)를 갖는 것을 특징으로 하는,
하이브리드-그래핀층.
- [청구항 9] 제1항에 있어서,
상기 하이브리드-그래핀층은 약 10nm 내지 $100\mu\text{m}$ 의 두께를 갖는 것을 특징으로 하는, 하이브리드-그래핀층.
- [청구항 10] 제1항에 있어서,
상기 복수의 환원된 그래핀 플레이트렛들은 산소 작용기들이 실질적으로 제거된 환원된 그래핀 플레이트렛들인 것을 특징으로 하는, 하이브리드-그래핀층.
- [청구항 11] 제1항에 있어서,
상기 복수의 환원된 그래핀 플레이트렛들이 포함하는 층의 개수의 평균값은 2 내지 10인 것을 특징으로 하는, 하이브리드-그래핀층.
- [청구항 12] 제1항에 있어서,
상기 복수의 환원된 그래핀 플레이트렛들의 평균 횡방향 길이는 약 $0.1\mu\text{m}$ 내지 약 $10\mu\text{m}$ 이고,
상기 금속 나노 파티클의 평균 지름은 약 1 nm 내지 약 50 nm 인것을 특징으로하는, 하이브리드-그래핀층.
- [청구항 13] 제1항에 있어서,
상기 복수의 환원된 그래핀 플레이트렛들은 1.5:5000의 종횡비(aspect ratio)를 갖는 것을 특징으로 하는,
하이브리드-그래핀층.
- [청구항 14] 제1항에 있어서,
상기 하이브리드-그래핀층에 포함된 상기 복수의 환원된 그래핀 플레이트렛들과 상기 금속 나노 파티클의 비율은 50:50인 것을 특징으로 하는, 하이브리드-그래핀층.
- [청구항 15] 폴리머;
복수의 환원된 그래핀 플레이트렛(platelet); 및
복수의 산화 가능한 금속 나노 파티클을 포함하는 용액형의 하이브리드-그래핀 조성물.
- [청구항 16] 제15항에 있어서,
상기 복수의 환원된 그래핀 플레이트렛 및 상기 복수의 산화 가능한 금속 나노 파티클의 분산을 용이하게 하는 계면 활성제를 더 포함하는 것을 특징으로하는, 용액형 하이브리드-그래핀

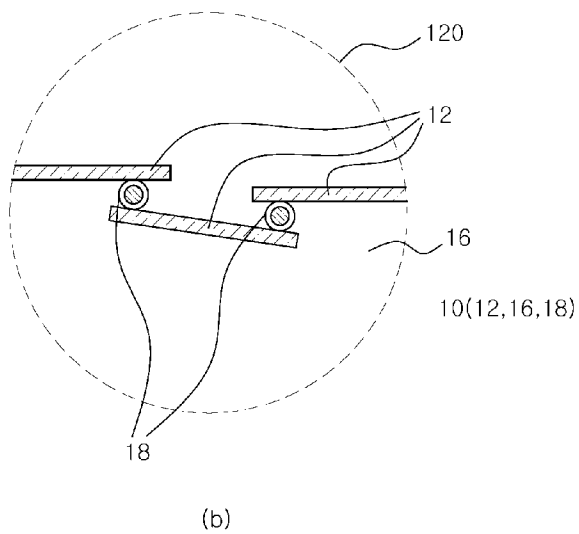
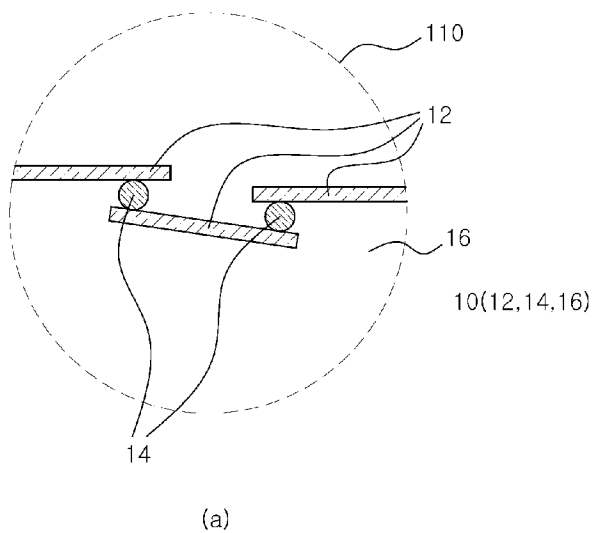
- 조성물
- [청구항 17] 제15항에 있어서,
최소한 하나 이상의 상기 복수의 금속 나노 파티클은 최소한 하나 이상의 상기 환원된 그래핀 플레이트렛의 표면에 붙어있는 것을 특징으로 하는, 용액형 하이브리드-그래핀 조성물.
- [청구항 18] 제15항에 있어서,
상기 하이브리드-그래핀 조성물에 포함된 상기 복수의 환원된 그래핀 플레이트렛들 중 최소한 50% 이상이 2층 이상의 환원된 그래핀 옥사이드 시트로 이루어진 것을 특징으로 하는, 용액형 하이브리드-그래핀 조성물.
- [청구항 19] 제15항에 있어서,
상기 환원된 그래핀 플레이트렛들은 폴리머 체인에 분산을 용이하게 하는 작용기가 그래프팅(grafting)된 것을 특징으로 하는, 용액형 하이브리드-그래핀 조성물.
- [청구항 20] 기판 또는 폴리머 매트릭스; 및
복수의 환원된 그래핀 플레이트렛들과 금속 나노 파티클로 구성된 필러를 포함하는 하이브리드-그래핀층으로서,
상기 필러는 상기 폴리머 매트릭스 내에 분산되어 있거나 또는 상기 기판 상에 형성되어 있고, 상기 금속 나노 파티클은 최소한 하나 이상의 상기 환원된 그래핀 플레이트렛의 표면에 붙어있는 것을 특징으로 하는 하이브리드-그래핀층.
- [청구항 21] 유기 발광 소자가 형성된 기판;
상기 유기 발광 소자와 전기적으로 연결된 도전층; 및
상기 유기 발광 소자의 기체/수분의 침투를 억제하는 배리어층을 포함하는 전자 장치로서,
상기 도전층과 상기 배리어층은 2차원적 평면 형상을 가진 탄소 기반의 제1 필러와 3차원적 형상을 가지는 금속 기반의 제2 필러를 포함하는 막으로 형성되고, 상기 막의 제1 영역의 제2 필러는 산화되지 않고 상기 막의 제2 영역의 제2 필러는 산화된 것을 특징으로 하는, 전자 장치.
- [청구항 22] 제21항에 있어서,
상기 제2 영역의 제2 필러는 M_xO_y 의 분자식을 가진 금속 나노 파티클이고,
상기 분자식의 M은 백금(Pt), 니켈(Ni), 구리(Cu), 은(Ag), 금(Au)이거나, 이들의 조합이고, 상기 x 및 상기 y는 양의 정수인 것을 특징으로 하는, 전자 장치.
- [청구항 23] 제21항에 있어서,
상기 2차원적 평면 형상을 가지는 제1 필러는 상기 3차원적 형상을

- 가지는 제2 필러로 연결되어 있는 것을 특징으로 하는, 전자 장치.
- [청구항 24] 제23항에 있어서
 상기 2차원적 평면 형상을 가지는 제1 필러의 가장 긴 축으로의 길이는 약 0.1 μm 내지 약 10 μm 이고,
 상기 3차원적 형상을 가지는 제2 필러의 지름은 약 1 nm 내지 약 50 nm 인 것을 특징으로 하는, 전자 장치.
- [청구항 25] 2차원적 평면 형상을 가지는 탄소 기반의 필러 및 3차원적 파티클 형상의 금속 기반 필러가 폴리머 매트릭스 안에 분산되어 연결된 하이브리드-그래핀층을 타겟 표면 상에 형성하는 단계;
 상기 하이브리드-그래핀층 상에 제1 영역을 보호하고, 상기 하이브리드-그래핀층의 제2 영역을 노출시키는 보호막(resist)를 형성하는 단계;
 상기 하이브리드-그래핀층의 상기 제2 영역에 위치한 3차원적 파티클 형상의 필러를 산화시키는 단계; 및
 상기 제1 영역을 노출시키기 위해 상기 보호막을 제거하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는, 하이브리드-그래핀층 제조 방법.
- [청구항 26] 제25항에 있어서,
 상기 하이브리드-그래핀층의 상기 제2 영역에 위치한 3차원적 파티클 형상의 필러를 산화시키는 단계는, 상기 제2 영역을 약 4 내지 11의 범위의 pKa를 갖는 산에 노출시킴에 의해 상기 제2 영역에 위치한 3차원적 파티클 형상의 필러를 산화시키는 것을 특징으로 하는, 하이브리드-그래핀층 제조 방법.
- [청구항 27] 제25항에 있어서,
 상기 하이브리드-그래핀층의 상기 제2 영역에 위치한 3차원적 파티클 형상의 필러를 산화시키는 단계는, 상기 제2 영역에 레이저를 조사하여 상기 제2 영역에 위치한 3차원적 파티클 형상의 필러를 산화시키는 것을 특징으로 하는,
 하이브리드-그래핀층 제조 방법.
- [청구항 28] 제25항에 있어서,
 상기 하이브리드-그래핀층의 상기 제2 영역에 위치한 3차원적 파티클 형상의 필러를 산화시키는 단계는, 상기 제2 영역에 레이저를 조사하여 상기 제2 영역에 매립된 3차원적 파티클 형상의 필러를 산화시키는 제1 산화 공정; 및
 상기 하이브리드-그래핀층의 상기 제2 영역을 약 4 내지 11의 범위의 pKa를 갖는 산에 노출시킴에 의해 상기 제2 영역의 상기 하이브리드-그래핀층 상부에 위치한 3차원적 파티클 형상의 필러를 산화시키는 제2 산화 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는,
 하이브리드-그래핀층 제조 방법.

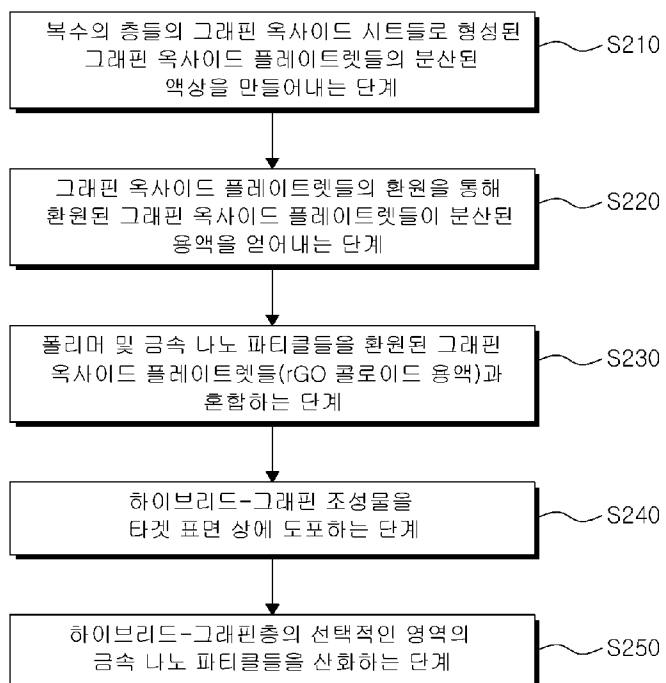
[Fig. 1a]



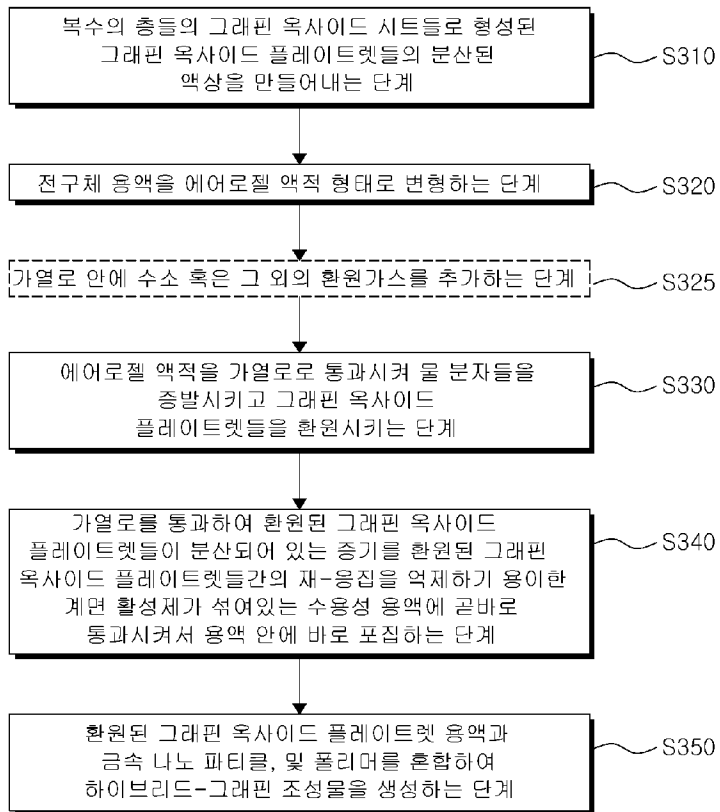
[Fig. 1b]



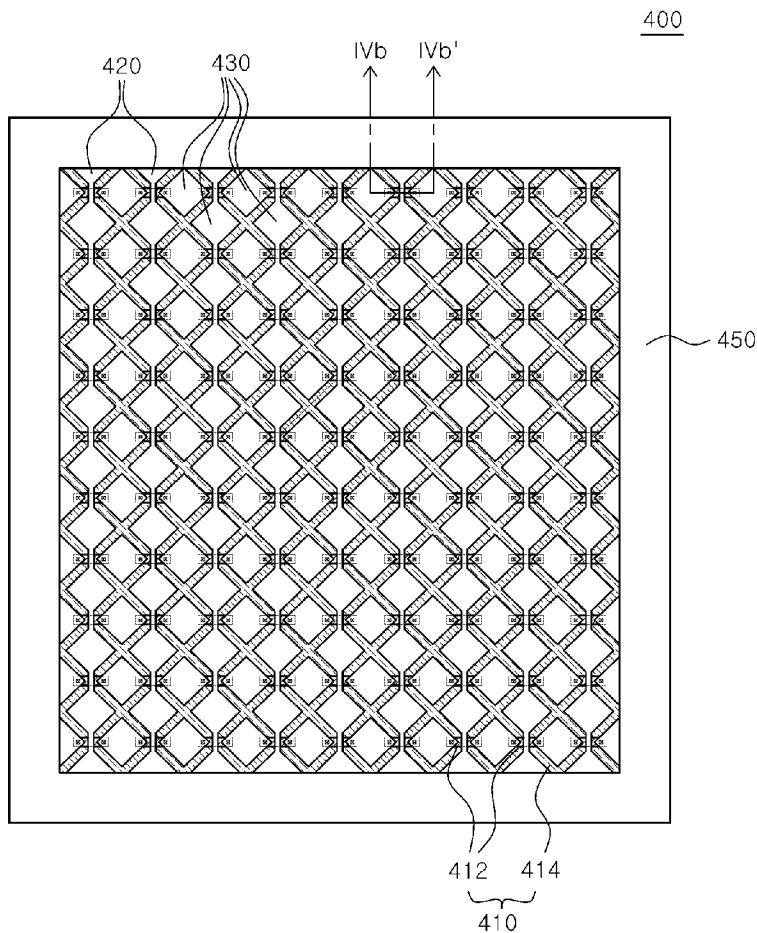
[Fig. 2]



[Fig. 3]



[Fig. 4a]



A cross-sectional view of a semiconductor device. A substrate 450 is shown at the bottom. Above the substrate is a patterned layer 410. Layer 410 consists of several regions: 412 is a central rectangular region, 414 is a trapezoidal region on the left, and 440 is a trapezoidal region on the right. There is a gap or opening 430 between regions 412 and 440. A thin layer 420 is positioned on top of the central region 412. The entire structure is bounded by dashed vertical lines.

500

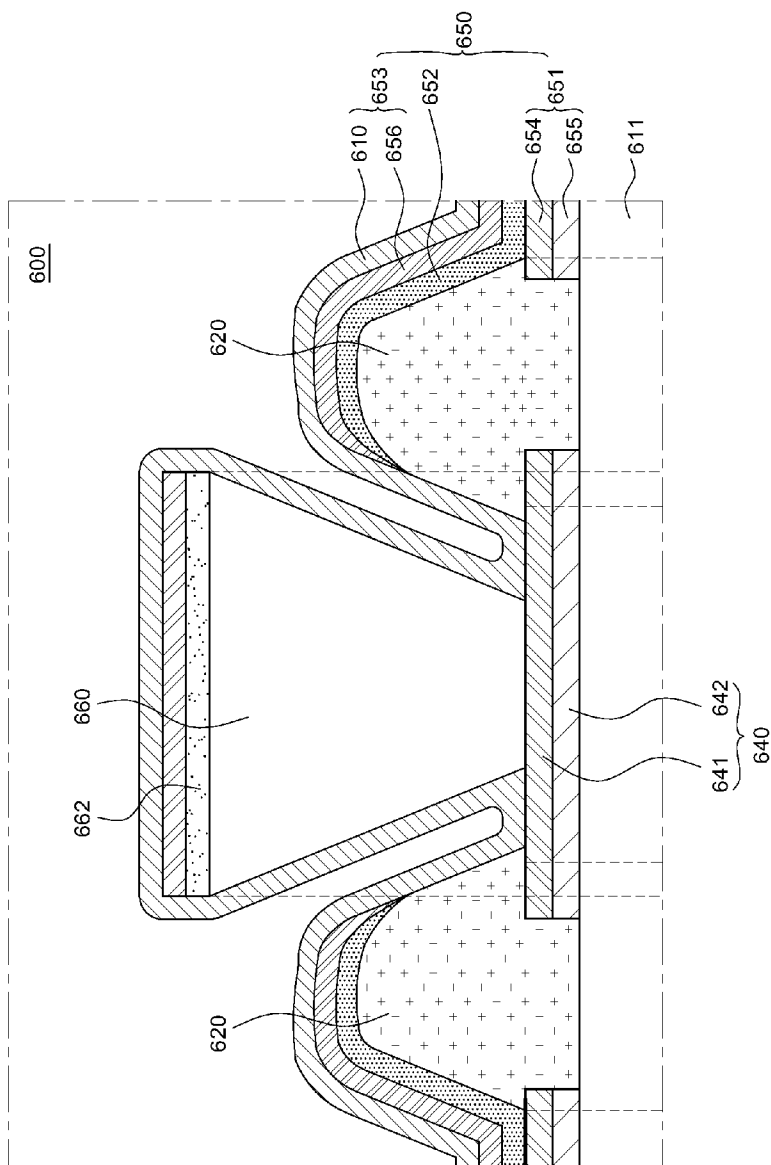
540, 560, 550 } 510

520, 530

591, 590

Detailed description: This is a cross-sectional view of a semiconductor device 500. The device features a substrate 590 with a thin layer 591 on top. A central region contains a structure with two rectangular openings 520 and 530. Above this central region is a series of three rectangular blocks 540, 560, and 550, which are collectively labeled as 510. The blocks 540 and 560 are hatched, while block 550 is solid. The entire structure is covered by a top layer 591.

[Fig. 6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2014/013089**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER****H01B 5/14(2006.01)i, H01B 13/00(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)

H01B 5/14; D01F 8/18; D06M 13/02; H01B 1/12; H01B 1/18; H01B 1/04; C01B 31/02; H01B 1/02; H01B 13/00

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, reduction, nanoparticles, transparent electrode, liquid, polymer

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-1182380 B1 (IUCF-HYU (INDUSTRY-UNIVERSITY COOPERATION FOUNDATION HANYANG UNIVERSITY)) 12 September 2012 See abstract, paragraphs [0002], [0008]-[0019] and claim 18.	15,16
Y		17-19
A		1-14,20-28
X	KR 10-2013-0038836 A (WILLIAM MARSH RICE UNIVERSITY) 18 April 2013 See abstract, paragraphs [0010], [0019]-[0042], [0052]-[0060], claims 1-6, 10-17 and figures 1a-1c.	20
Y		17,18
Y	KR 10-2012-0050195 A (UNIST ACADEMY-INDUSTRY RESEARCH CORPORATION) 18 May 2012 See abstract, paragraphs [0008]-[0015] and claims 6, 11, 12, 15.	19
A	KR 10-2013-0056147 A (SAMSUNG ELECTRO-MECHANICS CO., LTD.) 29 May 2013 See abstract, paragraphs [0030]-[0064] and figures 1-3.	1-28
A	KR 10-2013-0104867 A (INHA-INDUSTRY PARTNERSHIP INSTITUTE) 25 September 2013 See abstract, paragraphs [0019]-[0034] and claims 3, 5.	1-28



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

31 MARCH 2015 (31.03.2015)

Date of mailing of the international search report

31 MARCH 2015 (31.03.2015)

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/KR2014/013089

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-1182380 B1	12/09/2012	EP 2698457 A2 US 2014-0001417 A1 WO 2012-124935 A2 WO 2012-124935 A3	19/02/2014 02/01/2014 20/09/2012 27/12/2012
KR 10-2013-0038836 A	18/04/2013	CN 103038835 A EP 2545561 A1 JP 2013-542546 A US 2013-0048339 A1 WO 2011-112589 A1 WO 2011-112598 A1	10/04/2013 16/01/2013 21/11/2013 28/02/2013 15/09/2011 15/09/2011
KR 10-2012-0050195 A	18/05/2012	KR 10-1187095 B1	28/09/2012
KR 10-2013-0056147 A	29/05/2013	US 2013-0130020 A1	23/05/2013
KR 10-2013-0104867 A	25/09/2013	KR 10-1324281 B1	01/11/2013

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01B 5/14(2006.01)i, H01B 13/00(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

H01B 5/14; D01F 8/18; D06M 13/02; H01B 1/12; H01B 1/18; H01B 1/04; C01B 31/02; H01B 1/02; H01B 13/00

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, 환원, 나노입자, 투명전극, 용액, 폴리머

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-1182380 B1 (한양대학교 산학협력단) 2012.09.12 요약, 문단번호 [0002],[0008]-[0019] 및 청구항 18 참조.	15,16
Y		17-19
A		1-14,20-28
X	KR 10-2013-0038836 A (윌리엄 마쉬 라이스 유니버시티) 2013.04.18 요약, 문단번호 [0010],[0019]-[0042],[0052]-[0060], 청구항 1-6,10-17 및 도면 1a-1c 참조.	20
Y		17,18
Y	KR 10-2012-0050195 A (국립대학법인 울산과학기술대학교 산학협력단) 2012.05.18 요약, 문단번호 [0008]-[0015] 및 청구항 6,11,12,15 참조.	19
A	KR 10-2013-0056147 A (삼성전기주식회사) 2013.05.29 요약, 문단번호 [0030]-[0064] 및 도면 1-3 참조.	1-28
A	KR 10-2013-0104867 A (인하대학교 산학협력단) 2013.09.25 요약, 문단번호 [0019]-[0034] 및 청구항 3,5 참조.	1-28

☐ 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 03월 31일 (31.03.2015)

국제조사보고서 발송일

2015년 03월 31일 (31.03.2015)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



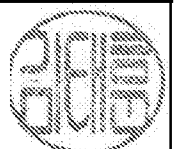
대한민국 특허청
(302-701) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 ++82 42 472 7140

심사관

김태훈

전화번호 +82-42-481-8407



국제조사보고서에서
인용된 특허문헌

공개일

대응특허문헌

공개일

KR 10-1182380 B1

2012/09/12

EP 2698457 A2

2014/02/19

US 2014-0001417 A1

2014/01/02

WO 2012-124935 A2

2012/09/20

WO 2012-124935 A3

2012/12/27

KR 10-2013-0038836 A

2013/04/18

CN 103038835 A

2013/04/10

EP 2545561 A1

2013/01/16

JP 2013-542546 A

2013/11/21

US 2013-0048339 A1

2013/02/28

WO 2011-112589 A1

2011/09/15

WO 2011-112598 A1

2011/09/15

KR 10-2012-0050195 A

2012/05/18

KR 10-1187095 B1

2012/09/28

KR 10-2013-0056147 A

2013/05/29

US 2013-0130020 A1

2013/05/23

KR 10-2013-0104867 A

2013/09/25

KR 10-1324281 B1

2013/11/01