



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년02월18일
 (11) 등록번호 10-1234180
 (24) 등록일자 2013년02월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
CO1B 31/02 (2006.01) **HO1B 1/04** (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2010-0137581
 (22) 출원일자 2010년12월29일
 심사청구일자 2010년12월29일
 (65) 공개번호 10-2011-0079532
 (43) 공개일자 2011년07월07일
 (30) 우선권주장
 1020090134654 2009년12월30일 대한민국(KR)
 (56) 선행기술조사문헌
 W02011081440 A3
 KR1020090059871 A
 KR1020110042023 A

(73) 특허권자
그래핀스퀘어 주식회사
 서울특별시 강남구 봉은사로72길 18, 301(삼성동)
 (72) 발명자
홍병희
 서울특별시 강남구 봉은사로72길 18, 202호 (삼성동)
안중현
 경기도 수원시 장안구 장안로 232, 동신아파트 110동 601호 (정자동)
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
특허법인엠에이피에스

전체 청구항 수 : 총 17 항

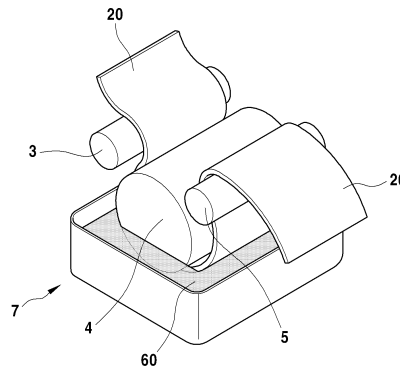
심사관 : 임도경

(54) 발명의 명칭 **그래핀 필름의 롤투롤 도핑 방법 및 도핑된 그래핀 필름**

(57) 요약

본원은 대면적 그래핀 필름의 롤투롤 도핑 방법 및 상기 방법에 의한 도핑된 그래핀 필름에 관한 것으로서, 상기 도핑 방법은 그래핀 필름을 롤투롤 공정을 이용하여 도펀트를 포함하는 도핑 용액 또는 도펀트 증기 내로 통과하도록 함으로써 상기 그래핀 필름을 도핑하는 것을 포함하는, 그래핀 필름의 롤투롤 도핑 방법을 제공한다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

김형근

경기도 화성시 팔탄면 고주골길 46

배수강

경기도 수원시 장안구 서부로 2066, 성균관대학교
(천천동)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2009-1102-000

부처명 교육과학기술부

연구사업명 신기술융합형성장동력사업

연구과제명 합성 그래핀을 이용한 TFT 제작, 특성평가 및 센서응용 연구

주관기관 성균관대학교산학협력단

연구기간 2009.07.10 ~ 2010.06.30

특허청구의 범위

청구항 1

롤투를 공정을 이용하여, 그래핀 필름을 도펀트를 포함하는 도핑 용액 또는 도펀트 증기 내로 통과하도록 함으로써 상기 그래핀 필름을 도핑하는 것을 포함하는, 그래핀 필름의 롤투를 도핑 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 그래핀 필름의 도핑은,

제 1 롤러부에 의해, 기재 상에 형성된 상기 그래핀 필름과 상기 그래핀 필름 상에 접촉된 제 1 유연성 기재로부터 기재-그래핀 필름-제 1 유연성 기재를 포함하는 적층체를 형성하는 단계;

제 2 롤러부를 이용하여, 상기 적층체를 에칭 용액 내로 함침시켜 통과하도록 함으로써 상기 적층체로부터 상기 기재를 제거함과 동시에 상기 그래핀 필름을 상기 제 1 유연성 기재 상에 전사하는 단계;

상기 제 1 유연성 기재 상에 그래핀 필름을 제 3 롤러부에 의해 제 2 유연성 기재 상에 전사하는 단계; 에 있어서,

상기 그래핀 필름을 상기 제 1 유연성 기재 상에 전사하는 단계 후, 또는 상기 그래핀 필름을 제 2 유연성 기재 상에 전사하는 단계 후에 제 4 롤러부에 의해 수행되는 것인, 그래핀 필름의 롤투를 도핑 방법.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 기재 상에 형성된 상기 그래핀 필름은, 상기 기재에 탄소 소스를 포함하는 반응 가스 및 열을 제공하여 그래핀을 성장시킴으로써 형성되는 것인, 그래핀 필름의 롤투를 도핑 방법.

청구항 4

제 2 항에 있어서,

상기 기재는 투명성, 유연성, 및 연신 가능성 중 하나 이상의 특성을 가지는 것인, 그래핀 필름의 롤투를 도핑 방법.

청구항 5

제 2 항에 있어서,

상기 기재는 촉매층을 추가 포함하는 것인, 그래핀 필름의 롤투를 도핑 방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 그래핀 필름을 롤투를 공정에 의하여 도핑한 후, 상기 도핑된 그래핀 필름 상에 추가로 그래핀 필름을 적층하고 롤투를 공정에 의하여 도핑하는 과정을 1회 이상 반복하여 수행하는 것을 포함하는, 그래핀 필름의 롤투를 도핑 방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 그래핀 필름에 추가 그래핀 필름을 적층하는 것을 1회 이상 반복 수행하여 수득된 복수층의 그래핀 필름을 물투물 공정에 의하여 도핑하는 것을 포함하는, 그래핀 필름의 물투물 도핑 방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 그래핀 필름은 단일층 또는 복수층의 그래핀을 포함하는 것인, 그래핀 필름의 물투물 도핑 방법.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 도펀트는 유기계 도펀트, 무기계 도펀트, 또는 이들의 조합을 포함하는 것인, 그래핀 필름의 물투물 도핑 방법.

청구항 10

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 방법에 의하여 형성되는, 도핑된 그래핀 필름.

청구항 11

제 10 항에 있어서,

상기 그래핀 필름은 유기계 도펀트, 무기계 도펀트, 또는 이들의 조합으로 도핑된 것인, 도핑된 그래핀 필름.

청구항 12

제 10 항에 있어서,

상기 도펀트는 이온성 액체, 이온성 기체, 산류 화합물 및 유기 고분자계 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택된 하나 이상을 포함하는 것인, 도핑된 그래핀 필름.

청구항 13

제 10 항에 있어서,

상기 도펀트는 NO_2BF_4 , NOBF_4 , NO_2SbF_6 , HCl , H_2PO_4 , CH_3COOH , H_2SO_4 , HNO_3 , PVDF, 나피온(Nafion), AuCl_3 , SOCl_2 , Br_2 , CH_3NO_2 , 디클로로디시아노퀸논, 옥손, 디미리스토일포스파티딜이노시톨 및 트리플루오로메탄술폰이미드로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상을 포함하는 것인, 도핑된 그래핀 필름.

청구항 14

제 10 항에 있어서,

상기 그래핀 필름은 단일층 또는 복수층의 그래핀을 포함하는 것인, 도핑된 그래핀 필름.

청구항 15

제 10 항에 있어서,
롤(roll), 호일, 판, 판, 시트 또는 와이어 형태를 가지는, 도핑된 그래핀 필름.

청구항 16

제 10 항에 따른 도핑된 그래핀 필름을 이용하여 제조되는 소자.

청구항 17

삭제

청구항 18

기재-그래핀 필름-제 1 유연성 기재를 포함하는 적층체를 형성하기 위한 제 1 롤러부;
상기 제 1 롤러부에 의하여 공급되는 상기 적층체를 예칭 용액 내로 함침시켜 상기 적층체로부터 상기 기재를 제거함과 동시에 상기 그래핀 필름을 상기 제 1 유연성 기재 상에 전사하기 위한 제 2 롤러부;
상기 제 1 유연성 기재 상에 전사된 그래핀 필름을 제 2 유연성 기재 상에 전사시키는 제 3 롤러부; 및
상기 제 2 롤러부와 상기 제 3 롤러부 사이, 또는 상기 제 3 롤러부 뒤에 위치하며, 상기 그래핀 필름을 도핑 용액 또는 도펀트 증기 내로 통과하도록 함으로써 도핑하는 제 4 롤러부;
를 포함하는, 그래핀 필름의 롤투롤 도핑 장치.

명세서

기술분야

[0001] 본원은 그래핀 필름의 롤투롤 도핑 방법 및 상기 방법에 의해 도핑된 그래핀 필름에 관한 것으로서, 그래핀 필름을 롤투롤 공정을 이용하여 도펀트를 포함하는 용액 내로 함침되어 통과하도록 함으로써 그래핀 필름을 도핑하는 것을 포함하는, 그래핀 필름의 롤투롤 도핑 방법, 상기 방법에 의해 도핑된 그래핀 필름 및 이를 이용한 소자에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 탄소 원자들로 구성된 저차원 나노물질로는 풀러렌(fullerene), 탄소나노튜브(Carbon Nanotube), 그래핀(graphene), 흑연(Graphite) 등이 존재한다. 즉, 탄소 원자들이 6각형 모양의 배열을 이루면서 공 모양이 되면 0 차원 구조인 풀러렌, 1 차원적으로 말리면 탄소나노튜브, 2 차원 상으로 원자 한 층으로 이루어지면 그래핀, 3 차원으로 쌓이면 흑연으로 구분을 할 수 있다.

[0003] 특히, 그래핀은 전기적, 기계적, 화학적인 특성이 매우 안정적이고 뛰어난 전도성 물질로서 실리콘보다 100배 빠르게 전자를 이동시키며 구리보다도 약 100 배 가량 더 많은 전류를 흐르게 할 수 있는데, 이는 2004년 흑연으로부터 그래핀을 분리하는 방법이 발견되면서 실험을 통하여 증명되었으며 현재까지 많은 연구가 진행이 되고 있다.

[0004] 그래핀은 상대적으로 가벼운 원소인 탄소만으로 이루어져 1차원 또는 2차원 나노패턴을 가공하기가 매우 용이하다는 장점이 있으며, 이를 활용하면 반도체-도체 성질을 조절할 수 있을 뿐 아니라 탄소가 가지는 화학결합의

다양성을 이용해 센서, 메모리 등 광범위한 기능성 소자의 제작도 가능하다.

[0005] 그러나, 상기 그래핀 필름은 효율적 합성, 전사, 및 도핑 방법의 결핍으로 인하여 그래핀 필름의 실제 생산에 대해 요구되는 품질 및 스케일이 제한되어 왔다. 예를 들어, 일반적으로 태양 전지에서 사용되는, 인듐주석산화물(ITO)과 같은 종래 투명 전극은 무제한적 확장성(unlimited scalability)뿐만 아니라, ~90% 광학 투명도 및 100 Ohm/square 보다 작은 시트 저항을 보여 주나, 반면 그래핀 필름의 최고 기록은 여전히 약 ~500 Ohm/square 시트 저항, ~90% 투명도, 및 수 센티미터 스케일로 남아 있어 이에 대한 문제점이 존재한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 이에, 본원은 롤투롤 공정을 이용하여 그래핀 필름을 도펀트를 포함하는 도핑 용액 내로 함침되어 통과하도록 하거나 또는 상기 도핑 용액을 기화시켜 발생하는 도펀트 증기 내로 통과하도록 함으로써 상기 그래핀 필름을 도핑하는 것을 포함하는, 그래핀 필름의 롤투롤 도핑 방법, 상기 방법에 의한 도핑된 그래핀 필름 및 그래핀 필름의 롤투롤 도핑 장치를 제공하고자 한다.

[0007] 그러나, 본원이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 상기와 같은 목적을 달성하기 위하여, 본원의 일 측면은, 롤투롤 공정을 이용하여, 그래핀 필름을 도펀트를 포함하는 도핑 용액 또는 도펀트 증기 내로 통과하도록 함으로써 상기 그래핀 필름을 도핑하는 것을 포함하는, 그래핀 필름의 롤투롤 도핑 방법을 제공한다.

[0009] 본원의 다른 측면은, 본원의 도핑 방법에 의해 형성되는, 도핑된 그래핀 필름을 제공한다.

[0010] 본원의 또 다른 측면은, 본원의 도핑 방법에 의해 형성되는, 도핑된 그래핀 필름을 포함하는 소자를 제공한다.

[0011] 본원의 또 다른 측면은, 기재-그래핀 필름-제 1 유연성 기재를 포함하는 적층체를 형성하기 위한 제 1 롤러부; 상기 제 1 롤러부에 의하여 공급되는 상기 적층체를 에칭 용액 내로 함침시켜 상기 적층체로부터 상기 기재를 제거함과 동시에 상기 그래핀 필름을 상기 제 1 유연성 기재 상에 전사하기 위한 제 2 롤러부; 상기 제 1 유연성 기재 상에 전사된 그래핀 필름을 제 2 유연성 기재 상에 전사시키는 제 3 롤러부; 및 상기 제 2 롤러부와 상기 제 3 롤러부 사이, 또는 상기 제 3 롤러부 뒤에 위치하며, 상기 그래핀 필름을 도핑 용액 또는 도펀트 증기 내로 통과하도록 함으로써 도핑하는 제 4 롤러부: 를 포함하는, 그래핀의 롤투롤 도핑 장치를 제공한다.

발명의 효과

[0012] 본원에 의하면, 롤투롤 공정에 의하여 대면적 그래핀 필름을 용이하게 도핑할 수 있다. 또한, 롤투롤 공정을 이용하여 그래핀 필름을 2층 이상 전사하여 적층함으로써 그래핀이 자체 도핑되도록 하는 방법을 제공할 수 있다.

[0013] 본원의 도핑 방법에 의해 도핑된 그래핀 필름은 전기적 특성 뿐만 아니라, 면저항 및 투명도가 향상될 수 있다. 이에, 상기 롤투롤 공정에 의하여 도핑된 그래핀 필름은 각종 소자 제조에 이용될 수 있으며, 예를 들어 각종 소자의 전극 물질 등으로 이용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0014] 도 1은 본원의 일 구현예에 따른 그래핀 필름의 롤투롤 도핑 장치 및 이를 이용한 그래핀 필름의 롤투롤 도핑 방법을 보여 주는 모식도이다.

도 2는 본원의 일 구현예에 따른 그래핀 필름의 롤투롤 도핑 및 전사 방법을 보여 주는 모식도이다.

도 3은 본원의 일 구현예에 따른 그래핀 필름의 롤투롤 도핑 및 전사 방법을 보여 주는 단면도이다.

도 4는 본원의 다른 구현예에 따른 그래핀 필름의 롤투롤 도핑 및 전사 방법을 보여 주는 단면도이다.

도 5는 본원의 일 실시예에 따른 도핑된 그래핀 필름의 라만 스펙트럼 및 도핑에 의해 넓혀진 X-선 광전자 스펙트럼(XPS)을 보여 주는 그래프이다.

도 6은 본원의 일 실시예에 따른 층상 전사 및 도핑된 그래핀 필름의 전기적 특성을 보여 주는 그래프이다.

도 7은 본원의 일 실시예에 따른 도펀트를 달리하여 도핑된 그래핀 필름의 면저항의 감소율을 측정된 그래프이다.

도 8은 본원의 일 실시예에 따른 도펀트의 농도 변화에 따른 면저항의 감소율 및 투명도의 관계를 보여주는 그래프이다.

도 9는 본원의 일 실시예에 따른 도핑 시간에 따른 면저항의 감소율 및 투명도의 관계를 보여주는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0015] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본원이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 구현예 및 실시예를 상세히 설명한다.

[0016] 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 구현예 및 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본원을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.

[0017] 본원 명세서 전체에서, 어떤 층 또는 부재가 다른 층 또는 부재와 "상에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 층 또는 부재가 다른 층 또는 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 층 또는 두 부재 사이에 또 다른 층 또는 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다. 또한 어떤 부분이 어떤 구성 요소를 "포함" 한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성 요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[0018] 본 명세서에서 사용되는 용어 "약", "실질적으로" 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다.

[0019] 본 명세서에서 사용되는 "그래핀 필름"이라는 용어는 복수개의 탄소원자들이 서로 공유결합으로 연결되어 폴리시클릭 방향족 분자를 형성하는 그래핀이 층 또는 시트 형태를 형성한 것으로서, 상기 공유결합으로 연결된 탄소원자들은 기본 반복단위로서 6 원환을 형성하나, 5 원환 및/또는 7 원환을 더 포함하는 것도 가능하다. 따라서 상기 그래핀 층은 서로 공유 결합된 탄소원자들(통상 sp^2 결합)의 단일층으로서 보이게 된다. 상기 그래핀 층은 다양한 구조를 가질 수 있으며, 이와 같은 구조는 그래핀 내에 포함될 수 있는 5 원환 및/또는 7 원환의 함량에 따라 달라질 수 있다. 상기 그래핀 층은 상술한 바와 같이 그래핀의 단일층으로 이루어질 수 있으나, 이들이 여러 개 서로 적층되어 복수층을 형성하는 것도 가능하며, 통상 상기 그래핀의 측면 말단부는 수소원자로 포화될 수 있다.

[0020] 본 명세서에서 사용되는 "롤러부" 라는 용어는 한 개 또는 복수개의 롤러로 이루어진 롤투롤 형태의 장치를 의미하며, 롤러의 형상 및/또는 크기 및/또는 배치형태 등에 의해 제한되는 것은 아니다.

[0021] 본원의 일 측면에 따른 그래핀 필름의 롤투롤 도핑 방법은, 롤투롤 공정을 이용하여, 그래핀 필름을 도펀트를 포함하는 도핑 용액 또는 도펀트 증기 내로 통과하도록 함으로써 상기 그래핀 필름을 도핑하는 것을 포함한다. 보다 구체적으로, 롤투롤 공정을 이용하여 그래핀 필름을 도펀트를 포함하는 용액 내로 함침되어 통과하도록 하거나, 상기 도핑 용액을 기화시켜 발생하는 도펀트 증기 내로 롤투롤 공정을 이용하여 그래핀 필름을 통과하도록 함으로써 도펀트 기체와의 접촉에 의하여 상기 그래핀 필름을 도핑할 수 있다.

[0022] 예시적 구현예에서, 상기 그래핀 필름의 도핑은, 제 1 롤러부에 의해 기재 상에 형성된 상기 그래핀 필름과 상기 그래핀 필름 상에 접촉된 제 1 유연성 기재로부터 기재-그래핀 필름-제 1 유연성 기재를 포함하는 적층체를

형성하는 단계; 제 2 롤러부를 이용하여, 상기 적층체를 에칭 용액 내로 함침시켜 통과하도록 함으로써 상기 적층체로부터 상기 기재를 제거함과 동시에 상기 그래핀 필름을 상기 제 1 유연성 기재 상에 전사하는 단계; 상기 제 1 유연성 기재 상에 전사된 그래핀 필름을 제 3 롤러부에 의해 제 2 유연성 기재 상에 전사하는 단계; 에 있어서, 상기 그래핀 필름을 상기 제 1 유연성 기재 상에 전사하는 단계 후, 또는 상기 그래핀 필름을 제 2 유연성 기재 상에 전사하는 단계 후에 롤투를 공정에 의해 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

- [0023] 예시적 구현예에서, 상기 도펀트는 유기계 도펀트, 무기계 도펀트, 또는 이들의 조합을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0024] 예시적 구현예에서, 상기 도펀트는 이온성 액체, 이온성 기체, 산류 화합물 및 유기 분자계 또는 유기 고분자계 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택된 하나 이상을 포함하는 것일 수 있으며, 상기 도펀트는, 예를 들어, NO₂BF₄, NOBF₄, NO₂SbF₆, HCl, H₂PO₄, CH₃COOH, H₂SO₄, HNO₃, PVDF, 나피온(Nafion), AuCl₃, SOCl₂, Br₂, CH₃NO₂, 디클로로디시아노퀴논, 옥손, 디미리스토일포스파티딜이노시톨 및 트리플루오로메탄술폰이미드로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상을 사용하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 도펀트를 포함하는 용액은 용기(미도시) 내에 담겨 있다.
- [0025] 예시적 구현예에서, 상기 그래핀 필름을 롤투를 공정에 의하여 도핑한 후, 상기 도핑된 그래핀 필름 상에 추가 그래핀 필름을 적층하고 롤투를 공정에 의하여 도핑하는 과정을 1회 이상 반복하여 수행하는 것을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0026] 또한, 본원에 의하면, 롤투를 공정을 이용하여 그래핀 필름을 2층 이상 전사하여 적층함으로써 그래핀이 자체 도핑되도록 할 수 있다.
- [0027] 예시적 구현예에서, 상기 그래핀 필름에 추가 그래핀 필름을 적층하는 것을 1회 이상 반복 수행하여 수득된 그래핀 필름을 롤투를 공정에 의하여 도핑하는 것을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0028] 예시적 구현예에서, 상기 도핑된 그래핀 필름 상에 제 5 롤러부에 의하여 보호층을 추가 형성하는 것을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0029] 예시적 구현예에서, 상기 도핑된 그래핀 필름을 세정 및/또는 건조하는 공정을 추가 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0030] 예시적 구현예에서, 상기 제 1 유연성 기재 및 상기 제 2 유연성 기체는 각각 폴리머를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 제 1 유연성 기재 및 상기 제 2 유연성 기체는 각각 열 박리성 폴리머일 수 있다.
- [0031] 예시적 구현예에서, 상기 그래핀 필름은 기재 상에 형성된 것일 수 있으며, 상기 기체는 투명성, 유연성, 및 연신가능성 중 하나 이상의 특성을 가지는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0032] 예시적 구현예에서, 상기 기체는 촉매층을 추가 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 기재 또는 상기 기재 상의 촉매층은 각각 독립적으로, Ni, Co, Fe, Pt, Au, Al, Cr, Cu, Mg, Mn, Mo, Rh, Si, Ta, Ti, W, U, V, Zr, 황동(brass), 청동(bronze), 백동(white brass), 스테인레스 스틸(stainless steel) 및 Ge 로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 금속 또는 합금을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0033] 예시적 구현예에서, 상기 그래핀 필름은 단일층 또는 복수층의 그래핀을 포함하는 것일 수 있으며, 비제한적 예로서, 상기 그래핀 필름의 두께는 1 내지 50층 범위에서 조절할 수 있다. 상기 범위보다 많은 층의 그래핀이 형성되면 그래핀 자체의 물성이 아니라 흑연의 물성이 나올 수 있다.
- [0034] 예시적 구현예에서, 상기 기재 상에 형성된 상기 그래핀 필름은, 상기 기재에 탄소 소스를 포함하는 반응 가스 및 열을 제공하여 반응시킴으로써 그래핀을 성장시킴으로써 형성되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [0035] 예시적 구현예에서, 상기 도핑된 그래핀 필름은 롤(roll), 호일, 판, 판, 시트 또는 와이어 형태를 가지는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0036] 본원의 다른 측면은 본원의 도핑 방법에 의하여 형성되는 도핑된 그래핀 필름을 제공한다.
- [0037] 본원의 또 다른 측면은 본원의 도핑 방법에 의하여 형성되는 도핑된 그래핀 필름을 포함하는, 소자를 제공한다. 상기 도핑된 그래핀 필름 및 상기 도핑된 그래핀 필름을 포함하는 소자는, 상기 그래핀 필름의 롤투를 도핑 방

법에 대하여 기술된 내용을 모두 포함할 수 있으며, 편의상 중복기재를 생략한다.

- [0038] 본원의 또 다른 측면에 따른 그래핀의 롤투를 도핑 장치는 기재-그래핀 필름-제 1 유연성 기재를 포함하는 적층체를 형성하기 위한 제 1 롤러부; 상기 제 1 롤러부에 의하여 공급되는 상기 적층체를 에칭 용액 내로 함침시켜 상기 적층체로부터 상기 기재를 제거함과 동시에 상기 그래핀 필름을 상기 제 1 유연성 기재 상에 전사하기 위한 제 2 롤러부; 상기 제 1 유연성 기재 상에 전사된 그래핀 필름을 제 2 유연성 기재 상에 전사시키는 제 3 롤러부; 및 상기 제 2 롤러부와 상기 제 3 롤러부 사이, 또는 상기 제 3 롤러부 뒤에 위치하며, 상기 그래핀 필름을 도핑 용액 또는 도펀트 증기 내로 통과하도록 함으로써 도핑하는 제 4 롤러부: 를 포함한다.

- [0039] 이하, 도면을 참조하여, 본원의 그래핀 필름의 롤투를 도핑 방법, 도핑된 그래핀 필름 및 그래핀 롤투를 도핑 장치에 대해 구체적으로 설명하도록 한다. 그러나, 본원이 이에 제한되는 것은 아니다.

- [0040] 도 1은 그래핀 필름의 롤투를 도핑 장치 및 이를 이용한 그래핀 필름의 롤투를 도핑 방법을 보여 주는 도면이다. 도 1을 참조하면, 본원의 그래핀 필름(20)의 도핑장치는 그래핀 필름을 도핑 용액 또는 도펀트 증기 내로 공급하기 위한 제 1 롤러(3); 상기 제 1 롤러에 의하여 공급되는 상기 그래핀 필름을, 도핑 용액 내로 함침, 또는 도펀트 증기 내로 통과시키도록 하는 제 2 롤러(4); 상기 제 2 롤러에 의하여 상기 도핑 용액 내를 통과하여 도핑된 그래핀 필름을 상기 도핑 용액 또는 도펀트 증기가 포함된 용기 밖으로 배출하기 위한 제 3롤러(5)를 포함할 수 있다.

- [0041] 상기 그래핀 필름의 롤투를 도핑 장치는 상기 도핑 전 후 그래핀 필름의 접착력을 향상시키기 위해 스크린프린팅 공정의 추가 수행을 위한 롤러(미도시)을 추가 구비할 수 있다. 구체적으로, 상기 제 1 롤러(3) 및 제 3 롤러(5) 각각에 롤러가 추가될 수 있으며, 이에 의하여 그래핀 필름이 상기 제 1 롤러(3) 및 제 3 롤러(5)를 통과할 때 보호층을 삽입하여 그래핀의 굽힘 및 손상을 최소화할 수 있다. 상기 제 1 롤러(3) 및 상기 제 3 롤러(5)는 그래핀과 직접적으로 접촉하기 때문에 도핑 용액내로 함침될 때(혹은 빠져 나올때) 굽힘 현상으로 그래핀 표면에 손상을 야기한다. 따라서 상기 제 1 롤러(3) 및 상기 제 3 롤러(5) 각각에 부드러운 그래핀 보호층(PET, PTFE, PVDF 등)을 롤러에 함께 삽입함으로써 그래핀의 굽힘 방지 및 손상을 최소화하고 그래핀과 목적 기재와의 접착력을 향상시킬 수 있도록 이러한 스크린프린팅 공정의 추가 수행을 위한 롤러를 추가 구비할 수 있다. 상기 보호층은 그 재료에 있어 특별히 제한되지 않는다. 예를 들어, 상기 보호층은 PMMA (poly methyl methacrylate), PR (photoresist), ER (electron resist), SiO_x, 또는 AlO_x 등을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

- [0042] 상기 그래핀 필름은 유기계 도펀트 및/또는 무기계 도펀트로 도핑된 것일 수 있다. 예를 들어, 상기 도펀트는 이온성 액체, 이온성 기체, 산류 화합물 및 유기분자계 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택된 하나 이상을 사용하는 것일 수 있으며, 상기 도펀트는, NO₂BF₄, NOBF₄, NO₂SbF₆, HCl, H₂PO₄, H₃CCOOH, H₂SO₄, HNO₃, PVDF, 나피온(Nafion), AuCl₃, SOCl₂, Br₂, CH₃NO₂, 디클로로디시아노퀸논, 옥손, 디미리스토일포스파티딜이노시톨 및 트리플루오로메탄술폰이미드로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상을 사용하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

- [0043] 상기 도핑 과정에서 도펀트 증기를 사용하는 경우, 상기 도펀트 증기는 상기 도핑 용액이 포함된 용기에 상기 도핑 용액을 기화시키기 위한 가열장치에 의하여 형성될 수 있다. 또한, 상기 도핑 과정에서 도핑 용액을 사용하는 경우, 상기 도핑 용액이 포함된 용기는 상기 그래핀 필름과 상기 도펀트 용액과의 간격을 조절하기 위한 높이 조절 장치가 구비된 것을 사용할 수 있다.

- [0044] 상기 도핑 과정에서 도펀트 및/또는 도핑 시간을 달리하여 상기 도핑 과정에 의해 형성되는 도핑된 그래핀 필름의 특성을 조절할 수 있다. 예를 들어, 상기 도펀트 및/또는 도핑 시간을 달리하여 도핑된 그래핀 필름의 면저항 및 투명도를 조절할 수 있다.

- [0045] 도 2는 기재 상에 형성된 그래핀 필름의 롤투를 전사 및 도핑 방법을 보여 주는 도면이다. 보다 구체적으로, 기재 상에 그래핀 필름을 도핑하는 방법은 제 1 롤러부(110)에 의해, 기재(10) 상에 형성된 상기 그래핀 필름(20)과 상기 그래핀 필름 상에 접촉된 제 1 유연성 기재(31)로부터 기재(10)-그래핀 필름(20)-제 1 유연성 기재(31)를 포함하는 적층체(50)를 형성하는 단계(S1); 제 2 롤러부(120)를 이용하여, 상기 적층체를 에칭 용액 내로 함침시켜 통과하도록 함으로써 상기 적층체(50)로부터 상기 기재(10)를 제거함과 동시에 상기 그래핀 필름

(20)을 상기 제 1 유연성 기재(31) 상에 전사하는 단계(S2); 상기 제 1 유연성 기재 상에 그래핀 필름을 제 3 롤러부(130)에 의해 제 2 유연성 기재(32) 상에 전사하는 단계(S3); 에 있어서, 상기 그래핀 필름을 상기 제 1 유연성 기재 상에 전사하는 단계(S2) 후, 또는 상기 그래핀 필름을 제 2 유연성 기재 상에 전사하는 단계(S3) 후에 제 4 롤러부(140)에 의해 수행될 수 있다. 예를 들어, 상기 제 1 롤러부는 접촉 롤러일 수 있으며, 상기 제 2 롤러부 및 상기 제 3 롤러부는 전사 롤러(transfer roller)일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 도 3 및 도 4를 참조하면, 상기 도핑 공정은 도 3에서와 같이 S2단계 이후 또는 도 4에서와 같이 S3 단계 이후에 수행될 수 있다. 필요한 경우, 상기 도핑된 그래핀 필름은 세정 및/또는 건조하는 공정을 추가 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0046] 보다 구체적으로, 상기 단계(S1)는 제 1 유연성 기재(31)는 상기 언급한 기재에 형성된 그래핀 필름 상에 접촉되어, 제 1 롤러부(110)로 공급된다. 상기 제 1 유연성 기재는 상기 기재로부터 그래핀 필름의 전사를 용이하게 하기 위하여 그의 표면에 형성된 점착층을 추가로 포함할 수 있다. 상기 점착층의 재료는 특별히 제한되지 않으며, 전사를 용이하게 하기 위해 당업자가 통상적으로 사용할 수 있는 것이라면, 제한 없이 사용가능하다. 예를 들어, 상기 점착층은 점착 테이프(adhesive tape), 풀(glue), 에폭시수지(epoxy resin), 광연화용 테이프(UV 가시광, 전자선, UV/EB), 열박리성 테이프 또는 수용성 테이프 등을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[0047] 상기와 같은 방법으로, 기재(10) 상에 그래핀 층(20)과 제 1 유연성 기재(31)를 접촉시켜 제 1 롤러부(110)를 통과시킴으로써, 금속 기재-그래핀 층-제 1 유연성 기재의 적층체(50)를 형성한다. 상기 적층체는 이후 제 2 롤러부(120)로 공급되기 전에 전처리 공정으로 냉각 또는 플라즈마 공정이 추가로 수행될 수 있다. 상기 제 1 롤러부(110)는 도 3에서와 같이 서로 마주보는 하부 롤러 및 상부 롤러 한 쌍으로 구성될 수도 있으나, 필요에 따라 복수개의 롤러를 추가로 포함할 수 있다. 예를 들어, S1 단계의 공정이 길어지는 경우, 도입되는 금속 기재 상에 그래핀 층과 제 1 유연성 기재, 또는 적층체가 아래 방향으로 휜 또는 처지는 현상을 방지하기 위하여, 복수개의 롤러를 추가로 포함할 수 있다.

[0048] 이어서, 상기 적층체(50)를 제 2 롤러부(120)를 이용하여 에칭 용액(60) 내로 함침시켜 통과하도록 함으로써 상기 적층체로부터 상기 기재를 제거함과 동시에 상기 그래핀 층을 상기 제 1 유연성 기재 상에 전사하는 단계(S2)를 거친다. 상기 에칭 용액은 기재 또는 촉매층을 포함하는 기재만을 선택적으로 에칭할 수 있는 수용액으로서, 예를 들어, 암모늄 퍼설페이트($(NH_4)_2S_2O_8$), HF, BOE, $Fe(NO_3)_3$, 또는, 염화 철(III) Chloride, $FeCl_3$, 또는 $CuCl_2$ 등을 포함하는 용액일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 에칭 용액은 기재의 종류에 따라 선택하여 사용할 수 있다. 예를 들어, 상기 기제가 Ni, 또는 Cu인 경우 $FeCl_3$ 에 의해 에칭 공정이 수행될 수 있다. 또한 상기 언급한 에칭 방법 외에도 반응 이온 식각, 이온밀링, 애싱(ashing)등으로 상기 기재를 제거할 수 있다.

[0049] 상기 에칭에 의해 금속 기재를 제거하는 공정은 필요에 따라 한 번 또는 복수회 반복할 수 있다. 예컨대, 에칭 공정을 한 번 수행하거나, 도 3에서와 같이 제 2 롤러부(120)에 의해 에칭 공정을 여러 번 수행할 수 있다. 도 3을 참조하면, 상기 에칭 공정은 챔버 안에 복수개의 롤러를 상하부에 반복 배치함으로써 상기 적층체가 에칭 용액 상에 복수회 함침시켜 통과되도록 할 수 있다. 상기 에칭 공정을 복수회 반복함으로써 적층체가 포함하고 있는 기재 또는 촉매층을 포함하는 기재를 보다 완벽하게 제거할 수 있다.

[0050] 상기 유연성 기제가 열 박리성 폴리머인 경우, 상기 롤링 과정과 동시에 열 처리를 수행하여 상기 유연성 기재로부터 상기 그래핀 필름을 용이하게 탈착시킬 수 있다. 따라서, 상기 열처리 공정을 통하여 대면적의 그래핀 필름의 전사 및 도핑을 보다 용이하게 단시간 내 저비용으로 수행할 수 있다.

[0051] 여기서, 기재(10)는 상기 기재만으로 존재하거나, 촉매층(미도시)을 추가 포함할 수 있다. 상기 기재의 재료는 특별히 제한 되지 않으며, 예를 들어, 실리콘, Ni, Co, Fe, Pt, Au, Al, Cr, Cu, Mg, Mn, Mo, Rh, Si, Ta, Ti, W, U, V, Zr, 황동(brass), 청동(bronze), 백동(white brass), 스테인레스 스틸(stainless steel) 및 Ge 로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 금속 또는 합금을 포함할 수 있다. 상기 기제가 금속인 경우, 상기 금속 기재는 그래핀 필름이 형성되기 위한 촉매 역할을 할 수 있다. 다만, 상기 기제가 반드시 금속일 필요는 없다. 예를 들어, 상기 기재로 실리콘을 사용할 수 있으며, 상기 실리콘 기재 상에 촉매층의 형성을 위해 실리콘 기재를 산화시켜 실리콘 산화물층이 추가 형성된 기재를 사용할 수 있다.

[0052] 또한, 상기 기재(10) 상에 그래핀 필름(20)의 성장을 용이하게 하기 위하여 촉매층을 추가로 형성할 수 있다. 상기 촉매층은 재료, 두께, 및 형태에 있어, 제한 없이 사용될 수 있다. 예를 들어, 상기 촉매층은 Ni, Co, Fe,

Pt, Au, Al, Cr, Cu, Mg, Mn, Mo, Rh, Si, Ta, Ti, W, U, V, Zr, 황동(brass), 청동(bronze), 백동, 스테인레스 스틸(stainless steel) 및 Ge 로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 금속 또는 합금일 수 있으며, 상기 기재와 동일하거나 상이한 재료에 의해 형성될 수 있다. 또한, 상기 촉매층의 두께는 제한되지 않으며, 박막 또는 후막일 수 있다.

[0053] 기재(10) 상에 그래핀 필름(20)을 형성하는 방법은 당업계에서 그래핀 성장을 위해 통상적으로 사용하는 화학기상증착법이라면 제한없이 사용 가능하며, 예를 들어, 고온 화학기상증착(Rapid Thermal Chemical Vapour Deposition; RTCVD), 유도결합플라즈마 화학기상증착(Inductively Coupled Plasma-Chemical Vapor Deposition; ICP-CVD), 저압 화학기상증착(Low Pressure Chemical Vapor Deposition; LPCVD), 상압 화학기상증착(Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition; APCVD), 금속 유기화학기상증착(Metal Organic Chemical Vapor Deposition; MOCVD) 또는 플라즈마 화학기상증착(Plasma-enhanced chemical vapor deposition; PECVD)을 포함할 수 있으나, 이제 제한되는 것은 아니다.

[0054] 기재 상에 상기 그래핀 필름을 형성하는 일 실시예로, 촉매를 포함하는 기재 상에 탄소 소스를 포함하는 반응가스 및 열을 공급하여 상기 그래핀 필름을 형성할 수 있다. 예를 들어, 8-인치 직경의 석영 튜브 반응기를 CVD 시스템에 도입하여 제조할 수 있으며, 이 경우 상기 기체는, 예를 들어, 대각선 길이가 30-인치 정도의 대면적 Cu 호일의 롤 상에 단일층 그래핀 필름이 형성될 수 있다. 보통, 튜브형 반응기 내에서 방사방향으로 온도 구배가 크며, 이로 인하여 상기 Cu 호일 상에 그래핀 성장이 불균일하게 된다. 이러한 문제를 해결하기 위하여, 예를 들어, Cu 호일로 랩핑(wapping)된 ~7.5 인치 석영(quartz) 튜브를 ~8 인치 석영 튜브 내에 삽입하여 고정한다. 이에 의하여, 반응 온도에서 방사방향으로의 불균일성이 최소화 될 수 있다.

[0055] 상기 그래핀 필름(20)을 성장시키는 공정은 상압, 저압 또는 진공 하에서 수행 가능하다. 예를 들어, 상압 조건 하에서 상기 공정을 수행하는 경우 헬륨(He) 등을 캐리어 가스로 사용함으로써 고온에서 무거운 아르곤(Ar)과의 충돌에 의해 야기되는 그래핀의 손상(damage)을 최소화시킬 수 있다. 또한 상압 조건 하에서 상기 공정을 수행하는 경우, 저비용으로 간단한 공정에 의하여 대면적 그래핀 필름을 제조할 수 있는 이점이 있다. 또한, 상기 공정이 저압 또는 진공 조건에서 수행되는 경우, 수소(H₂)를 분위기 가스로 사용하며, 온도를 올리면서 처리하여 주면 금속 촉매의 산화된 표면을 환원시킴으로써 고품질의 그래핀을 합성할 수 있다.

[0056] 상기 언급한 방법에 의해 형성되는 그래핀 필름(20)은 횡방향 또는 종방향 길이가 약 1 mm 이상 내지 약 1000 m 에 이르는 대면적일 수 있다. 또한, 결함이 거의 없는 균질한 구조를 갖는 그래핀 필름을 포함한다. 상기 언급한 방법에 의해 제조되는 그래핀 필름은 그래핀의 단일층 또는 복수층을 포함할 수 있다. 비제한적 예로서, 상기 그래핀 필름의 두께는 1 층 내지 50 층 범위에서 조절할 수 있다.

[0057] 기재(10) 상에 그래핀 필름(20)을 형성하는 일 구현예에 있어서, 금속 기재를 롤 형태로 관 형태의 로(furnace)에 넣고 탄소 소스를 포함하는 반응가스를 공급하고 상압에서 열처리 함으로써 그래핀 필름을 성장시키고, 상기 금속 기재 상에 형성된 그래핀 필름(20)을 제 1 롤러부(110)에 의해 제 1 유연성 기재(31)에 접촉시킴으로써 금속 기재-그래핀 필름-제 1 유연성 기재의 적층체(50)를 형성할 수 있다. 상기 탄소 소스는, 예를 들어, 일산화탄소, 이산화탄소, 메탄, 에탄, 에틸렌, 에탄올, 아세틸렌, 프로판, 부탄, 부타디엔, 펜탄, 펜텐, 사이클로펜타디엔, 헥산, 사이클로헥산, 벤젠, 톨루엔 등과 같은 탄소 소스를 기상으로 공급하면서, 예를 들어, 300℃ 내지 2000℃의 온도로 열처리하면 상기 탄소 소스에 존재하는 탄소 성분들이 결합하여 6각형의 판상 구조를 형성하면서 그래핀 필름이 성장된다.

[0058] 상기한 바와 같이 그래핀 필름의 롤투를 전사 방법은 다양한 기재에 저비용 및 간단한 공정으로 그래핀 필름을 전사 및 도핑할 수 있고, 그래핀은 투명성이 높으므로 각종 전기 전자 소자의 제조에 적용될 수 있으며 특히 각종 전기 전자 소자의 전극 제조에 유용하게 적용될 수 있다. 예를 들어, 유연성 및/또는 연신가능성이 요구되는 차세대 전계 효과 트랜지스터 또는 다이오드 등 각종 전자 전기 소자의 전극 제조, 또는 태양 전지, 터치 센서 및 관련된 유연성(flexible) 전자 기술 분야에서 광전자기적 응용을 위한 그래핀 투명 전극의 실용적 사용을 실현할 수 있다. 또한, 상기 롤투를 공정에 의한 도핑 공정을 통하여 전기적 특성을 향상시킬 뿐만 아니라, 인듐주석산화물과 같은 최근 상용 투명 전극에 버금가는 면저항 및 투명도를 보여 줄 수 있다.

[0059] 이하, 본원의 그래핀 필름의 롤투를 도핑 방법 및 그에 의한 그래핀 필름에 관하여 실시예를 도면을 이용하여 자세히 설명한다. 그러나, 본원이 이에 제한되는 것은 아니다.

실시예 1

[0060] 1. 구리 호일 상에 대면적 그래핀 필름의 성장

[0061] ~7.5 인치 석영(quartz) 튜브를 Cu 기재(두께: 25 μm 및 크기: 210 x 297 mm², Alfa Aesar Co.)로 랩핑(wapping)하여 Cu 기재의 물을 형성하고 상기 석영 튜브를 ~8 인치 석영 튜브 내에 삽입하여 고정하였다. 이후 180 mTorr에서 10 sccm H₂ 를 흘려주면서 상기 석영 튜브를 1,000℃로 가열하였다. 상기 석영 튜브의 온도가 1,000℃에 도달한 후, 상기 수소 흐름 및 압력을 유지하면서 30 분 동안 어닐링하였다. 이어서, 탄소 소스를 포함하는 가스 혼합물(CH₄ : H₂ = 30 : 10 sccm)을 1.6 Torr에서 15분 동안 공급하여 그래핀을 상기 Cu 기재 상에 성장시킨 후 180 mTorr 압력 하에서 H₂를 흘려주면서 단시간에 ~10℃/s의 속도로 실온으로 냉각하여, 상기 Cu 기재 상에 성장된 그래핀 필름을 수득하였다.

[0062] 2. 그래핀 필름의 화학적 도핑방법

[0063] 비저항(resistivity)은 $\rho = 1/\sigma$ (or $1/ne\mu$) 의 식과 같이 나타낼 수 있다. 전도도를 향상시키기 위해서는 모빌리티(μ)를 증가시키거나 캐리어 농도를 증가시키는 방법이 있다. 여기서 화학적인 처리를 통해서 도핑하였을 경우 캐리어의 농도를 증가시켜 전도도를 향상시킬 수 있게 된다. 실제 AuCl₃를 도펀트로 사용하였을 경우 그래핀에서의 도핑 원리는 salt 형태로 용액상에 녹아 있던 Au³⁺ 이온이 그래핀 필름의 표면으로부터 전자를 공유 받게 되고 그래핀 표면에 Au 파티클이 형성되게 된다. 따라서 그래핀은 Au 파티클에 전자를 빼앗기게 되고 강한 p-doping이 일어나게 된다. 그래핀 밴드구조에서 확인할 수 있듯이 페르미 레벨(E_f)이 내려가게 되고 따라서 캐리어의 농도가 증가하게 된다. 따라서 식 $\sigma = ne\mu$ 수식에 따라 전도도는 향상되게 된다.

[0064] 그래핀의 도핑 정도를 측정하기 위한 대표적인 분석법으로 아래 세가지 방법이 활용될 수 있다. 첫번째로 홀바 소자 제작을 통해 캐리어 농도 및 디락 포인트의 변화 정도를 확인할 수 있다. 그리고 라만 분석법을 이용하면 peak의 강도와 이동방향을 통해 p-type, n-type 도핑 정도를 정성적으로 확인할 수 있다. p-type 도핑의 경우 G, 2D-band peak이 청색 이동(Blue Shift) 현상이 나타나고, 2D-band peak의 강도(Intensity)가 약해지는 경향을 보인다. 반면 n-type 도핑의 경우, G-band peak은 적색 이동(Red Shift)을 나타내며, 2D-band peak은 청색 이동을 보이게 된다. 마지막으로 XPS를 활용하게 되면 그래핀 표면의 흡착 물질을 선별할 수 있으며, C1s peak의 이동 방향 및 강도를 통해 도핑 정도를 확인할 수 있다.

[0065] 3. 그래핀 필름의 전사 및 롤투롤 도핑 공정

[0066] 상기 Cu 기재 상에 형성된 그래핀 필름 상에 열 박리성 테이프(thermal release tape(Jin Sung Chemical Co. and Nitto Denko Co.))를 접착한 후 ~2 MPa의 약한 압력을 가하면서 2개의 롤러를 포함하는 접착 롤러를 통과시켜 상기 그래핀 필름을 열 박리성 테이프 상에 접촉시켰다. 다음, 상기 Cu 기재/그래핀 필름/열 박리성 테이프 적층체를 0.5 M FeCl₃ 또는 0.15 M (NH₄)₂S₂O₈ 에칭 수용액에 함침시켜 전기화학적 반응에 의하여 상기 Cu 기재를 에칭하여 제거하여 그래핀 필름/열 박리성 테이프 적층체를 수득한 후 상기 그래핀 필름을 탈이온수로 세척하여 잔존하는 에칭 성분을 제거하였다. 다음으로, 상기 열 박리성 테이프에 전사된 그래핀 필름 상에 목적 기재를 접착한 후 이들을 90~120° C의 약한 열을 ~5분 동안 가하면서 전사 롤러를 통과시켜 상기 그래핀 필름을 상기 열 박리성 테이프로부터 상기 목적 기재 상으로 전사하였다. 필요한 경우 동일 목적 기재 상에 상기 과정들을 반복함으로써 상기 목적 기재 상에 복수층의 그래핀 필름을 전사할 수 있다. 상기 목적 기재로서, 예를 들어, 대각선 방향으로 34-인치 스케일을 갖는 188 μm 두께의 PET (polyethylene terephthalate)를 사용할 수 있다.

[0067] 이어서, 상기 목적 기재 상에 전사된 한 층 이상의 그래핀 필름을 상기 구현예들 및 도 1내지 도 4에 나타낸 바와 같이 롤투롤 공정에 의하여 도핑하였다. 구체적으로, 상기 목적 기재 상에 전사된 한 층 이상의 그래핀 필름을 도 1에 나타낸 바와 같은 롤투롤 전사 장치를 이용하여 63 wt% HNO₃을 포함하는 용액 내로 5 분 정도 함침시켜 통과시킴으로써 상기 그래핀 필름을 p-도핑하였다.

[0068] 도 5는 본원의 실시예에 따른 188 μm 두께의 PET 목적 기재 물에 전사된 상기 p-도핑된 그래핀 필름의 라만 스

펙트럼(on SiO₂(300 nm)/Si) 및 상기 p-도핑에 의한 적색-시프트 및 피크 확장(broadening)을 나타내는 X-선 광전자 스펙트럼(XPS)을 보여 준다. 도 5a는 G 및 2D 피크 모두에 대해 ~18 cm⁻¹ 청색 시프트(blue shift)을 보여 주는, HNO₃-도핑된 상기 그래핀 필름의 라만 스펙트럼이다. 여기서, D 밴드 피크는 도핑 전 및 후에 관찰되지 않는데, 이는 HNO₃ 처리가 그래핀의 화학 결합을 깨뜨리지 않는다는 것을 가리킨다. 도 5b는 상기 p-도핑에 의한 전형적인 적색-시프트 및 피크 확장(broadening)을 나타내는 X-선 광전자 스펙트럼(XPS)으로서, 이는 sp²와 sp³ 사이의 중간 상태(intermediate state)로의 분자 오비탈들의 재혼성화로서 해석될 수 있다.

[0069] 그래핀의 특이한 전자띠 구조로 인하여, 전하 캐리어 밀도는 p 또는 n-도핑에 의해 상당히 증가되며, 이는 시트 저항의 향상을 초래한다. 본원 발명자들은 탄소나노튜브에 대해 사용되는 화학적 도핑 방법의 다양한 유형을 시도했으며, 질산(HNO₃)이 그래핀 필름의 p-도핑에 대해 매우 효과적이라는 것을 발견했다. 도 5a는 5 분 동안 63 wt%(16 M) HNO₃로 도핑 전 및 후에 그래핀 필름의 라만 스펙트럼을 보여 준다. 큰 피크 변위($\Delta v=18 \text{ cm}^{-1}$)는 상기 그래핀 필름이 강하게 p-도핑된 것을 가리킨다. 도 5a에서 나타난 바와 같이, 이동된 G 피크는 강한 p-도핑에 의해 야기되는 추가적 진동 모드의 출현을 암시한다. X-선 광전자 스펙트럼 데이터(도 5b)에서, 새로운 피크가 sp² 및 sp³ 혼성화 상태에 대응하는 C1s의 위성 피크 사이에서 관찰되는데, 이는 상기 강한 도핑 효과에 의한 그래핀의 전자 구조의 변화를 가리킨다.

[0070] 도 6은 본원의 실시예에 따른 층상 전사(layer-by-layer transfer) 및 도핑된 그래핀 필름의 전기적 특성을 보여주는 그래프이다. 도 6a는 열 박리 테이프와 결합된 물투롤 건식 전사 방법 및 PMMA-기반 습식 전사 방법을 사용하여 전사된 그래핀 필름의 시트 저항에 대한 그래프이고, 도 6b는 진공에서 단일층 그래핀 홀 바 소자(monolayer graphene hall bar device)의 전기적 특성을 보여주는 그래프이다. 도 6b와 관련하여, 4-point 비저항은 상온 및 T = 6 K에서 소자에서 백게이트(Back Gate) 전압(Vg)의 함수로서 측정되었다. 극저온(T = 6 K), 고자장(B = 9 T) 하에서의 양자 홀 효과(QHE: Quantum Hall Effect)는 동일한 소자로 측정하였다. 세로 비저항(Longitudinal Resistivity) ρ_{xx} 및 홀 전도도 σ_{xy}는 게이트 전압의 함수로서 표시하였다. 단층 그래핀에 대한 전형적인, ν=2, 6, 및 10에 해당하는 3개의 반-정수 플래토의 시퀀스가 명확히 나타나는 것을 확인할 수 있다. 상기 소자의 홀 효과 이동도는 6 K에서 μ_{Hall} = 7,350 cm²V⁻¹s⁻¹ (295 K에서 ~5,100 cm²V⁻¹s⁻¹)를 나타냈으며, 이는 CVD에 의해 형성된 그래핀의 품질 역시 흑연으로부터 역학적으로 박리된 그래핀에 뒤지지 않을 만큼 우수한 전기적 성질을 가지고 있음을 보여준다.

[0071] HNO₃로 p-도핑하는 것은 그래핀 필름의 전기적 특성을 명확히 향상시켜 주며, 이는 물투롤 생산된 그래핀에 대해 더욱 효과적이다. 층상 전사 및 도핑 방법을 이용하여 4 층 적층된 그래핀 필름은 평균 90 % 광학적 투과율을 보였으며, 면저항이 단층 250 Ω/sq에서 최종적으로 35 Ω/sq의 개선시킴으로써, 고전도성 투명전극을 제조하였다. 향후 ITO와 비교할만한 광투과도와 전기적 면저항 값을 가지면서도 유연한 장점이 있어 앞으로 다양한 투명전극 응용분야에서 신소재로 연구가 활발할 것으로 기대된다.

[0072] 도 7 및 하기 표 1은 그래핀 필름에 도핑 물질을 달리하여 상기 그래핀 필름을 도핑한 경우, 각각의 면저항 감소율 및 투명도를 나타낸 결과이다.

표 1

	저항 감소율 (%)	투명도 (%)	도펀트 (+유기용매)
1	28.5	97.6	Nitromethane
2	58	96.1	HNO ₃ (16M)
3	65	96.5	HNO ₃ +Nitromethane (0.025mM)
4	85.9	87.1	AuCl ₃ +Nitromethane (0.025mM)
5	48	97.2	HAuCl ₄ +DI (80mM)
6	74	97	HAuCl ₄ +DI+Nitromethane (0.025mM)
7	3	81	H ₂ SO ₄ (16M)
8	13	82.4	H ₂ SO ₄ +Nitromethane (0.025mM)
9	69	95.3	HCl
10	47	96.3	HCl+Nitromethane (0.025mM)
11	-40	85	H ₃ PO ₄

[0073]

[0074]

도 8 및 도 9는 도펀트로 AuCl₃, 유기용매로 Nitromethane를 사용하여, 본원의 몰투몰 도핑 방법에 의해 도핑한 경우 도펀트의 농도 및 도핑 시간 등의 조건을 달리하여 면저항 및 투명도를 관찰한 그래프이다.

[0075]

도 8을 참조하면, AuCl₃ 를 도펀트로, Nitromethane을 유기용매로 사용하여 농도를 0.01 M 내지 0.1 M 로 달리 하여 도핑된 그래핀 필름의 면저항의 감소율 및 투명도를 관찰하였다. 상기 AuCl₃ 도펀트의 농도가 증가할수록 면저항의 감소율은 약 46%에서 약 88%로 증가하였으나, 이와 반대로 투명도는 약 82% 에서 54% 로 감소하였다.

[0076]

도 9를 참조하면, AuCl₃ 도펀트로, Nitromethane을 유기용매로 사용하여 농도를 0.025 mM 로 유지하면서 도핑 시간에 따른 면저항 및 투명도를 관찰한 그래프이다. 도핑 시간이 증가할수록 투명도는 지속적으로 감소하였으나, 면저항의 감소율은 약 5분까지 증가하는 경향을 보이다가 이후 다소 감소하는 것으로 나타났다.

[0077]

이상, 실시예를 들어 본원을 상세하게 설명하였으나, 본원은 상기 실시예들에 한정되지 않으며, 여러 가지 다양한 형태로 변형될 수 있으며, 본원의 기술적 사상 내에서 당 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의하여 여러 가지 많은 변형이 가능함이 명백하다.

부호의 설명

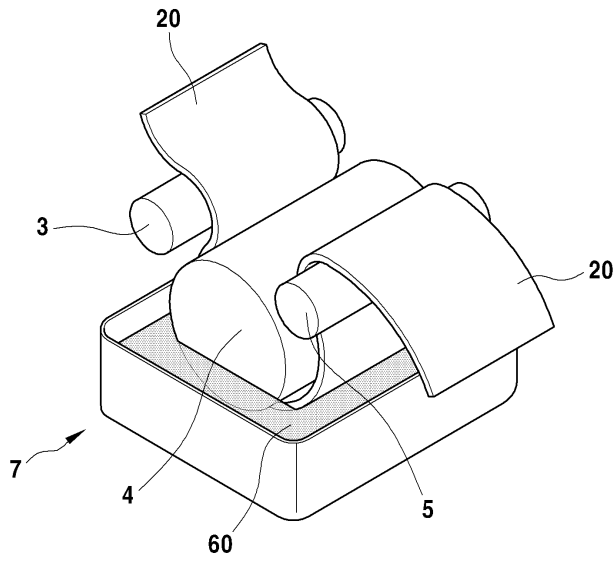
[0078]

- 3: 제 1 롤러
- 4: 제 2 롤러
- 5: 제 3 롤러
- 7: 용기
- 10: 기재
- 20: 그래핀 필름
- 31: 제 1 유연성 기재

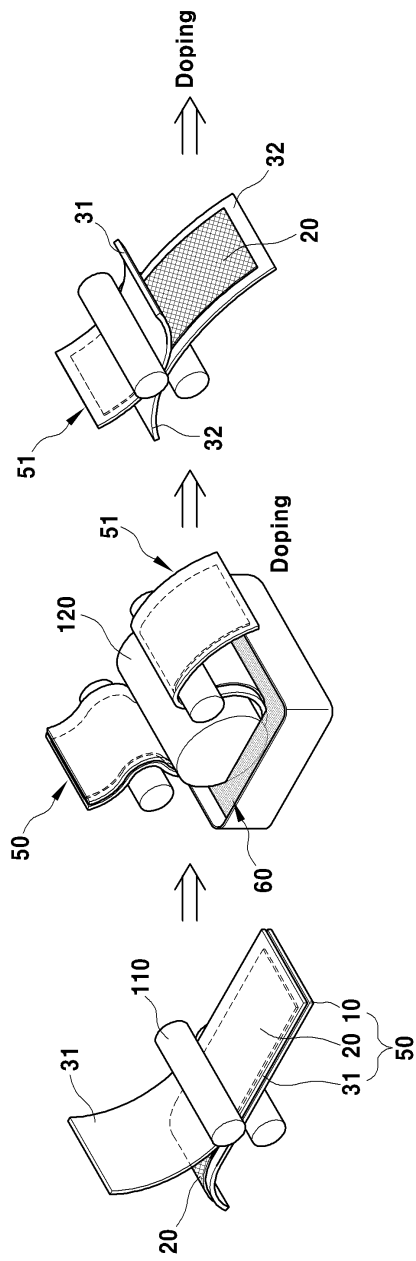
- 32: 제 2 유연성 기재
- 60: 에칭 용액
- 50: 기재-그래핀 필름-제 1 유연성 기재를 포함하는 적층체
- 51: 그래핀 필름-제 1 유연성 기재
- 110: 제 1 롤러부
- 120: 제 2 롤러부
- 130: 제 3 롤러부
- 140: 제 4 롤러부

도면

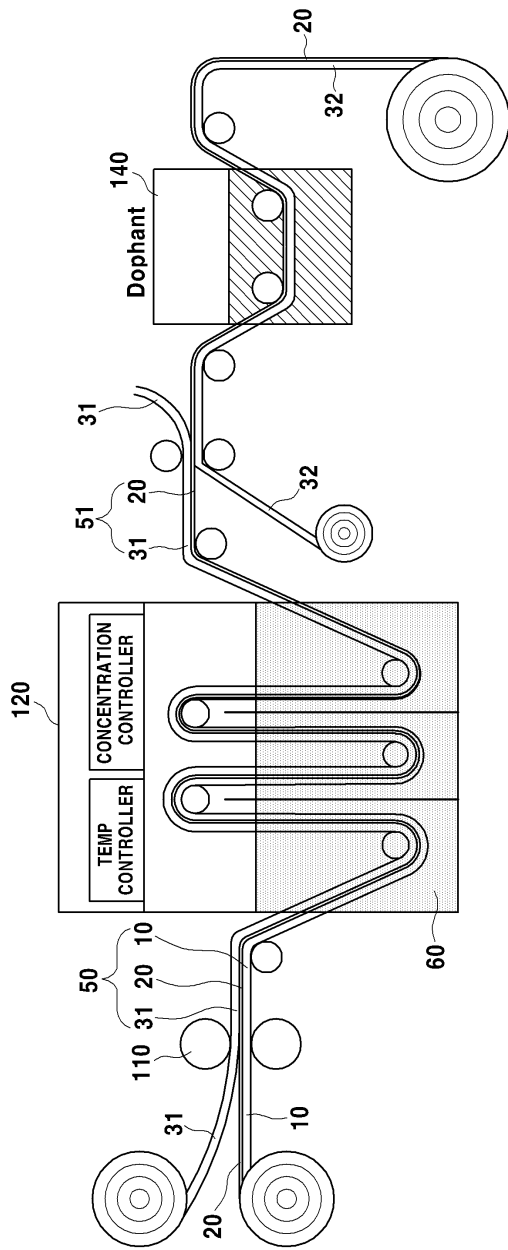
도면1



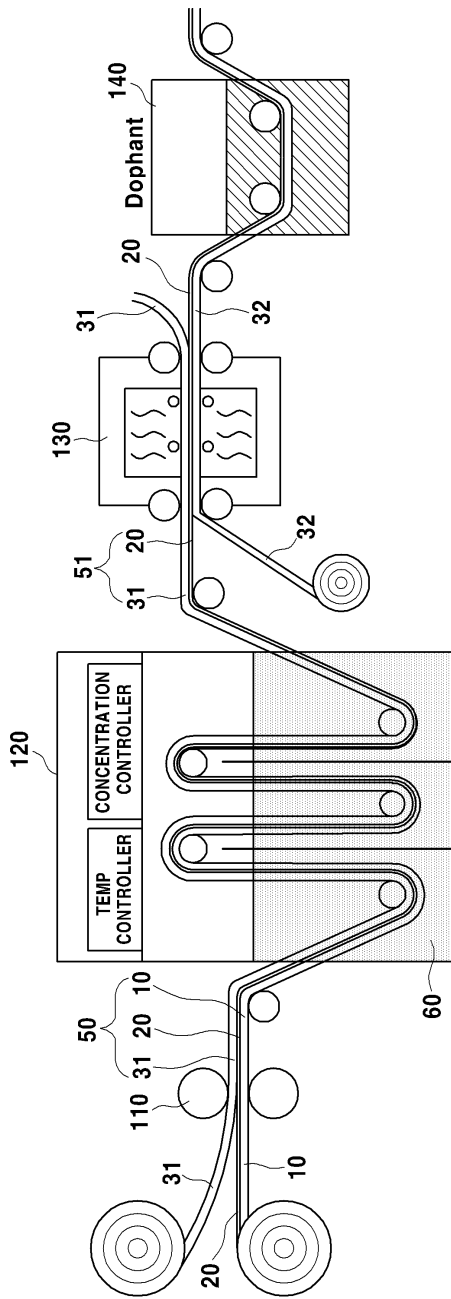
도면2



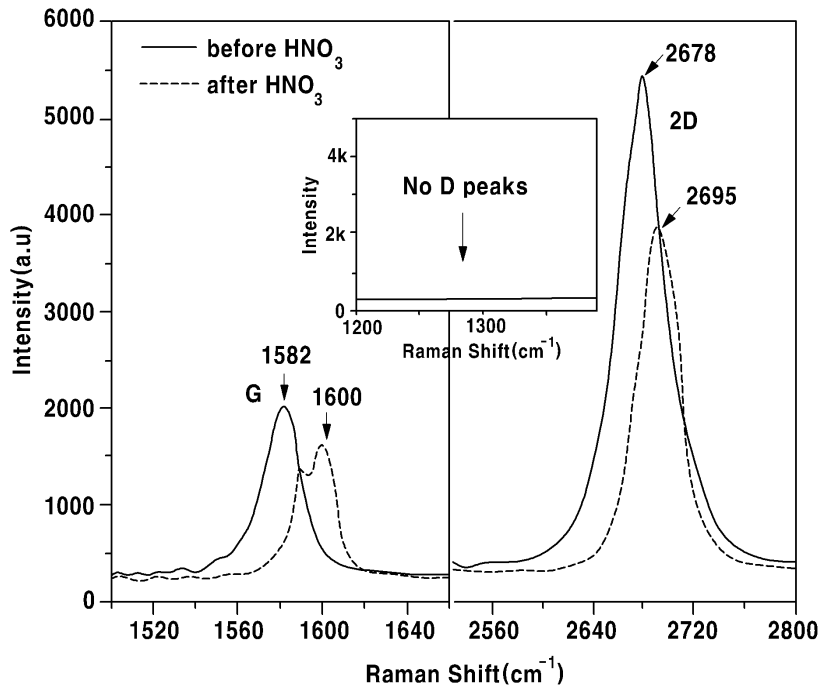
도면3



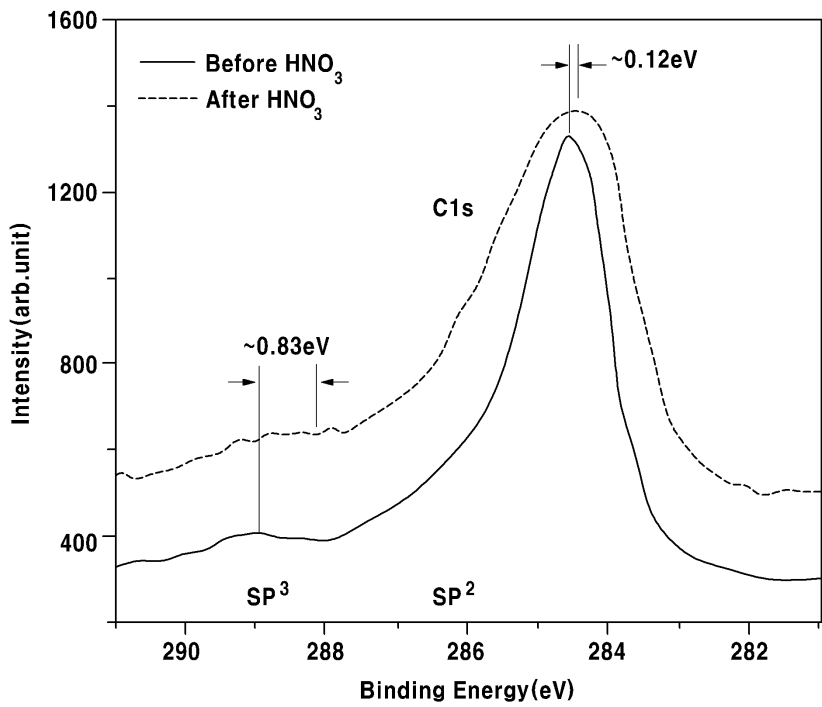
도면4



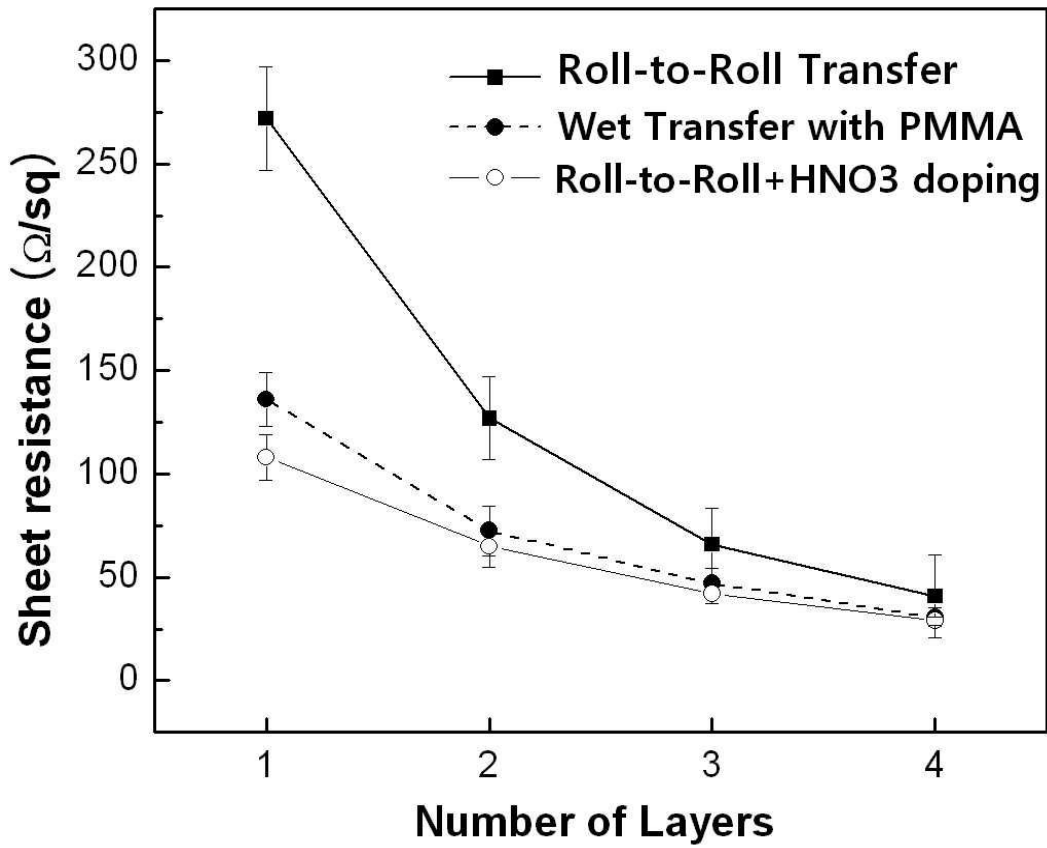
도면5a



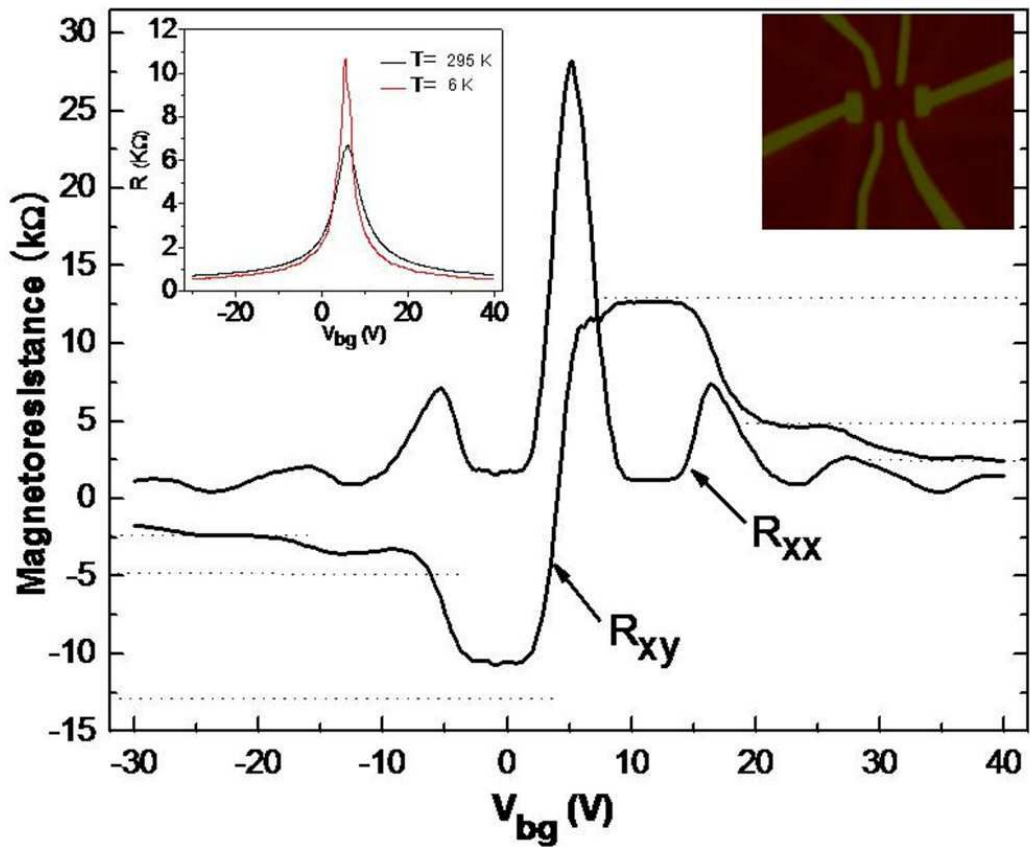
도면5b



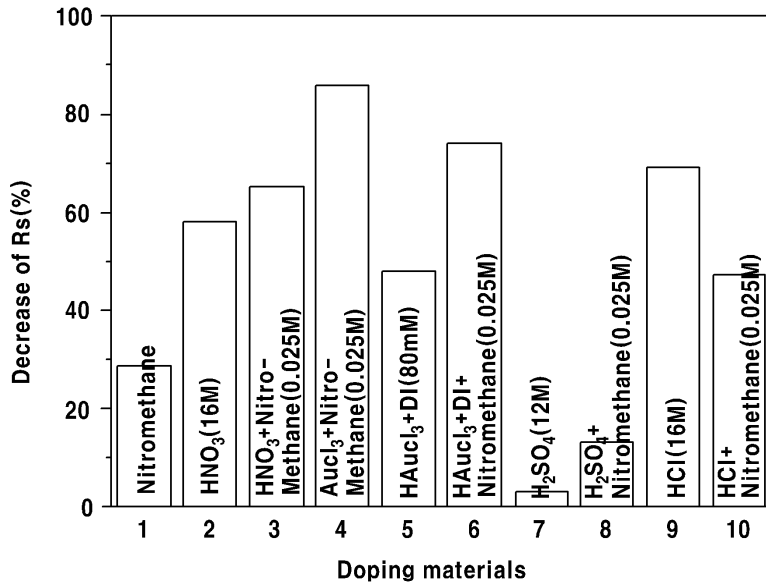
도면6a



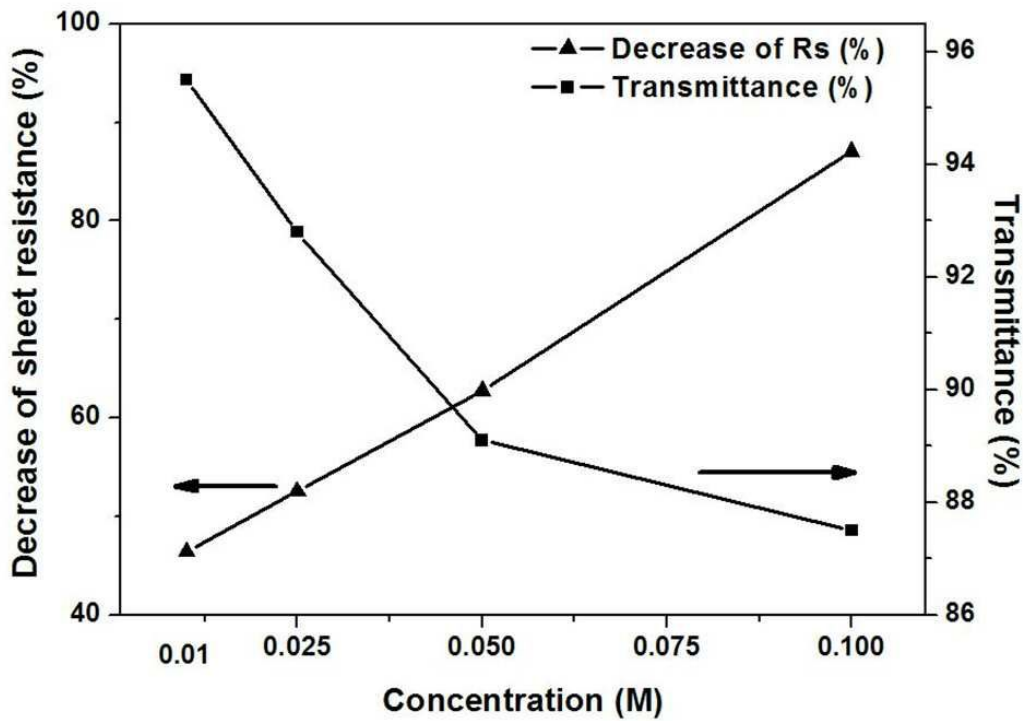
도면6b



도면7



도면8



도면9

