



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년02월23일
(11) 등록번호 10-1596859
(24) 등록일자 2016년02월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B41M 5/03 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-0155520(분할)
(22) 출원일자 2013년12월13일
심사청구일자 2013년12월13일
(65) 공개번호 10-2014-0010352
(43) 공개일자 2014년01월24일
(62) 원출원 특허 10-2011-0003638
원출원일자 2011년01월13일
심사청구일자 2011년01월13일
(30) 우선권주장 1020100004007 2010년01월15일 대한민국(KR)
(56) 선행기술조사문헌 KR1020090028007 A*
JP2005200635 A
JP2009143761 A
KEON SOO KIM et al, Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes, Natures Letters, Feb. 2009, Vol. 457, pages 706- 710.*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
그래핀스퀘어 주식회사
서울특별시 금천구 벚꽃로 298, 제3층 제313호(가산동, 대림포스트타워6차)
(72) 발명자
홍병희
서울 강남구 봉은사로72길 18, 202호 (삼성동)
안중현
경기 수원시 팔달구 권광로 246, 101동 1602호 (인계동, 래미안노블클래스)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인엠에이피에스

전체 청구항 수 : 총 16 항

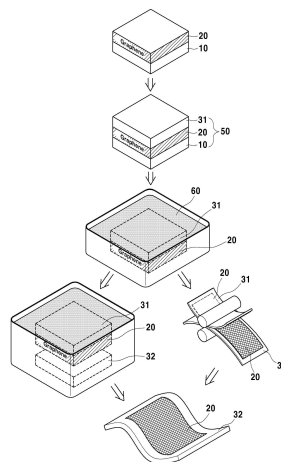
심사관 : 심유봉

(54) 발명의 명칭 기체 및 수분 차단용 그래핀 보호막, 이의 형성 방법 및 그의 용도

(57) 요약

본원은 기체 및 수분 차단성을 가지는 그래핀 보호막의 형성 방법 및 이러한 방법에 의하여 제조된 그래핀 보호막 및 그의 용도에 관한 것이다. 단층 또는 다층의 그래핀 보호막은 배리어 코팅 재료 또는 봉지 재료로서 사용 가능하며, 광범위한 산업 분야의 다양한 디바이스의 기체 및 수분 차단성을 향상시켜 상기 디바이스의 전기적 특성을 장시간 유지할 수 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

이영빈

경기 수원시 장안구 서부로 2066, 제2연구동 8351
0호 (천천동, 성균관대학교자연과학캠퍼스)

김형근

경기 화성시 팔탄면 고주골길 46,

배수강

경기 수원시 장안구 서부로 2066, 제2종합연구동
83602호 (천천동, 성균관대학교자연과학캠퍼스)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2009-0082608

부처명 교육과학기술부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 나노원천기술개발사업

연구과제명 플렉서블 광소자 구현을 위한 그래핀 기반 투명전극 개발

기 여 율 1/1

주관기관 성균관대학교산학협력단

연구기간 2009.06.01 ~ 2010.05.31

명세서

청구범위

청구항 1

기재에 탄소 소스를 포함하는 반응 가스 및 열을 제공하여 반응시킴으로써 상기 기재 상에 그래핀 필름을 제조하는 단계;

건식 공정 또는 습식 공정에 의하여 상기 제조된 그래핀 필름을 유연성 기판 상에 전사하여 코팅하는 단계; 및
상기 유연성 기판 상에 코팅된 그래핀 필름의 면과 반대되는 상기 그래핀 필름의 면에 직접 절연성 고분자층을 형성하는 단계를 포함하며,

상기 그래핀 필름의 수분 투과율은 10^{-4} g/m²/day 내지 10^{-1} g/m²/day인 것이고,

상기 유연성 기판은 폴리이미드, 폴리에테르설폰, 폴리에테르에테르케톤, 폴리에틸렌테레프탈레이트 또는 폴리카보네이트를 포함하는 것인,

기체 및 수분 차단용 그래핀 보호막의 형성 방법.

청구항 2

삭제

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 습식 공정은,

상기 그래핀 필름이 형성되어 있는 기재로부터 에칭 용액에 의해 상기 기재 만을 선택적으로 제거하거나 상기 기재를 분리시켜 상기 그래핀 필름을 부유시키고; 및

상기 유연성 기판을 상기 부유된 그래핀 필름의 상측 또는 하측 방향으로 도입하여 상기 유연성 기판 상에 상기 그래핀 필름을 전사하여 코팅하는 것;

을 포함하는 것인, 기체 및 수분 차단용 그래핀 보호막의 형성 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 기재는 그의 표면 상에 그래핀 형성용 금속촉매층이 형성되어 있는 것인, 기체 및 수분 차단용 그래핀 보호막의 형성 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 기재 상의 그래핀 필름 상에 유기물 지지층을 형성하는 단계를 추가 포함하는, 기체 및 수분 차단용 그래핀 보호막의 형성 방법.

청구항 6

삭제

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 그래핀 필름과 상기 절연성 고분자층 사이에 접착층을 형성하는 것을 추가 포함하는, 기체 및 수분 차단용 그래핀 보호막의 형성 방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 유연성 기판은 접착층이 형성되어 있는 것인, 기체 및 수분 차단용 그래핀 보호막의 형성 방법.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

상기 접착층은 저밀도 폴리에틸렌, 저분자 폴리머, 또는, 자외선 또는 적외선 경화 폴리머를 포함하는 것인, 기체 및 수분 차단용 그래핀 보호막의 형성 방법.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

상기 유연성 기판 상에 그래핀 필름을 전사하여 코팅하는 것을 복수회 수행하는 것을 포함하는, 기체 및 수분 차단용 그래핀 보호막의 형성 방법.

청구항 11

제 1 항에 있어서,

상기 그래핀 필름은 1 층 내지 100 층의 그래핀 필름을 포함하는 것인, 기체 및 수분 차단용 그래핀 보호막의 형성 방법.

청구항 12

유연성 기판 상에 코팅된 그래핀 필름, 및 상기 유연성 기판 상에 코팅된 그래핀 필름의 면과 반대되는 상기 그래핀 필름의 면에 직접 형성된 절연성 고분자층을 포함하는 기체 및 수분 차단용 그래핀 보호막을 포함하고,

상기 기체 및 수분 차단용 그래핀 보호막은 제 1 항, 제 3 항 내지 제 5 항, 및 제 7 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 따른 방법에 의해 형성된 것이고,

상기 그래핀 필름의 수분 투과율은 10^{-4} g/m²/day 내지 10^{-1} g/m²/day인 것이며,

상기 유연성 기판은 폴리이미드, 폴리에테르설폰, 폴리에테르에테르케톤, 폴리에틸렌테레프탈레이트 또는 폴리 카보네이트를 포함하는 것인,

유연성 배리어 시트.

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

제 12 항에 있어서,

상기 기체 및 수분 차단용 그래핀 보호막은 상기 유연성 기판과 상기 그래핀 필름 사이에 금속층을 추가 포함하는 것인, 유연성 배리어 시트.

청구항 16

유연성 기판 상에 코팅된 그래핀 필름, 및 상기 유연성 기판 상에 코팅된 그래핀 필름의 면과 반대되는 상기 그래핀 필름의 면에 직접 형성된 절연성 고분자층을 포함하는 기체 및 수분 차단용 그래핀 보호막을 포함하고,

상기 기체 및 수분 차단용 그래핀 보호막은,

상기 유연성 기판에 포함된 금속층 상에 탄소 소스를 포함하는 반응 가스 및 열을 제공하여 반응시킴으로써 상기 그래핀 필름을 형성하는 것을 포함하는 방법에 의하여 제조되는 것이고,

상기 그래핀 필름의 수분 투과율은 10^{-4} g/m²/day 내지 10^{-1} g/m²/day인 것이며,

상기 유연성 기판은 폴리이미드, 폴리에테르설폰, 폴리에테르에테르케톤, 폴리에틸렌테레프탈레이트 또는 폴리 카보네이트를 포함하는 것인,

유연성 배리어 시트.

청구항 17

삭제

청구항 18

제 16 항에 있어서,

상기 그래핀 필름의 제조는 플라즈마 화학기상증착법을 이용하여 수행되는 것인, 유연성 배리어 시트.

청구항 19

제 16 항에 있어서,

상기 그래핀 필름의 제조는 100℃ 내지 600℃ 온도에서 수행되는 것인, 유연성 배리어 시트.

청구항 20

제 12 항에 따른 유연성 배리어 시트를 포함하는 물품.

청구항 21

제 20 항에 있어서,

상기 물품은 전자 장치, 광전자 장치, 광학 장치, 발광 장치, OLED(유기 발광 디바이스), 유기 반도체 장치,

LCD 디스플레이, 태양광 장치, 박막 센서, 또는 식음료 용기인, 물품.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본원은 기체 및 수분 차단성을 가지는 그래핀 보호막의 형성 방법, 이에 의해 제조되는 그래핀 보호막 및 그의 용도에 관한 것으로서, 상기 그래핀 보호막은 플라스틱과 같은 유연성(플렉서블) 기관, 식음료 용기, 유기 발광 디바이스 등 다양한 분야에 적용가능 하다.

배경 기술

[0002] 유기 태양전지, 유기 발광 디바이스(organic light-emitting devices; OLED) 등의 소자는 일반적으로 플라스틱 기관 상에 제조된다. 상기 기관 상의 소자는 산소와 수분에 노출될 경우 급속히 분해되므로 플라스틱 기관을 통해 산소 및 수분이 쉽게 투과될 경우, 소자의 수명이 크게 감소될 수 있다. 이에, 관련 소자 또는 구성 재료들이 산소나 수분에 분해되는 것을 방지하기 위해 기관을 통한 산소와 수분의 투과를 감소 또는 제거할 필요성이 있으며, 이와 같은 필요성은 산소와 수분에 민감한 의약품, 식음료 분야에서도 동일하게 적용된다.

[0003] 상기 플라스틱 기관이 수분과 산소에 대해 요구되는 내성을 얻기 위해서는, 10^{-4} cc/m²/1 day내지 10^{-2} cc/m²/1 day 의 최대 산소 투과율과, 10^{-5} cc/m²/1day내지 10^{-6} cc/m²/1 day 의 최대 수분 투과율을 갖도록 보호막으로 기관을 코팅시켜야만 한다.

[0004] 지난 수십 년간 수많은 기체 및 수분 차단막 물질들이 개발되었으며, 기체 및 수분 차단막의 특성을 향상시키기 위해 Al₂O₃/polyacrylate, SiON/silicone and SiN/parylene과 같이 유기물과 무기물을 플라스틱 기관 위에 적층하는 방법이 개발되었다. 하지만 소자 상에 여러 층을 적층 하는 방법은 근본적으로 진공 공정을 요구하기 때문에 고비용의 제작 공정이 따르며, 무기물질을 사용하는 경우 기관의 기계적 특성을 감소시키게 되는 등, 결과적으로 제조되는 필름 및 기관은 여전히 열과 습도, 산소 등의 환경 요소에 취약한 특성을 보이는 문제가 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 상기한 문제점을 해결하기 위하여, 본 발명자들은, 기체 및 수분 차단성을 향상시켜, 디바이스의 높은 안정성, 내구성, 및 전기적 특성을 장시간 동안 유지할 수 있는 그래핀 보호막을 제공하고자 한다.

[0006] 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

[0007] 상기와 같은 목적을 달성하기 위하여, 본원의 일 측면은, 기재에 탄소 소스를 포함하는 반응 가스 및 열을 제공하여 반응시킴으로써 상기 기재 상에 그래핀 필름을 제조하는 단계; 및 건식 공정, 습식 공정, 또는 롤투를 공정에 의하여 상기 제조된 그래핀 필름을 유연성 기관 상에 전사하여 코팅하는 단계: 를 포함하는, 기체 및 수분 차단용 그래핀 보호막의 형성 방법을 제공한다.

[0008] 본원의 다른 측면은, 유연성 기관 상에 형성된 그래핀 필름을 포함하는 기체 및/또는 수분 차단용 그래핀 보호막을 포함하는, 유연성 배리어 시트를 제공한다.

[0009] 본원의 또 다른 측면은, 본원의 유연성 기관 상에 형성된 그래핀 필름을 포함하는 기체 및/또는 수분 차단용 그래핀 보호막을 포함하는 유연성 배리어 시트를 포함하는 물품을 제공한다.

발명의 효과

- [0010] 본원에서 보호막으로 사용되는 그래핀 필름은 다른 소재에 비하여 플라스틱 기관과의 접착성, 내열성, 내화학성 및 기계적 특성 등 다수의 월등한 특성을 갖기 때문에 기체, 수분 차폐 목적의 배리어 코팅재 및 봉지재로서 폭 넓은 산업 분야에 적용 가능하다. 또한, 상기 그래핀 필름을 코팅 재료 또는 봉지 재료로 사용한 소자는 기체, 수분 등이 차단됨으로써 높은 전기적 성질을 보다 장시간 동안 유지할 수 있다.
- [0011] 또한, 본원의 그래핀 보호막의 형성 방법은 진공이 아닌 상압 조건하에서 수행이 가능하며, 단시간 내에 저비용으로 보호막을 형성할 수 있으며, 상기 방법에 의해 형성된 그래핀 보호막은 수 nm 이하로 매우 얇으며, 경량이 고, 투명하며, 유연성 및 탄성이 탁월한 특성이 있다.

도면의 간단한 설명

- [0012] 도 1은 본원의 일 구현예에 따른 기체 및 수분 차단용 그래핀 보호막을 형성하는 과정을 보여주는 도식도이다.
- 도 2는 본원의 일 구현예에 따른 롤투롤 공정에 의하여 대면적 그래핀 필름을 유연성 기관 상에 전사하여 코팅하는 공정을 보여 주는 도식도이다.
- 도 3은 본원의 일 구현예에 따른 유기물 지지층을 사용하여 다층의 그래핀 필름을 형성하는 모습을 보여주는 단면도이다.
- 도 4는 본원의 일 구현예에 따른 그래핀 필름 상에 산화물층이 추가 형성된 유연성 배리어 시트의 단면도이다.
- 도 5는 본원의 일 실시예에 따른 그래핀 필름이 코팅된 석영 기관의 광투과도 및 그래핀 필름이 코팅된 SiO₂ 기관의 라만 스펙트럼을 보여주는 그래프이다.
- 도 6은 순수한 구리 기관과 그래핀 필름이 코팅된 구리 기관의 특성을 측정된 그래프이다.
- 도 7은 본원의 일 실시예에 따른 그래핀 필름의 수분 투과 정도의 실험 방법 및 결과를 보여주는 그래프이다.
- 도 8은 본원의 다른 실시예에 따른 그래핀 필름이 코팅된 석영 기관의 광투과도 및 그래핀 필름이 코팅된 SiO₂ 기관의 라만 스펙트럼을 보여주는 그래프이다.
- 도 9는 롤투롤 공정에 의하여 유연성 PET 기관 상에 코팅된 그래핀 필름의 수분(H₂O) 투과 정도를 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0013] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본원이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 구현예 및 실시예를 상세히 설명한다.
- [0014] 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.
- [0015] 본 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.
- [0016] 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. 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 "~(하는) 단계" 또는 "~의 단계"는 "~를 위한 단계"를 의미하지 않는다.

- [0017] 본 명세서에서 사용되는 "그래핀 필름"이라는 용어는 복수개의 탄소원자들이 서로 공유결합으로 연결되어 폴리 시클릭 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.
- [0018] 본 명세서에서 사용되는 "롤러부"라는 용어는 한 개 또는 복수개의 롤러로 이루어진 롤투를 형태의 장치를 의미하며, 롤러의 형상 및/또는 크기 및/또는 배치형태 등에 의해 제한되는 것은 아니다.
- [0019] 본원의 일 측면에 따른 기체 및 수분 차단용 그래핀 보호막의 형성 방법은, 기재에 탄소 소스를 포함하는 반응 가스 및 열을 제공하여 반응시킴으로써 상기 기재 상에 그래핀 필름을 제조하는 단계; 건식 공정, 습식 공정, 또는 롤투를 공정에 의하여 상기 제조된 그래핀 필름을 유연성 기관 상에 전사하여 코팅하는 단계: 를 포함한다. 상기 그래핀 보호막은 기체 및 수분차단성을 가지며, 다른 소재에 비하여 플라스틱 기관과의 접착성, 내열성, 내화학성 및 기계적 특성 등 다수의 월등한 특성을 갖기 때문에 기체 및 수분 차폐 목적의 배리어 코팅재 및 봉지재로서 폭넓은 산업 분야에 적용 가능하다.
- [0020] 예시적 구현예에서, 상기 유연성 기관은 플라스틱 기관, 유기 발광 디바이스(OLED)용 기관 또는 식음료 용기용 시트일 수 있으나, 이에 제한되지는 않는다. 상기 유연성 기관이 플라스틱 기관인 경우, 상기 플라스틱 기관의 비제한적인 예시로, 폴리이미드, 폴리에테르설폰, 폴리에테르에테르케톤, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리카보네이트로 또는 이들의 조합을 포함하는 기관을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [0021] 예시적 구현예에서, 상기 롤투를 공정은, 상기 기재 상에 제조된 그래핀 필름과 유연성 기재를 접촉시켜 제 1 롤러부를 통과하도록 함으로써 기재-그래핀 필름-유연성 기관을 포함하는 적층체를 형성하고; 제 2 롤러부를 이용하여, 상기 적층체를 에칭 용액 내로 함침시켜 통과하도록 함으로써 상기 적층체로부터 상기 기재를 제거하거나 또는 분리함과 동시에 상기 그래핀 필름을 상기 유연성 기관 상에 전사하여 코팅하는 것: 을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [0022] 예시적 구현예에서 상기 습식 공정은, 상기 그래핀 필름이 형성되어 있는 기재로부터 에칭 용액에 의해 상기 기재만을 선택적으로 제거하거나 상기 기재를 분리시켜 상기 그래핀 필름을 부유시키고; 및, 상기 유연성 기관을 상기 부유된 그래핀 필름의 상측 또는 하측 방향으로 도입하여 상기 유연성 기관에 상기 그래핀 필름을 전사하여 코팅하는 것: 을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0023] 예시적 구현예에서, 상기 기재는 그의 표면 상에 그래핀 형성용 금속 촉매층이 형성되어 있을 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 그래핀 형성용 금속촉매층은 그래핀 필름의 성장을 용이하게 하기 위하여 형성되며, 그의 비제한적인 예시로, 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 합금일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0024] 예시적 구현예에서, 상기 기재 상의 그래핀 필름 상에 유기물 지지층을 형성하는 단계를 추가 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 또한, 상기 유기물 지지층을 형성하는 단계를 추가 포함하는 경우, 상기 그래핀 필름을 상기 유연성 기관에 전사하여 코팅한 후에, 상기 그래핀 필름으로부터 상기 유기물 지지층을 제거하는 공정을 추가 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 일 구현예로, 상기 유기물 지지층은 스탬퍼 또는 열 박리성 테이프 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0025] 예시적 구현예에서, 상기 유연성 기관은 점착층이 형성되어 있는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 일 구현예에 있어서, 상기 점착층은 저밀도 폴리에틸렌, 저분자 폴리머, 또는, 자외선 또는 적외선 경화 폴리머를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0026] 예시적 구현예에서, 상기 유연성 기관 상에 코팅된 상기 그래핀 보호막 상에 산화물층 또는 절연성 고분자층을 형성하는 단계를 추가 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0027] 예시적 구현예에서, 상기 그래핀 필름과 상기 산화물층 사이, 또는 상기 그래핀 필름과 상기 절연성 고분자층

사이에 접착층을 형성하는 것을 추가 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

- [0028] 예시적 구현예에서, 상기 유연성 기판 상에 그래핀 필름을 전사하여 코팅하는 것을 복수회 수행하는 것을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0029] 예시적 구현예에서, 상기 그래핀 필름은 1 층 내지 100 층의 그래핀 필름을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0030] 본원의 다른 측면에 따른 유연성 배리어 시트는, 유연성 기판 상에 형성된 그래핀 필름을 포함하는 기체 및/또는 수분 차단용 그래핀 보호막을 포함한다.
- [0031] 예시적 구현예에서, 상기 기체 및/또는 수분 차단용 그래핀 보호막은 상기 언급한 본원에 따른 기체 및 수분 차단용 그래핀 보호막의 형성 방법에 의하여 제조된 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0032] 예시적 구현예에서, 상기 유연성 기판은 플라스틱 기판, 유기 발광 디바이스(OLED) 용 기판 또는 식음료 용기용 시트를 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0033] 예시적 구현예에서, 상기 기체 및/또는 수분 차단용 그래핀 보호막은 상기 유연성 기판과 상기 그래핀 필름 사이에 금속층을 추가 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 금속층은 상기 유연성 기판 상에 그래핀 필름의 성장을 용이하게 하기 위하여 형성되는 촉매층으로서, 예를 들어, 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 합금일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0034] 예시적 구현예에서, 상기 기체 및/또는 수분 차단용 그래핀 보호막은 상기 유연성 기판에 형성된 금속층을 형성한 후 상기 금속층 상에 탄소 소스를 포함하는 반응 가스 및 열을 제공하여 반응시킴으로써 그래핀 필름을 형성하는 것을 포함하는 방법에 의하여 제조되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 일 구현예에 있어서, 상기 유연성 기판은 폴리이미드(PI), 폴리에테르설폰(PES), 폴리에테르에테르케톤(PEEK), 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 또는 폴리카보네이트(PC)를 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0035] 일 구현예에 있어서, 상기 그래핀 필름의 제조는 플라즈마 화학기상증착법을 이용하여 수행되는 것일 수 있으며, 이 경우, 상기 그래핀 필름의 제조는 약 100℃ 내지 약 600℃ 온도에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0036] 본원의 또 다른 측면은 상기에서 언급한 본원의 유연성 배리어 시트를 포함하는 물품을 제공한다.
- [0037] 예시적 구현예에서, 상기 물품은 전자 장치, 광전자 장치, 광학 장치, 발광 장치, OLED(유기 발광 디바이스), 유기 반도체 장치, LCD 디스플레이, 태양광 장치, 박막 센서, 또는 식음료 용기를 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0038] 상기 유연성 배리어 시트 및 상기 유연성 배리어 시트를 포함하는 물품은 상기 언급한 기체 및 수분 차단용 그래핀 보호막의 형성 방법에 기술된 내용을 모두 포함할 수 있으며, 편의상 중복기재를 생략한다.
- [0039] 이하, 본원의 기체 및 수분 차단성을 가지는 그래핀 보호막 및 상기 그래핀 보호막의 형성 방법에 대하여 구현예 및 실시예를 도면을 이용하여 자세히 설명한다. 그러나, 본원이 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0040]
- [0041] 도 1을 참조하면, 본원의 기체 및 수분 차단성을 가지는 그래핀 보호막의 형성 방법은 기재에 탄소 소스를 포함하는 반응 가스 및 열을 제공하여 반응시킴으로써 상기 기재 상에서 그래핀 필름을 제조하는 단계; 유연성 기판 상에 건식 공정, 습식 공정, 또는 롤투롤 공정에 의하여 상기 제조된 그래핀 필름을 전사하여 코팅하는 단계를 포함한다. 필요한 경우, 도 1에서와 같이, 상기 기재 상에 그래핀 필름을 제조한 후에 상기 그래핀 필름 상에 스탬퍼 또는 열 박리성 테이프와 같은 유기물 지지층을 추가로 형성할 수 있다.
- [0042] 본원의 기체 및 수분 차단용 그래핀 보호막의 형성 방법은 상기와 같은 과정을 통하여 유연성 기판 상에 진공 공정이 필요 없이 상압 분위기하에서 대면적의 그래핀 필름을 보다 용이하게 코팅할 수 있으며, 단시간 내 저비용으로 그래핀 보호막을 형성할 수 있다. 또한, 상기와 같은 과정에 의해 형성된 기체 및 수분 차단용 그래핀 보호막을 유연성 기판 상에 형성함으로써 유연하고(flexible), 기계적 특성이 우수하며, 기체 및 수분 차폐성을

향상된 유연성 배리어 필름을 얻을 수 있다. 상기 유연성 기판은 플라스틱 기판, 식음료 용기(시트), OLED 박막 소자 등일 수 있다. 상기 언급한 바와 같이 다양한 소자에 그래핀 필름을 코팅함으로써 소자의 기체 및 수분 차단성을 보다 향상시켜, 소자의 향상된 전기적 특성을 장기간 유지할 수 있다. 또한, 상기 유연성 기판이 식음료 용기(시트)인 경우, 상기 그래핀 필름을 다양한 식음료 용기 표면에 코팅함으로써 식음료의 특성을 장시간 보존할 수 있다.

[0043] 기재 상에 형성된 그래핀 필름은 다양한 공정에 의하여 유연성 기판 상에 전사되어 코팅될 수 있다. 상기 코팅 방법은 그래핀 필름을 기판 상에 전사하여 코팅시키기 위하여 당업계에서 통상적으로 사용되는 방법이라면 제한 없이 사용 가능하며, 예를 들어, 건식 공정, 습식 공정, 스프레이 공정, 롤투롤 공정을 사용할 수 있다.

[0044] 습식 코팅 공정 및 롤투롤 코팅 공정에 대하여 도 1을 참조하여 보다 구체적으로 언급한다. 상기 습식 코팅 공정은 상기 그래핀 필름(20)이 형성되어 있는 기재(10)를 에칭 용액(60) 내로 함침시켜 상기 기재(10) 만을 선택적으로 제거하거나 상기 기재를 분리시켜 상기 그래핀 필름(20)을 부유시키고 상기 부유된 그래핀 필름의 상측 또는 하측 방향으로 유연성 기판(32)을 도입하여 상기 유연성 기판 상(32)에 그래핀 필름(20)을 코팅할 수 있다. 보다 구체적으로, 유연성 기판을 상기 부유된 그래핀 필름의 상측으로부터 도입하여 상기 유연성 기판 상에 그래핀 필름을 찍어내거나, 상기 유연성 기판을 상기 부유된 그래핀 필름의 하부, 즉 에칭 용액 내로부터 띄워 올려서 상기 유연성 기판 상에 그래핀 필름을 코팅할 수 있다.

[0045] 상기 기재 상의 그래핀 필름 상에 유기물 지지층(31)으로써, 스탬퍼 또는 열 바리 테이프를 추가로 형성할 수 있다. 상기 스탬퍼로서 당업계에 공지된 것들을 특별히 제한없이 사용할 수 있으며, 예를 들어, 상기 스탬퍼는 PDMS, PMMA, 폴리스티렌, PVC, 폴리 부타디엔, SBS 고무, 또는 폴리우레탄 등 다양한 고분자로 이루어진 것을 사용할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다. 스탬퍼를 사용한 경우에는, 필요에 따라 상기 그래핀 보호막을 형성한 후에 상기 스탬퍼를 제거하는 공정이 추가로 수행될 수 있다. 도 1에서는 스탬퍼를 사용하여 그래핀 보호막을 형성하는 방법에 대하여 도시하고 있으나, 이와 달리 스탬퍼를 사용하지 않고 그래핀 필름 만을 유연성 기판 상에 코팅하여 그래핀 보호막을 형성할 수 있다.

[0046] 유연성 기판 상에 그래핀 보호막을 코팅한 후에 상기 그래핀 보호막을 증류수에 세척한 후 건조시키는 공정을 추가로 수행할 수 있다. 상기 건조 과정은 예를 들어 약 70°C에서 약 30분 이상 수행되며, 건조 공정을 수행함으로써 상기 그래핀 보호막의 접착력을 향상시킬 수 있다.

[0047] 유연성 기판 상에 그래핀 보호막을 코팅하는 다른 구현예에 있어서, 스프레이 방법으로 유연성 기판의 일면에 그래핀 필름을 형성하는 것을 포함할 수 있다. 일 구현예로, 상기 스프레이 방법은 상기 그래핀 필름을 적당한 용매에 분산하여 상기 유연성 기판 상에 분산하는 방법을 포함할 수 있다. 상기 용매는 상기 그래핀 필름이 상기 용매에 분산 될 수 있는 용매라면 제한 없이 사용할 수 있으며, 예를 들어, 상기 용매는 물 또는 알코올 등의 유기용매를 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0048] 유연성 기판 상에 그래핀 보호막을 코팅하는 또 다른 구현예에 있어서, 롤투롤 공정에 의하여 유연성 기판 상에 그래핀 보호막을 형성하는 것을 포함할 수 있다. 도 1에서와 같이 그래핀 필름의 코팅 공정만을 롤투롤 공정에 의하여 수행하거나, 도 2 에서와 같이 기재 상에 형성된 그래핀 필름의 형성, 상기 기재의 에칭 및 상기 기재가 제거된 그래핀 필름을 유연성 기판 상에 코팅하기까지의 전 공정을 롤투롤 공정에 의하여 수행할 수 있다. 롤투롤 공정을 사용하는 경우, 공정의 간단화로 인해 상기 유연성 기판 상에 대면적의 그래핀 보호막을 단시간에 코팅하는 것이 가능하다.

[0049] 기체 및 수분 투과도를 더욱 감소시키기 위해 상기 전사 공정을 반복함으로써, 단층 또는 다층의 그래핀 필름을 상기 유연성 기판 상에 코팅할 수 있으며, 상기 다층의 그래핀 필름은 반데르발스 결합력에 의해 적층되어 있다. 비제한적 예로서, 상기에서 설명한 그래핀 필름의 롤투롤 코팅 공정을 반복함으로써 그래핀 필름을 1 층 내지 100 층 범위에서 조절할 수 있다. 다층의 그래핀 필름은 단층 그래핀 필름이 가지고 있는 결함을 보완할 수 있으며, 수분 또는 기체에 민감한 OLED 소자를 안정적으로 구동시키거나 상기 그래핀 필름을 봉지막으로 사용하는 경우에는 다층의 그래핀 필름을 사용하는 것이 바람직하다. 예를 들어, 롤투롤 코팅 공정에 의하여 복수층의 그래핀 필름을 형성하는 경우에는 단순히 상기 롤투롤 공정을 반복함으로써 복수층의 그래핀 필름을 코팅할 수 있으며, 이와 같이 형성된 복수층의 그래핀 필름을 유연성 기판에 코팅함으로써 상기 유연성 기판의 기체 및 수분 차단성을 향상시킬 수 있다.

[0050] 복수층의 그래핀 필름을 형성하는 비제한적인 예로서, 스탬퍼를 사용할 수 있다. 예를 들어, 도 3a에서와 같이 기재가 제거된 그래핀(그래핀 1)과 상기 그래핀 상의 스탬퍼(스탬퍼 1)를 다른 스탬퍼 상에 전사하지 않고, 다

른 그래핀(그래핀 2) 상에 직접 적층하여 복수층의 그래핀 필름을 형성할 수 있다. 또한, 도 3b에서와 같이 기체가 제거된 그래핀(그래핀 1)과 상기 그래핀 상의 스탬퍼(스탬퍼 1)를 다른 스탬퍼(스탬퍼 2) 상에 전사하고 이후 상기 스탬퍼 1 및 상기 스탬퍼 2를 제거하는 방법에 의하여 복수층의 그래핀 필름을 형성할 수 있다. 도 3a에서와 같이 제조된 그래핀을 스탬퍼가 아닌 다른 그래핀에 직접 적층하는 경우, 스탬퍼의 잔여물을 최소화할 수 있으며, 그래핀 필름 간에는 스탬퍼가 존재하지 않아 이후 고온의 열처리를 통하여 그래핀 필름 중 최상층 상에 존재하는 스탬퍼 잔여물을 제거함으로써 복수층의 그래핀 필름을 형성할 수 있다.

[0051] 필요한 경우, 유연성 기판 상의 그래핀 보호막 상에 추가로 산화물층 또는 고분자 절연층을 형성할 수 있다. 상기 산화물층 또는 상기 고분자 절연층은 상기 그래핀 보호막의 수분 및/또는 산소 차단성을 보다 향상시키기 위하여 사용된다. 예를 들어, 상기 그래핀 보호막 상에 추가로 고분자 절연층을 형성할 경우, 상기 고분자 절연층은 그래핀 필름의 전도성을 차단하고 기계적 박리를 막아줄 수 있다.

[0052] 또한, 상기 그래핀 보호막 상에 추가로 형성되는 산화물층(도 4a)은 그래핀 필름이 가질 수 있는 결함을 보완하여 기체 및 수분 투과도를 낮추기 위한 보완제로서 사용된다. 상기 산화물층은 기체 및 수분 투과를 감소시킬 수 있는 물질로서 당업계에서 통상적으로 사용되는 것이라면 제한없이 가능하며, 예를 들어, Al_2O_3 , SiO_2 , SnO_2 , AlO_xN_x 등의 다양한 산화물 계열 물질이 사용될 수 있다. 또한, 필요한 경우 도 4b에서와 같이 상기 그래핀 보호막과 상기 산화물층을 교대로 적층할 수 있다. 일 실시예에 있어서, 유연성 PET 기판 상에 두 개의 그래핀 필름을 코팅함에 있어서, 상기 두 개의 그래핀 층 사이에 산화물층으로서 Al_2O_3 층을 형성하였으며, 도 4d는 이와 같은 방법에 의해 제조된 그래핀 보호막의 투과율을 측정된 결과(WVTR)를 보여준다.

[0053] 상기 그래핀 필름과 상기 산화물층 사이 또는 상기 그래핀 필름과 상기 고분자 절연층 사이에 접착력을 향상시키기 위하여 상기 그래핀 필름과 상기 산화물층 사이 또는 상기 그래핀 필름과 상기 고분자 절연층 사이에 접착층을 추가로 형성할 수 있다(도 4c). 상기 접착층은, 예를 들어, 점착성 고분자 등을 포함하는 유기 접착층일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0054] 상기 산화물층 내지 상기 고분자 절연층을 형성하는 방법과 상기 산화물층 내지 상기 고분자 절연층의 두께는 각각 특별히 제한되지 않는다. 예를 들어, 상기 산화물층 내지 상기 고분자 절연층 각각을 형성하는 방법은 스퍼터링, 원자층 증착(atomic layer deposition; ALD), 화학기상증착법 등이 사용될 수 있으며, 상기 방법에 의해 수 나노 미터에서 수백 나노 미터 두께를 가지는 산화물층 내지 박막층을 형성할 수 있다.

[0055] 상기 유연성 기판과 그래핀 필름 사이에 접착 및/또는 분리를 향상시키기 위하여 상기 유연성 기판과 상기 그래핀 필름 사이에 접착층을 추가로 형성할 수 있다. 상기 접착층은, 예를 들어, 열 박리성(thermal release) 폴리머, 저밀도 폴리에틸렌, 저분자 폴리머, 또는, 자외선 또는 적외선 경화 폴리머 등을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지는 않는다. 구체적으로, 상기 접착층은 PDMS, 각종 공지의 폴리 우레탄계 필름 등을 사용할 수 있으며, 또는, 환경 친화적 접착제인 수계 접착제, 수용성 접착제, 초산 비닐 에멀전 접착제, 핫멜트 접착제, 광경화용(UV, 가시광, 전자선, UV/EB 경화용) 접착제, 광연화용(UV, 가시광, 전자선, UV/EB 연화용) 테이프 등을 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 또는, 상기 접착층은 고내열 접착제인 PBI(Polybenzimidazole), PI(Polyimide), Silicone/imide, BMI(Bismaleimide), 변성 에폭시수지(epoxy resin) 등을 사용할 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니며, 또는 일반 접착 테이프 접착 테이프(adhesive tape), 풀(glue), 에폭시수지(epoxy resin), 광연화용 테이프(UV 가시광, 전자선, UV/EB), 열박리성 테이프 또는 수용성 테이프를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 이러한 물질들을 사용하여 형성될 수 있는 상기 접착층은 그래핀의 접착 및/또는 분리를 용이하게 하여 준다.

[0056] 상기 그래핀 필름의 코팅과정에서 사용되는 에칭 용액은 상기 기체를 선택적으로 제거하거나 상기 기체를 분리시킬 수 있는 용액으로서 당업계에서 통상적으로 사용되는 것이라면 제한없이 사용가능하다. 예를 들어, 상기 에칭 용액은 암모늄 퍼셀레이트($(NH_4)_2S_2O_8$), HF, BOE, $Fe(NO_3)_3$, 염화 철(III) Chloride, $FeCl_3$ 또는, $CuCl_2$ 등을 포함하는 용액일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0057] 그래핀이 성장되는 상기 기체는 기체만으로 존재하거나, 촉매층(미도시)을 추가 포함할 수 있다. 상기 기체의 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 기체가 금속인 경우는 기체 자체로 그래핀 필름이 형성되기 위한 촉매 역할을 할 수 있다. 다만, 상기 기체가 반드시 금속일 필요는 없다. 예를 들어, 상기 기체로 실리콘을 사용할 수 있으며, 상기 실리콘 기체 상에 촉매층의 형성을 위해

실리콘 기재를 산화시켜 실리콘 산화물층이 추가 형성된 기재를 사용할 수 있다.

- [0058] 상기 촉매층은 기재 상에 그래핀 필름의 성장을 용이하게 하기 위하여 추가로 형성될 수 있다. 상기 촉매층은 재료, 두께, 및 형태에 있어, 특별히 제한 없이 사용될 수 있으며, 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 특별히 제한되지 않으며, 박막 또는 후막일 수 있다.
- [0059] 상기 기재 상에 그래핀 필름을 형성하는 방법은 당업계에서 그래핀 성장을 위해 통상적으로 사용하는 방법을 특별히 제한 없이 사용할 수 있으며, 예를 들어, 화학기상증착법을 이용할 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 화학기상증착법은 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), 및 플라즈마 화학기상증착(Plasma-enhanced chemical vapor deposition; PECVD)을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0060] 상기 그래핀 필름을 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.
- [0061] 상기 언급한 방법에 의해 형성되는 그래핀 필름은 횡방향 및/또는 종방향 길이가 약 1 mm 이상 내지 약 1000 m 에 이르는 대면적일 수 있다. 또한, 상기 그래핀 필름은 결함이 거의 없는 균질한 구조를 가진다. 상기 언급한 방법에 의해 제조되는 그래핀 필름은 그래핀의 단일층 또는 복수층을 포함할 수 있다. 비제한적 예로서, 상기 그래핀 필름의 두께는 1 층 내지 100 층 범위에서 조절할 수 있다.
- [0062] 상기 기재 상에 그래핀 필름을 형성하는 일 구현예에 있어서, 박막 또는 호일 형태의 금속 기재를 롤 형태로 관 형태의 로(furnace)에 넣고 탄소 소스를 포함하는 반응가스를 공급하고 상압에서 열처리 함으로써 그래핀 필름을 성장시킬 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 관상 구조를 형성하면서 그래핀 필름이 성장된다.
- [0063] 지금까지 기체 및 수분 차단용 그래핀 보호막을 포함하는 유연성 배리어 시트를 제조하기 위하여, 기재 상에 그래핀 필름을 형성하고 상기 그래핀 필름을 유연성 기판 상으로 전사하여 코팅하는 방법에 대하여 설명하였으나, 다른 구현예에 있어서, 그래핀 필름을 유연성 기판 상에 직접 성장시킴으로써 전사 과정 없이 유연성 배리어 시트를 제조할 수 있다.
- [0064] 상기 유연성 기판 상에 그래핀 필름을 직접 성장시키는 경우, 상기 유연성 기판은 폴리이미드(PI), 폴리에테르설폰(PES), 폴리에테르에테르케톤(PEEK), 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 또는 폴리카보네이트(PC)와 같은 유연성 플라스틱 기판이 바람직하다. 또한, 상기 유연성 플라스틱 기판 상에 그래핀 필름의 성장을 용이하게 하기 위하여 금속층을 추가로 포함할 수 있으며, 이 경우 상기 금속층을 제거하지 않고 상기 유연성 플라스틱 기판 상에 남겨두어 그 자체가 배리어 층으로써의 기능을 할 수 있어, 기체 및 수분 차단 효과를 향상시킬 수 있다. 상기 금속층은, 예를 들어, 투명도가 요구되는 경우에는 수 나노미터 내지 수십 나노미터의 박막층으로 형성하여 유연성 배리어 기판의 투명도를 향상시킬 수 있으며, 투명도가 요구되지 않는 경우에는 상기 금속층의 두께를 두껍게 함으로써 기체 및 수분 차단 효과를 향상시킬 수 있다. 상기 유연성 플라스틱 기판 또는 상기 유연성 플라스틱 기판의 금속층 상에 그래핀 필름을 형성하는 방법은 상기 언급한 화학기상증착법이 모두 사용될 수 있으며, 보다 바람직하게는 플라즈마 화학기상증착법에 의하여 약 100℃ 내지 약 600℃ 의 저온에서 수행될 수 있다. 이와 같이, 상기 그래핀 필름을 유연성 기판 상에 직접 성장시켜 유연성 배리어 기판을 제조하는 방법은 기재 상에 형성된 그래핀 필름을 유연성 기판 상으로 전사하는 과정에서 발생할 수 있는 그래핀 필름의 결점 등을 줄일 수 있을 뿐만 아니라, 금속층 자체를 일종의 배리어 층으로 사용함으로써, 유연성 배리어 기판의 기체

및 수분 차단 특성을 향상시킬 수 있다.

[0065] 이하에서 실시예를 들어 본원을 보다 상세히 설명하나 본원이 이에 한정되는 것은 아니다.

실시예 1

[0066] 습식 공정에 의한 그래핀 보호막 코팅

[0067] 화학기상증착을 이용한 그래핀 성장공정에서 구리 기재는 H₂ 가스 10 sccm, 160 mTorr 분위기에서 1000℃까지 가열된 후 30 분 동안 같은 분위기에서 열처리공정을 거쳤다. 이후, 메탄 30 sccm과 수소 10 sccm의 혼합가스를 1.6 Torr의 압력으로 30분간 흘려줬다. 그리고 수소가스 10 sccm, 160 mTorr의 분위기에서 상온까지 급격히 냉각시켰다. 구리 기재 상에 그래핀 필름을 플라스틱 필름 상으로 전사하여 코팅하는 공정에서는 열박리 테일 혹은 PMMA와 같은 유기물 지지층을 상기 구리 기재 상에 성장된 그래핀 필름 상에 부착시켰다. 에칭 용액에 의하여 구리 기판을 제거 후, 남아있는 그래핀 필름은 상기 유기물 지지층에 붙어있게 되는데 이 상태에서 플라스틱 기판으로의 전사가 가능하다. 습식 코팅 방법으로 플라스틱기판을 물에 떠있는 그래핀 필름으로 들어 올림으로써 전사하였으며, 습식 코팅 후 상기 PMMA층은 아세톤에 의해 지워졌다.

[0068] 복수층의 그래핀 필름을 제조하기 위하여, 상기한 방법에 의해 제조된 그래핀을 다른 PMMA층에 전사하지 않고, 구리 기재 상에 형성된 다른 그래핀 상에 직접 적층함으로써, PMMA의 잔여물을 최소화 할 뿐만 아니라 PMMA의 도포 횟수를 줄일 수 있었으며, 복수층을 형성하는 그래핀 필름 간에는 PMMA가 존재하지 않아 이후 고온의 열처리를 통하여 그래핀 필름 중 최상층 상에 존재하는 스템퍼 만을 제거함으로써 복수층의 그래핀 필름을 형성할 수 있었다(도 3 참조). 상기한 방법에 의해 형성된 복수층의 그래핀 필름은 마이크로-크랙(micro-crack)이 감소되었다.

[0069] 도 5a는 상기 습식 공정에 의해 석영 기판 상에 형성된 그래핀 필름의 두께에 따른 광투과도를 나타낸다. 두 필름에 대하여 550 nm 에서 약 93%와 약 86%의 광투과도를 보였다. 그래핀 한 층당 광투과도가 약 2.3% 이기 때문에 이와 같은 광투과도는 약 3 층, 6 층의 투과도에 대응한다. 도 5b는 상기 습식 공정에 의해 SiO₂ 기판 상에 형성된 그래핀 필름의 라만 스펙트럼 데이터를 나타낸 그래프로 그래핀 필름의 층수를 한층, 3, 6 층으로 달리하여 측정하였으며, 그 결과 그래핀 필름의 층 수가 증가할수록 G, 2D 밴드의 강도가 대응되어 증가하며 두 밴드간의 비율 변화는 크게 드러나지 않는 것을 알 수 있었다. 이것은 흑연에서 추출한 ABAB적층 순서를 갖는 복층구조의 그래핀 필름과 구분된다. 따라서 임의의 방향성을 가지며 적층된 그래핀 필름의 기본적인 성질을 단층의 그래핀을 띄게 된다.

[0070] 상기와 같은 방법에 의해 그래핀이 성장된 구리 기재를 상온 상압의 분위기에서 두 달간 방치한 후 그 표면을 분석하였다. 그래핀이 없는 구리 기재는 산화 후 확연히 변화된 표면을 가지고 있는 반면, 그래핀이 성장된 구리 기재의 경우 산화 과정 후 변화없는 표면을 보여주는데, 이것은 표면에 존재하는 그래핀 필름이 구리 기재를 산소 기체들로부터 산화를 효과적으로 방지했다는 것을 나타낸다. XPS 분석을 통해 산화과정 후 구리 기재 표면의 화학분석을 하였다. 도 6a를 참조하면, XPS 스펙트럼은 순수 구리 기재가 산화에 의해 이동된 피크(Cu₂O (932.4 와 952.4 eV의 결합 에너지), CuO(933.6 와 953.4 eV), 그리고 Cu(OH)₂(934.3 와 954.5 eV)) 를 나타냈다. 반면, 도 6b 를 참조하면, 그래핀 보호막이 성장된 구리 기재의 경우 두 개의 피크 분포가 932.6 eV 와 952.4 eV 에만 대응했다. 이는 그래핀 필름이 구리의 산화 방지막으로서 사용될 수 있음을 시사할 뿐 아니라, 나아가, 플라스틱 필름의 산소와 수분에 대한 배리어로서 사용될 수 있는 가능성을 보여준다.

[0071] 그래핀 필름의 산소와 수분에 대한 배리어로서의 가능성을 보여주기 위하여, 그래핀 필름이 코팅된 PET의 수분 투과율을 물과 방사성 동위원소인 삼중수소(tritium)가 포함된 물(HTO)을 이용하여 측정하였다. 도 7a에서와 같이 그래핀 필름이 덮인 PET 필름을 공간 중 중간 부분에 위치시켰다. HTO 분자들은 그래핀 필름을 투과하여 beta-ray detector로 운반되며, 이와 같은 측정 시스템은 약 10⁻⁶ g/m²/day의 투과율 레벨까지 측정이 가능하다. 도 7b는 3층, 6층의 그래핀 필름이 코팅된 PET 필름을 상기 도 7a와 같은 방법에 의해 수분 투과율을 측정한 결과이다. 3 층(두께 ~ 1.2 nm) 와 6층 (두께 ~ 2.4 nm)의 그래핀 필름에 대하여 초기 5 시간 동안 각각 약 10⁻³ g/m²/day 와 10⁻⁴ g/m²/day 의 수분 투과율이 측정되었다. 이 결과는 종래의 단층 무기물 배리어 필름의 초기

데이터보다 뛰어난 특성을 보인다. 상기 종래의 단층 무기물 배리어 필름은 SiO₂ 또는 Al₂O₃ 일 수 있으며, 예를 들어, PECVD로 증착된 100 nm의 두께를 가진 SiO₂와 ALD를 이용해 30 nm 증착된 Al₂O₃의 투과율은 각각 약 0.2와 $6 \times 10^{-3} \text{ g/m}^2/\text{day}$ 를 나타냈다.

실시예 2

롤투롤 공정에 의한 그래핀 보호막 코팅

1. 구리 기재 상에 대면적 그래핀 필름의 성장

Cu의 롤 형태의 기재 (두께 : 25 μm 및 크기 : 210 x 297 mm², Alfa Aesar Co.)이 직경 1~8인치 석영 튜브 내에 로딩되었고, 이후 상압 하에서 700 ~ 1,000°C로 가열되었다. 탄소 소스를 포함하는 가스 혼합물(CH₄ : H₂ : Ar = 50 : 65 : 200 sccm)을 공급하여 그래핀을 상기 Cu 기재 상에 성장시킨 후, 단시간에 He를 흘려 주어 ~10°C/s의 속도로 실온으로 냉각하여, 상기 Cu 기재 상에 성장된 그래핀 필름을 수득하였다.

2. 롤투롤 공정에 의한 그래핀 보호막 코팅 공정

이후, 상기 Cu 기재 상에 형성된 그래핀 필름 상에 접착층이 형성된 석영 기판 및 SiO₂ 기판에 각각 접촉하여 롤러를 통과시켜 접착시켰다. 다음, 상기 Cu 기재/그래핀 필름/기판 적층체를 0.5 M FeCl₃ 에칭 수용액에 함침시켜 전기화학적 반응에 의하여 Cu 기재를 에칭하여 제거하여 상기 기판 상에 그래핀 필름을 전사하여 그래핀 보호막을 형성하였다. 도 8은 상기 롤투롤 공정에 의하여 상기 석영 기판 상에 형성된 그래핀 필름의 두께에 따른 광투과도 및 상기 SiO₂ 기판 상에 형성된 그래핀 필름의 라만 스펙트럼 데이터를 관찰한 결과이다.

도 9를 참조하면, 석영 기판 상에 형성된 그래핀 필름(3 층)의 수분(H₂O) 투과율의 실험결과(WVTR)를 보여준다. 그래핀 필름이 형성되지 않은 순수한 석영 기판의 수분(H₂O) 투과율은 10g/m²/day 이었으나, 상기 방법에 의해 3 층의 그래핀이 적층된 석영 기판의 수분(H₂O) 투과율은 10⁻³ ~ 10⁻¹g/m²/day 로 수분 투과율이 매우 감소되었음을 알 수 있었다.

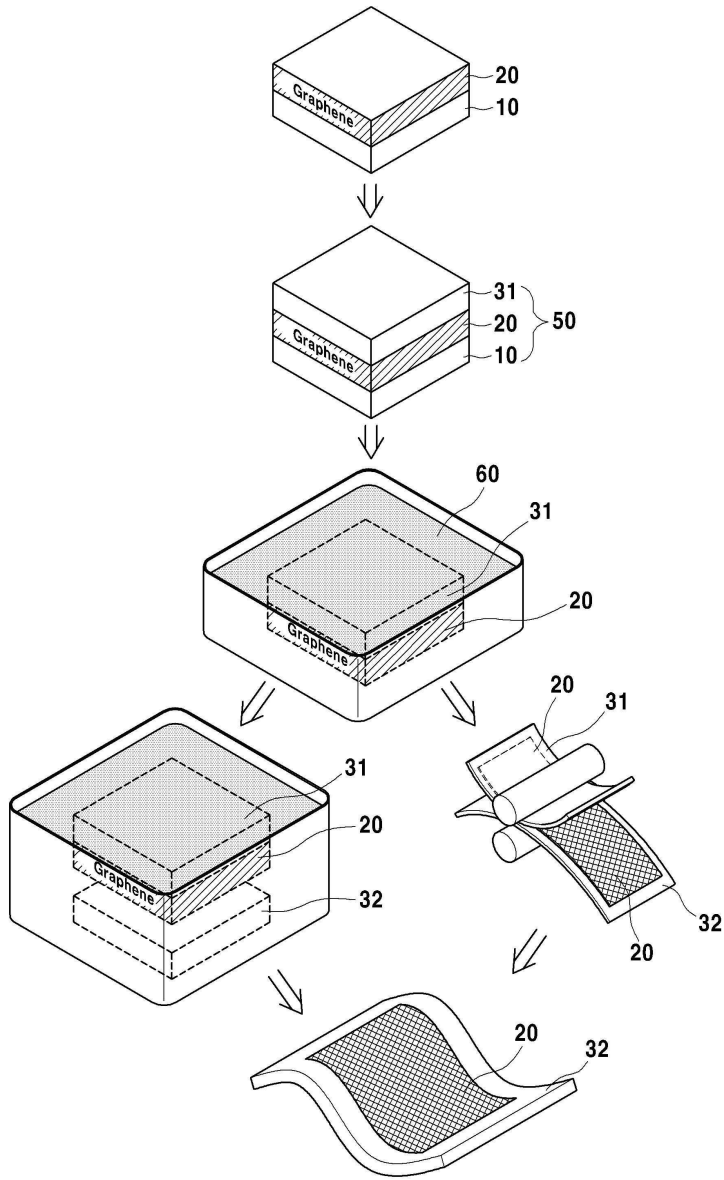
이상에서 설명한 본원의 상세한 설명에서는 본원의 바람직한 실시예를 참조하여 설명하였지만, 본원의 보호범위는 상기 실시예에 한정되는 것이 아니며, 해당 기술분야의 통상의 지식을 갖는 자라면 본원의 사상 및 기술영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본원을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.

부호의 설명

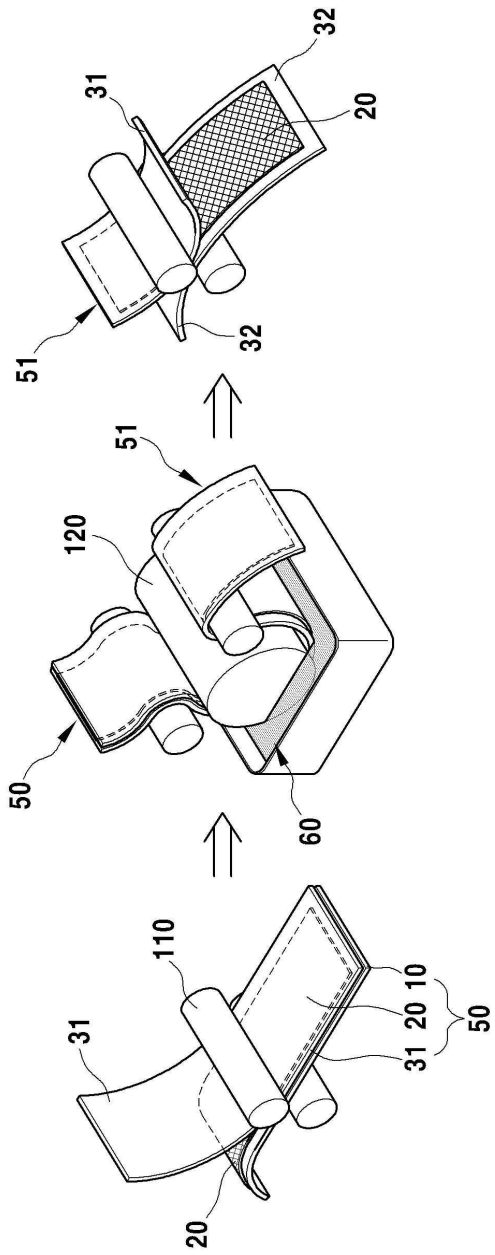
- 10: 기재
- 20: 그래핀 필름
- 31: 유기물 지지층
- 32: 유연성 기판
- 50: 기재-그래핀 필름-유연성 기판의 제 1 적층체
- 51: 그래핀 필름-유연성 기판
- 60: 에칭 용액
- 110: 제 1 롤러부
- 120: 제 2 롤러부

도면

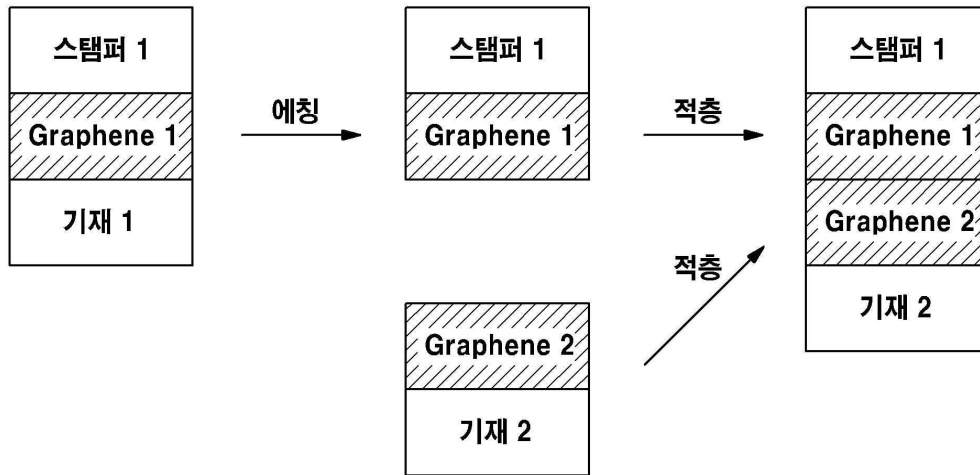
도면1



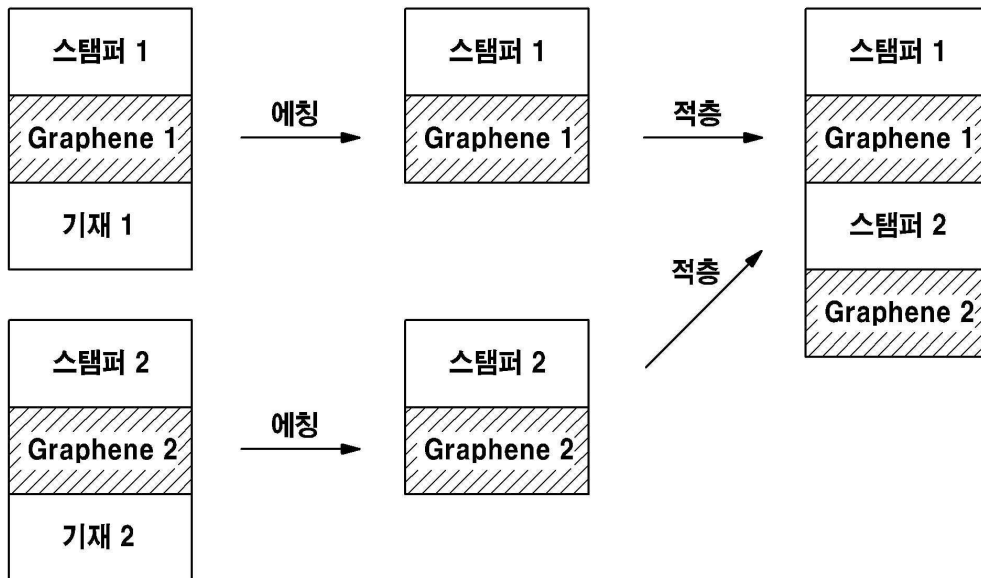
도면2



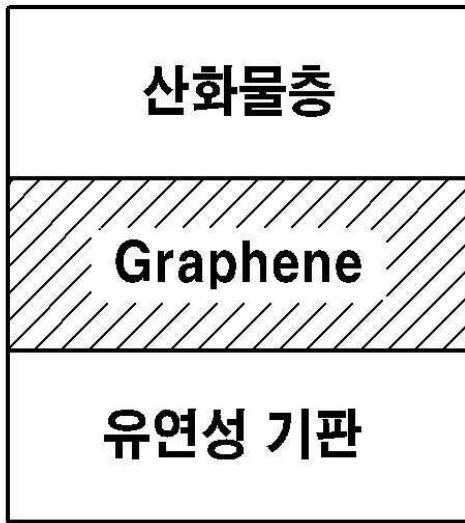
도면3a



도면3b



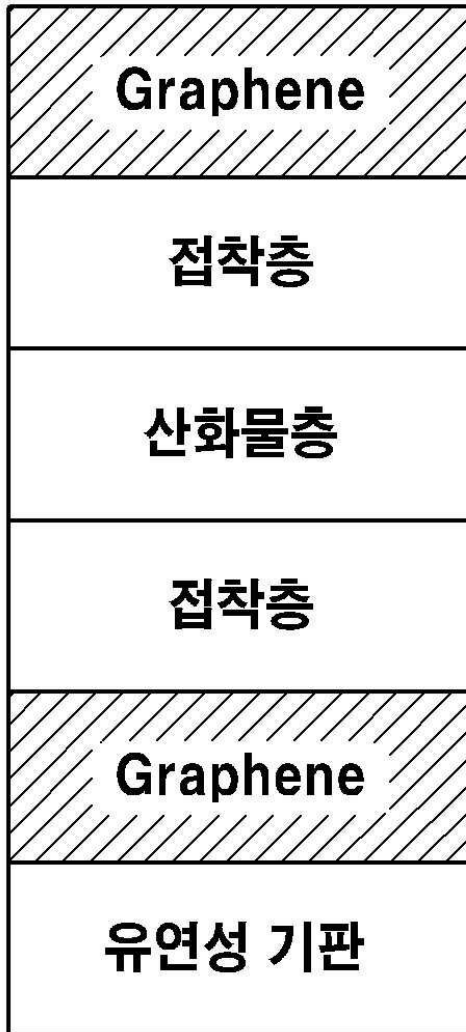
도면4a



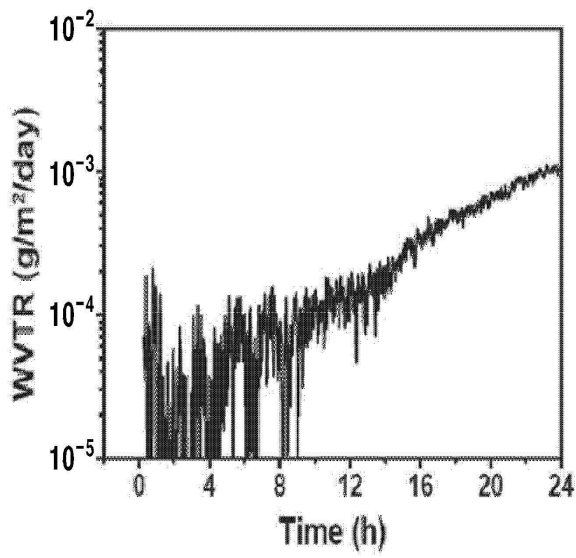
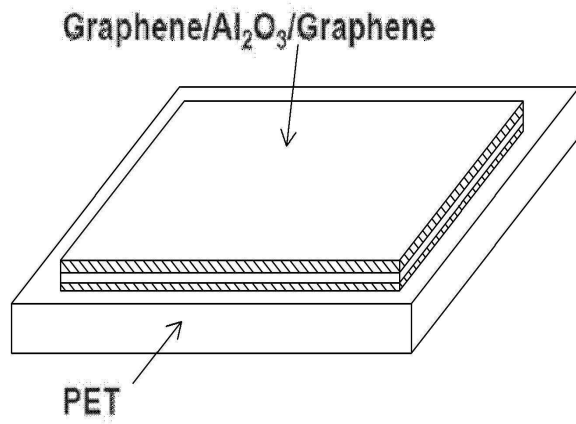
도면4b



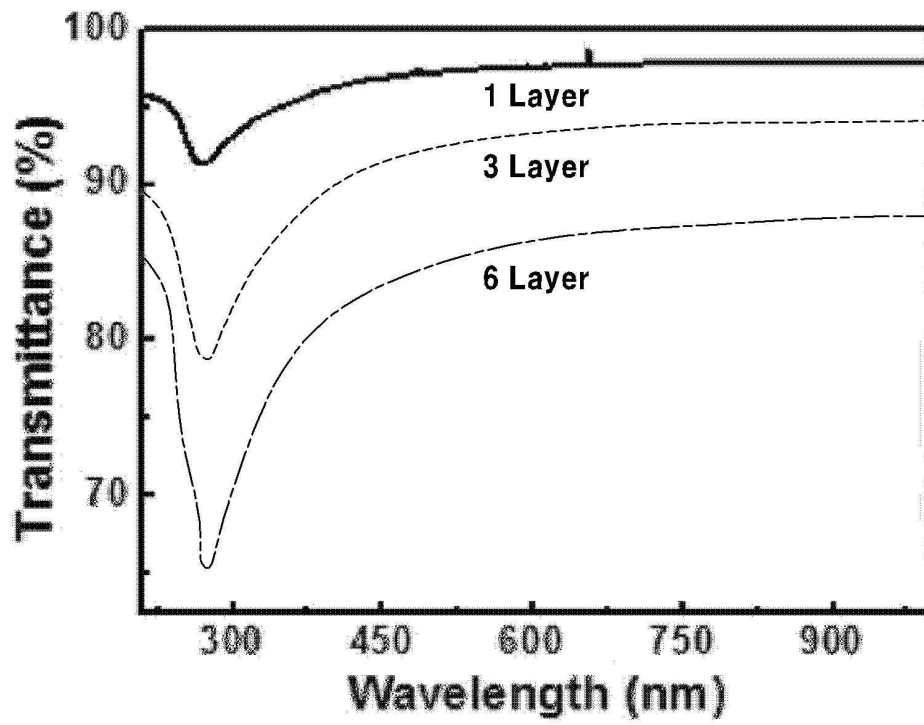
도면4c



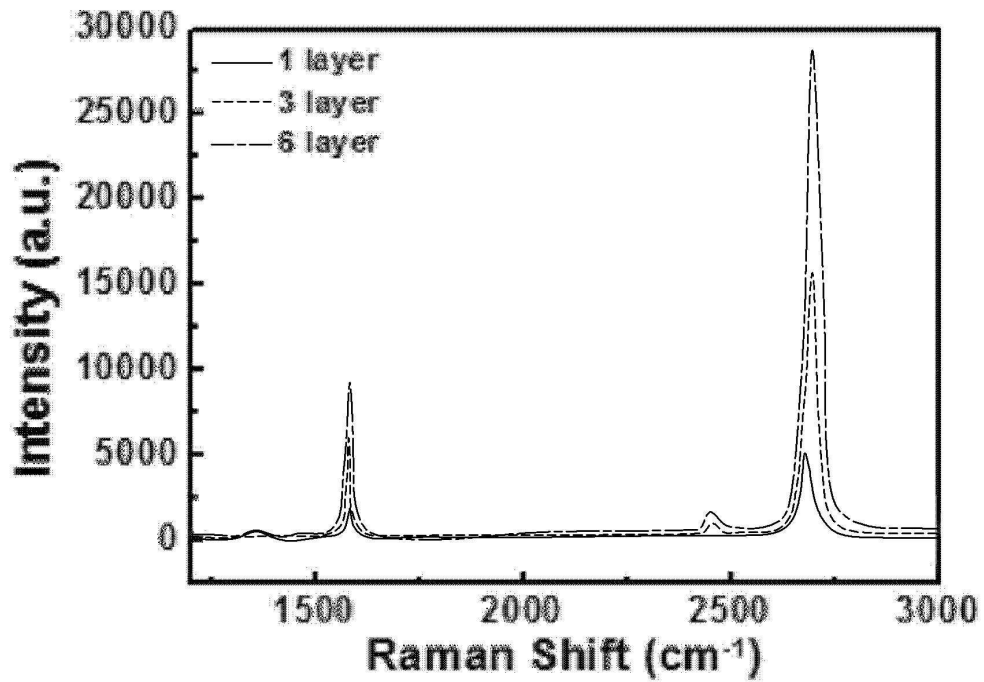
도면4d



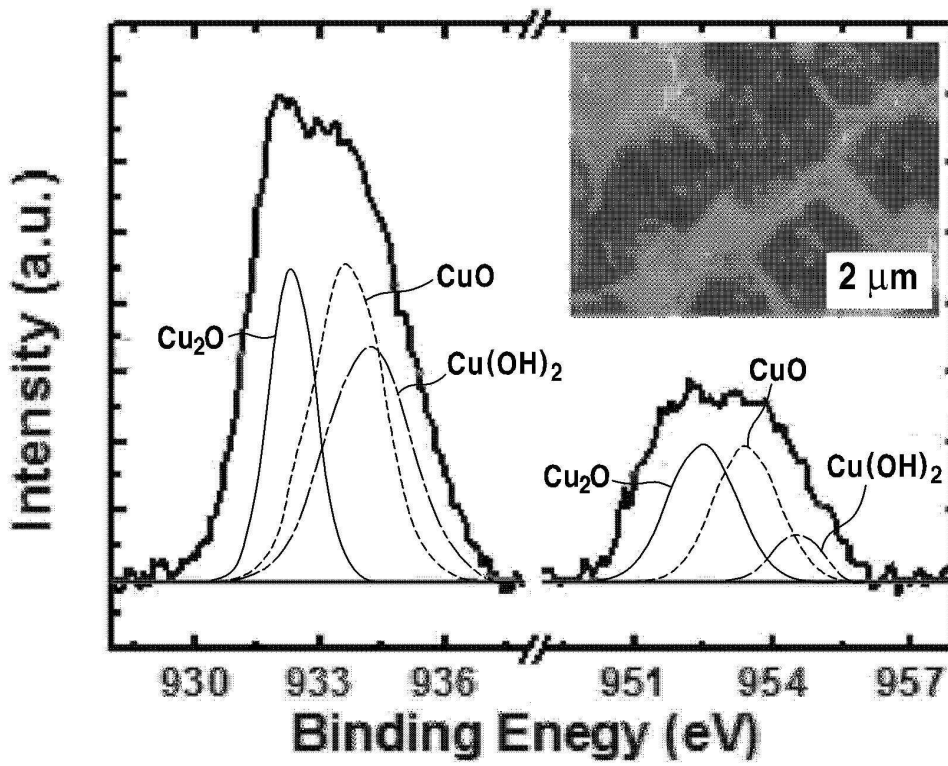
도면5a



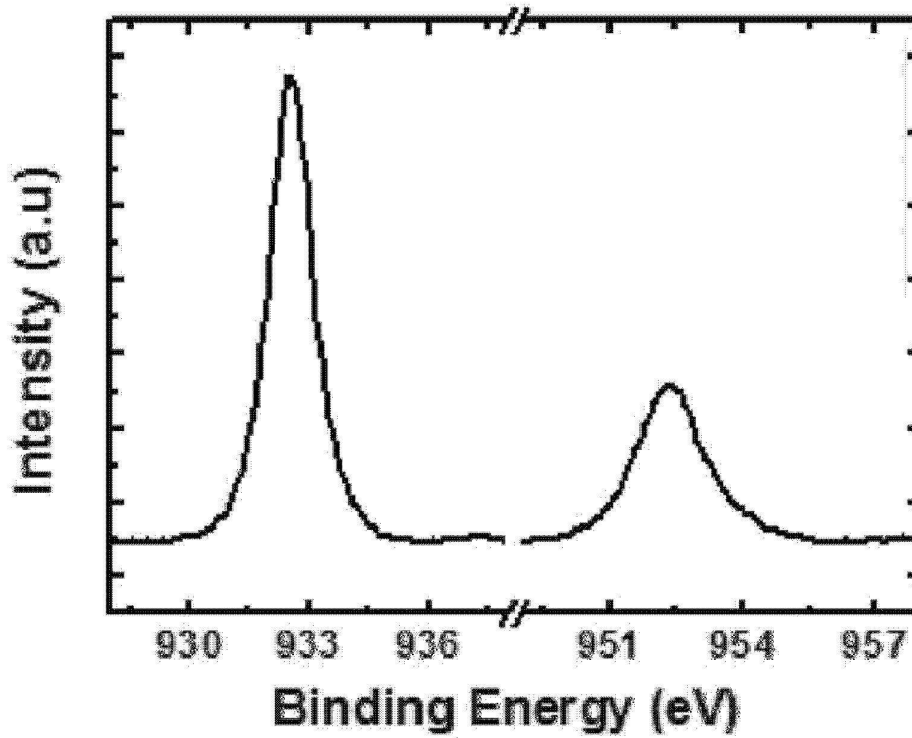
도면5b



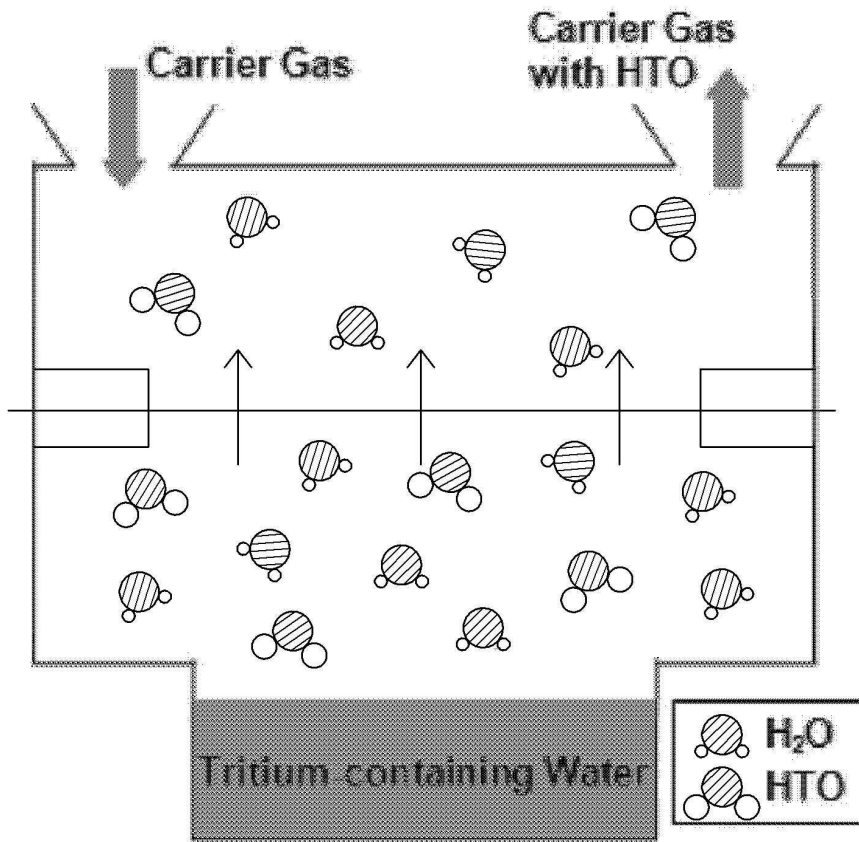
도면6a



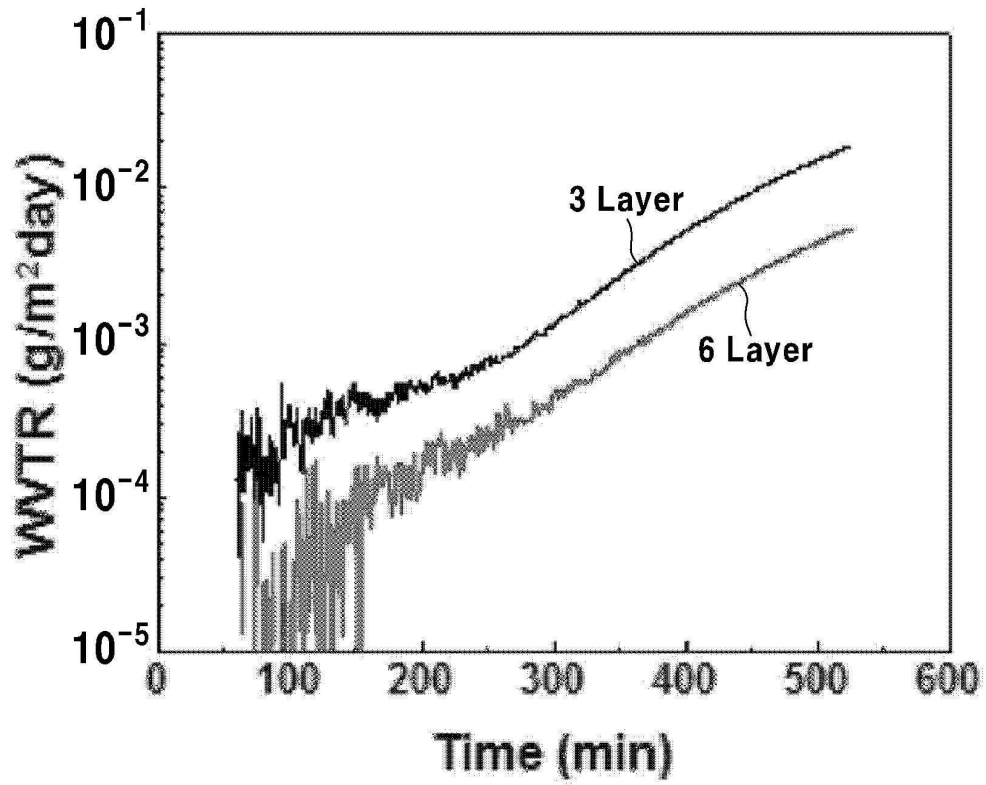
도면6b



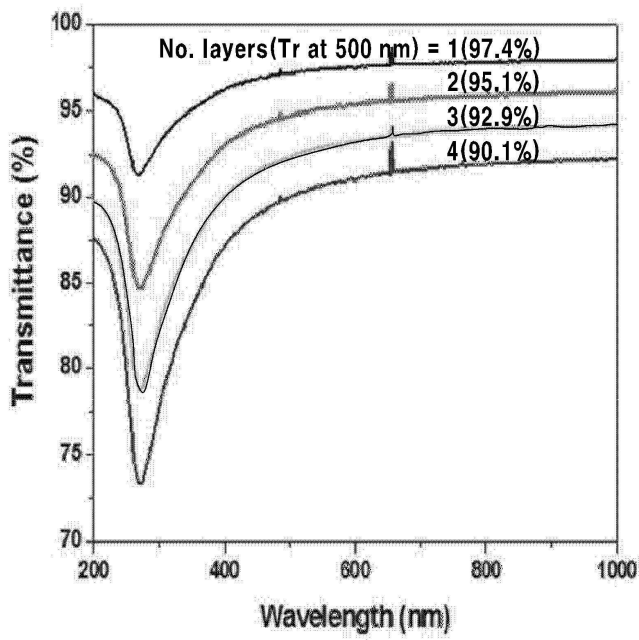
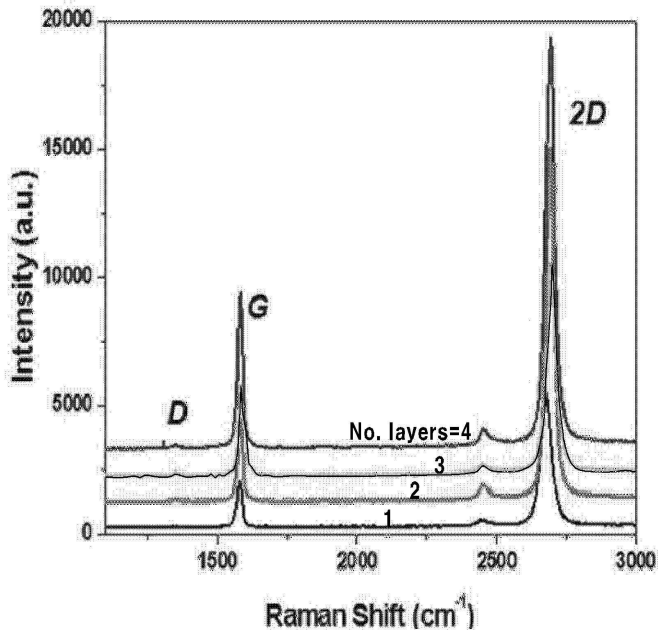
도면7a



도면7b



도면8



도면9

