(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0106084
(43) 공개일자 2014년09월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
*C01B 31/02* (2006.01) *C01B 31/04* (2006.01)
*C08J 5/18* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-0020127
(22) 출원일자 2013년02월25일
심사청구일자 2013년02월25일

(71) 출원인
**한국과학기술원**
대전광역시 유성구 대학로 291(구성동)
(72) 발명자
**김상욱**
대전광역시 유성구 대학로 291 한국과학기술원 신소재공학과
**심종원**
경기도 성남시 분당구 정자일로 55, 103동 203호 (금곡동, 분당두산위브)
(74) 대리인
**이처영**

전체 청구항 수 : 총 26 항

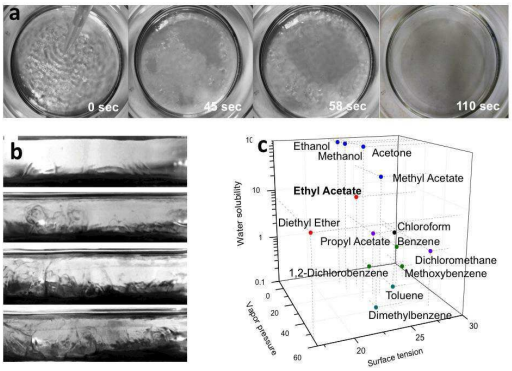
(54) 발명의 명칭 **미세입자의 계면 자기조립 현상을 이용한 대면적 필름 및 그 제조방법**

## (57) 요 약

본 발명에 따른 대면적 필름 제조방법은 다양한 미세입자를 극성 유기용매에 분산시켜 분산액을 제조하는 단계; 상기 분산액에 물을 첨가하여 혼합액을 제조하는 단계; 및 상기 혼합액에 레일레이-버나드 대류(Rayleigh-Benard convection)를 발생시킬 수 있는 유기용매를 첨가하여 계면 어셈블리(interfacial assembly)를 유도함으로써 필름을 형성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하며, 이에 의하여 제조된 대면적 필름을 제공한다.

본원 발명에 따르면, 간단한 용액 프로세스에 의해 대면적의 고순도 필름을 신속하게 제조할 수 있으며, 이에 의하여 제조된 대면적 필름은 우수한 물리적, 전기적 특성을 갖기에 다양한 응용분야에 사용될 수 있다.

*대 표 도* - 도1



## *특허청구의 범위*

**청구항 1**

다음의 단계를 포함하는 대면적 필름의 제조방법:

(a) 미세입자를 극성 유기용매에 분산시켜 분산액을 제조하는 단계;

(b) 상기 분산액에 물을 첨가하여 혼합액을 제조하는 단계; 및

(c) 상기 혼합액에 레일레이-버나드 대류(Rayleigh-Benard convection)를 발생시킬 수 있는 유기용매를 첨가하여 계면 어셈블리(interfacial assembly)를 유도함으로써 필름을 형성하는 단계.

**청구항 2**

제 1항에 있어서, 상기 미세입자는 유기 나노구조체, 무기 나노구조체 및 금속 나노구조체로 이루어진 군에서 선택된 것을 특징으로 하는 대면적 필름의 제조방법.

**청구항 3**

제 2항에 있어서, 상기 유기 나노구조체는 그래핀(graphene), 그래핀 옥사이드(graphene oxide), 실리콘, 단일벽 탄소 나노튜브(SWCNT), 다중벽 탄소 나노튜브(MWCNT), 나노섬유 및 풀러렌(fullerene)으로 이루어진 군에서 선택된 것을 특징으로 하는 대면적 필름의 제조방법.

**청구항 4**

제 2항에 있어서, 상기 무기 나노구조체는 실리카, 산화 티탄, 산화 아연, 이황화 몰리브덴, 망간 및 지르코니아로 이루어진 군에서 선택된 것을 특징으로 하는 대면적 필름의 제조방법.

**청구항 5**

제 2항에 있어서, 상기 금속 나노구조체는 금, 은, 백금, 산화철, 산화구리 및 산화코발트로 이루어진 군에서 선택된 것을 특징으로 하는 대면적 필름의 제조방법.

**청구항 6**

제 1항에 있어서, 상기 (a) 단계의 극성 유기용매는 N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 디메틸아세트아마이드, 디메틸포름아마이드(DMF), 에탄올 및 메탄올로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 이상인 것을 특징으로 하는 대면적 필름의 제조방법.

**청구항 7**

제 1항에 있어서, 상기 (c) 단계의 유기용매는 에틸 아세테이트(ethyl acetate: EA), 디에틸에테르, 디클로로메탄, 클로로포름, 프로필 아세테이트, 메틸 아세테이트, 디클로로벤젠 및 디메틸벤젠으로 이루어진 군에서 선택된 것을 특징으로 하는 대면적 필름의 제조방법.

**청구항 8**

제 1항에 있어서, 상기 (c) 단계의 유기용매는 미세입자가 침전하기 전에 첨가하는 것을 특징으로 하는 대면적 필름의 제조방법.

**청구항 9**

제 1항에 있어서, 상기 (c) 단계의 유기용매 증발 속도에 의해 필름의 두께 및 공극 구조가 조절되는 것을 특징으로 하는 대면적 필름의 제조방법.

**청구항 10**

제 1항에 있어서, 상기 (c) 단계 이후에, 상기 필름을 기판에 전사하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 대면적 필름의 제조방법.

**청구항 11**

제 10항에 있어서, 상기 기판은 실리콘, 실리콘 웨이퍼, 유리, 고분자 필름 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 것을 특징으로 하는 대면적 필름의 제조방법.

**청구항 12**

제 11항에 있어서, 상기 고분자 필름은 폴리에스테르계, 폴리카보네이트계, 폴리에테르설폰계 및 아크릴계 고분자 중에서 선택되는 고분자 필름인 것을 특징으로 하는 대면적 필름의 제조방법.

**청구항 13**

제 1항 내지 제 12항 중 어느 한 항의 방법에 의해 제조되는 대면적 필름.

**청구항 14**

다음의 단계를 포함하는 대면적 그래핀 필름의 제조방법:

(a) 그래핀(graphene)을 N-메틸-2-피롤리돈(NMP)에 분산시켜 분산액을 제조하는 단계;

(b) 상기 분산액에 물을 첨가하여 혼합액을 제조하는 단계; 및

(c) 상기 혼합액에 에틸 아세테이트(ethyl acetate; EA)를 첨가하여 계면 어셈블리(interfacial assembly)를 유도함으로써 필름을 형성하는 단계.

**청구항 15**

제 14항에 있어서, 상기 (c) 단계의 에틸 아세테이트는 그래핀이 침전하기 전에 첨가하는 것을 특징으로 하는 대면적 그래핀 필름의 제조방법.

**청구항 16**

제 14항에 있어서, 상기 (c) 단계 이후에, 상기 필름을 기판에 전사하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 대면적 그래핀 필름의 제조방법.

**청구항 17**

제 16항에 있어서, 상기 기판은 실리콘, 실리콘 웨이퍼, 유리, 고분자 필름 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 것을 특징으로 하는 대면적 그래핀 필름의 제조방법.

**청구항 18**

제 17항에 있어서, 상기 고분자 필름은 폴리에스테르계, 폴리카보네이트계, 폴리에테르설폰계 및 아크릴계 고분자 중에서 선택되는 고분자 필름인 것을 특징으로 하는 대면적 그래핀 필름의 제조방법.

**청구항 19**

제 14항 내지 제 18항 중 어느 한 항의 방법에 의해 제조되는 대면적 그래핀 필름.

**청구항 20**

다음의 단계를 포함하는 대면적 그래핀 옥사이드 필름의 제조방법:

(a) 그래핀 옥사이드(graphene oxide)를 극성 유기용매에 분산시켜 분산액을 제조하는 단계;

(b) 상기 분산액에 물을 첨가하여 혼합액을 제조하는 단계; 및

(c) 상기 혼합액에 강산을 첨가한 다음, 에틸 아세테이트(ethyl acetate; EA)를 첨가하여 계면 어셈블리(interfacial assembly)를 유도함으로써 필름을 형성하는 단계.

**청구항 21**

제 20항에 있어서, (a) 단계의 극성 유기용매는 N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 디메틸아세트아마이드, 디메틸포름아마이드(DMF), 에탄올 및 메탄올로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 이상인 것을 특징으로 하는 대면적 그래핀 옥사이드 필름의 제조방법.

**청구항 22**

제 20항에 있어서, 상기 (c) 단계의 에틸 아세테이트는 그래핀 옥사이드가 침전하기 전에 첨가하는 것을 특징으로 하는 대면적 그래핀 옥사이드 필름의 제조방법.

**청구항 23**

제 20항에 있어서, 상기 (c) 단계 이후에, 상기 필름을 기판에 전사하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 대면적 그래핀 옥사이드 필름의 제조방법.

**청구항 24**

제 23항에 있어서, 상기 기판은 실리콘, 실리콘 웨이퍼, 유리, 고분자 필름 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 것을 특징으로 하는 대면적 그래핀 옥사이드 필름의 제조방법.

**청구항 25**

제 24항에 있어서, 상기 고분자 필름은 폴리에스테르계, 폴리카보네이트계, 폴리에테르설폰계 및 아크릴계 고분자 중에서 선택되는 고분자 필름인 것을 특징으로 하는 대면적 그래핀 옥사이드 필름의 제조방법

**청구항 26**

제 20항 내지 제 25항 중 어느 한 항의 방법에 의해 제조되는 대면적 그래핀 옥사이드 필름.

# 명 세 서

## 기 술 분 야

[0001] 본 발명은 미세입자의 계면 자기조립 현상을 이용한 대면적 필름 및 그 제조방법에 관한 것으로, 보다 구체적으로는, 미세입자가 분산된 물/극성 유기용매 혼합액에 레일레이-버나드 대류(Rayleigh-Benard convection)를 발생시킬 수 있는 유기용매를 첨가함으로써 매우 빠르게 필름을 제조하는 방법 및 이에 의하여 제조된 대면적 필름에 관한 것이다.

## 배 경 기 술

[0002] 그래핀(Graphene)은 탄소가 육각형의 형태로 서로 연결되어 벌집 모양의 2차원 평면 구조를 이루는 물질로서, 뛰어난 물리적 강도와 우수한 열 전도성을 가지며, 상온에서 그래핀의 최대 전자 이동도는 200,000$cm^2$/Vs인 것으로 알려져 있다. 이러한 그래핀의 빠른 전자 이동도를 이용하면 반정수적인 양자 홀 효과(half-integer quantum hall effect)를 관찰할 수 있으며, 이는 낮은 자기장과 상온에서도 관측이 가능하다는 특징을 지닌다. 최근에는 이와 같은 그래핀의 우수한 특성으로 인하여 그래핀을 투명 전극, 플렉서블 디스플레이 등에 적용하려는 시도가 다수 이루어지고 있다.

[0003] 그래핀 필름은 일반적으로 금속촉매를 이용한 화학기상증착법(Chemical vapor deposition)에 의해 합성된다. 화학기상증착법을 이용한 대면적의 그래핀 필름을 제조하는 방법이 개시된 바 있으나(Kim et al., Nature, 457, 706:2009), 고온(~1000℃), 진공 조건에서의 공정은 비용이 많이 들고, 배치(batch) 시간이 긴 단점이 있다.

[0004] 한편, 고순도의 그래핀은 제한된 용매 용해도를 갖기 때문에, 고순도 그래핀의 간단한 용액 프로세스는 일반적으로 불가능한 것으로 간주되었다. 대신에 그래핀 옥사이드와 같이 화학적으로 변형된 그래핀이 비용면에서 효과적인 용액 프로세스의 전구체로 사용되었다(대한민국 공개특허 제10-2010-0136576호). 하지만, 그래핀의 화학적 변형 과정에서 나타나는 그래핀의 특성 저하로 인해 실질적인 적용에 있어 중대한 기술적 문제를 가져온다.

[0005] 이에, 본 발명자들은 상기 문제점을 해결하기 위하여 예의 노력한 결과, 미세입자가 분산된 물/극성 유기용매 혼합액에 레일레이-버나드 대류(Rayleigh-Benard convection)를 발생시킬 수 있는 유기용매를 첨가할 경우, 계면 어셈블리에 의하여 대면적 필름이 빠르게 형성됨을 확인하고 본 발명을 완성하게 되었다.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0006] 본 발명의 목적은 간단한 용액 프로세스에 의해 미세입자로부터 대면적 필름을 빠르게 제조하는 방법을 제공하는데 있다.

[0007] 본 발명의 다른 목적은 상기 제조방법에 의하여 제조되는 대면적 필름을 제공하는데 있다.

## 과제의 해결 수단

[0008] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 (a) 미세입자를 극성 유기용매에 분산시켜 분산액을 제조하는 단계; (b) 상기 분산액에 물을 첨가하여 혼합액을 제조하는 단계; 및 (c) 상기 혼합액에 레일레이-버나드 대류(Rayleigh-Benard convection)를 발생시킬 수 있는 유기용매를 첨가하여 계면 어셈블리(interfacial assembly)를 유도함으로써 필름을 형성하는 단계를 포함하는 대면적 필름의 제조방법을 제공한다.

[0009] 본 발명은 또한, 상기 방법으로 제조된 대면적 필름을 제공한다.

[0010] 본 발명은 또한, (a) 그래핀(graphene)을 N-메틸-2-피롤리돈(NMP)에 분산시켜 분산액을 제조하는 단계; (b) 상기 분산액에 물을 첨가하여 혼합액을 제조하는 단계; 및 (c) 상기 혼합액에 에틸 아세테이트(ethyl acetate; EA)를 첨가하여 계면 어셈블리(interfacial assembly)를 유도함으로써 필름을 형성하는 단계를 포함하는 대면적 그래핀 필름의 제조방법을 제공한다.

[0011] 본 발명은 또한, 상기 방법으로 제조된 대면적 그래핀 필름을 제공한다.

[0012] 본 발명은 또한, 그래핀 옥사이드(graphene oxide)를 극성 유기용매에 분산시켜 분산액을 제조하는 단계; (b) 상기 분산액에 물을 첨가하여 혼합액을 제조하는 단계; 및 (c) 상기 혼합액에 강산을 첨가한 다음, 에틸 아세테이트(ethyl acetate: EA)를 첨가하여 계면 어셈블리(interfacial assembly)를 유도함으로써 필름을 형성하는 단계를 포함하는 대면적 그래핀 옥사이드 필름의 제조방법을 제공한다.

[0013] 본 발명은 또한, 상기 방법으로 제조된 대면적 그래핀 옥사이드 필름을 제공한다.

## 발명의 효과

[0014] 본 발명에 따른 대면적 필름 제조방법에 따르면, 간단한 용액 프로세스에 의해 대면적으로 다양한 두께를 갖는 고순도 필름을 신속하게 제조할 수 있으며, 제조 조건에 따라 필름 내 나노기공의 크기와 분포를 조절할 수 있어, 필름이 갖는 광투과도와 전기 전도도를 동시에 조절하는 것이 가능하다. 또한 화학적으로 변형된 그래핀 옥사이드와는 달리 우수한 특성을 갖는 그래핀 필름 제작이 가능하므로, 이에 의하여 제조된 필름은 투명 전극, 전도성 박막, 발열 소자, 플렉서블 디스플레이 장치, 유기 LED 등에 다양하게 적용할 수 있어 유용하다.

## 도면의 간단한 설명

[0015] 도 1의 a는 본 발명에 따른 그래핀 필름 어셈블리 공정의 스틸(still) 사진을 나타낸 것이고, b는 EA 첨가에 의한 레일레이-버나드 대류에 의해 용액 하부의 그래핀 나노-판상의 수직이동 현상을 관찰한 결과를 나타낸 것이며, c는 다양한 용매의 수용해도, 증기압 및 계면장력을 나타낸 것이다.

도 2의 a는 그래핀 나노-판상의 수평 이동의 개요도를 나타낸 것이고, b는 첨가한 용매의 증발에 따라 변화되는 계면장력과 필름의 조립 위치가 일치함을 적외선 카메라로 촬영한 결과이며, c는 그래핀 나노-판상이 분해되고 재조립되는 과정을 도시한 것이고, d는 pH 변화와 EA 첨가에 따른 나노구조체의 표면 전하를 나타낸 것이다(●: 그래핀, ▲: 그래핀 옥사이드, ■:HOPG).

도 3의 a는 EA의 증발을 조절하기 위한 챔버를 도시한 것이며, b는 본 발명에 의해 제조된 필름의 표면 기공 상태를 AFM으로 나타낸 것이고, c는 EA의 증발 속도 변화에 따른 시트 저항을 나타낸 것이며, d는 필름 제조 조건에 따라 변화하는 필름 내 기공의 이미지를 나타낸 것이다.

도 4의 a, b, c는 각각 SWCNT, MWCNT, 퓰러렌으로 제조된 필름의 TEM을 나타낸 것이고, d, e, f는 각각 본 발명에 따른 그래핀 필름이 글래스 웨이퍼, PDMS, PET 필름에 전사된 것을 나타낸 것이다.

## 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0016] 다른 식으로 정의되지 않는 한, 본 명세서에서 사용된 모든 기술적 및 과학적 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 숙련된 전문가에 의해서 통상적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 갖는다. 일반적으로, 본 명세서에서 사용된 명명법은 본 기술 분야에서 잘 알려져 있고 통상적으로 사용되는 것이다.

[0017] 본 발명에서는 미세입자가 분산되어 있는 물/유기용매 혼합액에 레일레이-버나드 대류(Rayleigh-Benard

convection)를 발생시킬 수 있는 유기용매를 첨가하면 대면적의 균일한 필름을 빠르게 제조할 수 있다는 것을 확인하고자 하였다.

[0018] 따라서 본 발명은 일관점에서, (a) 미세입자를 극성 유기용매에 분산시켜 분산액을 제조하는 단계; (b) 상기 분산액에 물을 첨가하여 혼합액을 제조하는 단계; 및 (c) 상기 혼합액에 레일레이-버나드 대류(Rayleigh-Benard convection)를 발생시킬 수 있는 유기용매를 첨가하여 계면 어셈블리(interfacial assembly)를 유도함으로써 필름을 형성하는 단계를 포함하는 대면적 필름의 제조방법 및 상기 방법에 의해 제조된 대면적 필름에 관한 것이다.

[0019] 본 발명에 있어서, 상기 미세입자는 수상에 단독으로 또는 극성 유기용매와의 혼합에 의해 분산이 가능한 나노, 또는 마이크로 크기 분포를 갖는 입자로서, 바람직하게는 유기 나노구조체, 무기 나노구조체 또는 금속 나노구조체를 포함할 수 있다.

[0020] 상기 유기 나노구조체로는 그래핀(graphene), 그래핀 옥사이드(graphene oxide), 실리콘, 단일벽 탄소 나노튜브(SWCNT), 다중벽 탄소 나노튜브(MWCNT), 나노섬유 또는 플러렌(fullerene)을 사용할 수 있으며, 상기 무기 나노구조체로는 실리카, 산화 티탄, 산화 아연, 이황화 몰리브덴, 망간 또는 지르코니아를 사용할 수 있고, 상기 금속 나노구조체로는 금, 은, 백금, 산화철, 산화구리 또는 산화코발트를 사용할 수 있다.

[0021] 본 발명에 사용가능한 상기 (a) 단계의 극성 유기용매는 N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 디메틸아세트아마이드, 디메틸포름아마이드(DMF), 에탄올 또는 메탄올로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 이상인 것을 특징으로 할 수 있으며, 더욱 바람직하게는 N-메틸-2-피롤리돈(NMP)인 것을 특징으로 할 수 있다.

[0022] 상기 미세입자를 유기용매에 분산시킬 때 분산성을 향상시키기 위하여 소니케이션에 의해 분산시키는 것이 바람직하다.

[0023] 상기 분산액에 물을 첨가하여 물/유기용매 혼합액을 제조한 다음, 이에 에틸 아세테이트를 첨가하면 미세입자의 계면 어셈블리에 의해 필름이 형성된다. 혼합수용액 내에서 소수성 미세입자는 장기간 방치될 경우 응집되어 침전될 수 있으므로, 에틸 아세테이트는 미세입자가 침전하기 전에 첨가하는 것이 바람직하다.

[0024] 본 발명에서 혼합액에 첨가하는 상기 (c) 단계의 유기용매는 도 1의 c에 나타난 바와 같이 적당한 수용해도, 높은 증기압 및 낮은 계면 장력의 값을 가지고 있어 레일레이-버나드 대류를 유도하여 미세입자를 액상 계면으로 이동시킬 수 있는 것으로, 바람직하게는 에틸 아세테이트, 디에틸에테르, 디클로로메탄, 클로로포름, 프로필 아세테이트, 메틸 아세테이트, 디클로로벤젠 또는 디메틸벤젠으로 이루어진 군에서 선택된 것을 사용할 수 있으며, 특히 바람직하게는 에틸 아세테이트를 사용할 수 있다.

[0025] 또한, 상기 (c) 단계의 유기용매 증발 속도를 조절함으로써 필름의 나노 공극(Nano-pore)의 크기와 분포뿐 아니라 필름의 두께를 다양하게 할 수 있다. 본 발명의 자기조립(Self-assembly) 방법은 그래핀을 비롯한 미세입자의 용액 내 응집현상과 계면 조립현상이 경쟁적으로 일어나게 되는데, 물-공기 계면에서의 나노입자의 횡적인 조립현상이 느려지게 되면, 상대적으로 물 내부에서 입자끼리의 응집이 증가하게 된다. 따라서 느린 조립 속도는 상대적으로 두꺼운 필름의 생성을 가능하게 한다. 뿐만 아니라 이러한 느린 횡적 이동 속도에 의하여 필름 내부에 큰 나노 기공을 다수 포함하게 된다.

[0026] 반면에 빠른 표면 조립 현상을 유도하면, 보다 얇은 두께의 필름의 제조가 가능하며, 동시에 기공이 거의 나타나지 않은 밀집된(dense) 구조로 제조가 가능하다. 만일 두께가 두꺼우면서도 기공이 없는 밀집된 구조의 필름을 제조하기 위해서는 먼저 나노 기공 크고 두꺼운 필름을 제조한 후, 물에 떠있는 필름에 일시적으로 용매의 빠른 증발을 유도하여 모세관 현상(capillary force)에 의한 기공의 추가적인 제거 또한 가능하다.

[0027] 그래핀을 포함한 전도성 나노입자로 필름을 제조하는 경우, 상기의 방법에 의해 필름의 두께와 공극의 크기를 조절하는 것은 투명도와 전기 전도도를 조절하는데 있어 매우 중요하다. 통상적으로 전기 전도도를 높이기 위해서는 두꺼운 필름을 제조하여 저항을 낮추는 것이 일반적이나, 이 경우 낮은 광투과도로 인하여 투명도가 떨어져 투명 전극으로의 활용이 저해된다. 그러나 본 발명에 따른 필름은 두께가 두꺼워도 증가된 나노 공극에 의해 필름의 투명도가 유지될 수 있는 장점이 있다.

[0028] 본 발명에 따라 제조된 대면적 필름은 종래의 알려진 공정에 의해 기판으로 전사되며, 상기 기판은 실리콘, 실리콘 웨이퍼, 유리, 고분자 필름 또는 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.

[0029] 상기 고분자 필름은 폴리에스테르, 폴리카보네이트, 폴리에테르설폰, 아크릴 계통의 필름을 사용할 수 있으며, 보다 구체적으로는 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET), 폴리에틸렌 나프탈레이트(PEN) 또는 폴리에테르 설폰(PE

S)를 사용할 수 있다.

[0030] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 그래파이트 분말을 소니케이션에 의해 NMP에 분산시켜 그래핀 분산액을 제조한다. 상기 그래핀 분산액은 탈이온수와 혼합함으로써 NMP 분자에 의한 그래핀의 용매화로 인해 일시적으로 안정화된다. 그러나 만일 상기 분산액이 오래 유지될 경우, 물분자에 의해 그래핀 나노입자 주변의 NMP 분자가 탈착되어 노출된 그래핀 판상의 소수성 응집을 유도해 결국 셀의 하단에 침전된다. 따라서 탈안정화가 일어나기 이전에 에틸 아세테이트(EA)가 첨가되면, 그래핀 나노-판상은 자발적으로 액상 표면으로 이동하여 균일한 필름이 제조된다.

[0031] 그래핀 나노-판상의 액상 계면을 향한 자발적인 이동은 EA 층의 증발 냉각에 의해 유발된 레일레이-버나드 대류(Rayleigh-Benard convection)에 기인한다. EA는 극성 용매로 물에 부분적으로 용해된다(6 ~ 8 %v/v). 과량의 EA(약 10 %v/v)가 혼합액에 첨가되면, 수용성 매질 표면 상단에 얇은 액체층을 형성한다. 그 후, 휘발성 EA의 빠른 증발에 의해 유발된 EA층 상단과 수용성 매질 하부의 온도 차이는 레일레이-버나드 불안정으로 인한 대류를 유도한다. 본 발명에서, 적외선 영상에 의해 측정한 상기 온도 차이($\Delta T_h$)는 약 2℃이고, 액상(aqueous phase)의 깊이(h)는 20 ㎜이다. 이때, 하기의 식을 이용하여 레일레이 수($R_a$)를 추정할 수 있다.

*수학식 1*

[0032]
$$R_a = \frac{g\alpha\Delta T_h}{\eta\kappa}h^3$$

[0033] 여기서, g는 중력가속도이고, α는 액상의 열팽창률, η은 동적점성률, κ는 열확산률이다. $\Delta T_h$ = 2℃, h=20 ㎜와 함께, $\alpha=6.9\times10^{-5}C^{-1}$, η=0.001Pa·s, $\kappa=3.34\times10^{-10}m^2s$를 대입하면, 1100.65의 임계값을 초과한 $7.5\times10^4$의 레일레이수($R_a$)를 계산할 수 있다. 이러한 대류 흐름은 셀(cell)의 하단에서 그래핀을 끌어올려 물과 EA의 계면으로 가져온다(도 1의 b). 이것은 EA의 높은 증기압력이 그래핀을 물/EA의 계면으로 이동시키는데 중요한 요소라는 것을 알려준다. 다양한 유기용매 중 EA, DEE와 같은 특성을 갖는 유기용매만이 대기 조건에서 강한 대류 흐름을 만들 수 있다(도 1의 c).

[0034] 또한, 초고속 그래핀 어셈블리를 위해서는 물 계면의 상부에서 그래핀 나노-판상의 측면 어셈블리가 이루어져야 한다. 만일 표면-활성 물질(surface-active materials)과 비혼합이나 부분적 혼합 액상이 평형 분배(partitioning)를 잃는다면 계면 불안정성(interfacial instabilities)이 발생할 수 있다. 이러한 불안정성은 계면에서의 화학 반응, 증발 또는 팽창/압축에 의해 활성화될 수 있고, 이는 마랑고니 힘(Marangoni forces)를 초래한다.

[0035] 매우 휘발성인 EA가 증발함에 따라 액체 표면에서 EA의 농도는 불균일하게 된다. 이는 표면장력의 차이를 발생시키고, 액체 표면에서 그래핀 나노-판상은 저표면장력 영역(EA-rich)에서 고표면장력 영역(물-rich)으로 이동하게 된다(도 2a). 도 2b는 EA의 증발에 따른 불균일한 농도를 적외선 이미징으로 보여준다. 마랑고니 힘에 의해 이동된 나노-판상은 서로 충돌하고 오버랩(overlap)되며, 강한 π-π결합에 의해 결국 고정되게 된다. 측면 어셈블리 과정에서, 그래핀 씨드(seed) 또는 플레이크는 표면장력에 의해 지속적으로 교란된다. 약하게 결합된 플레이크는 불안정을 견딜 수 있을만큼 충분히 강하게 결합될 때까지, 분해 및 재조립된다(도 2c). 중요한 것은 그래핀이 액체 표면을 향해 이동한 후 측면 어셈블리가 연속적으로 일어나는 것이 아니라, 동시 다발적으로 일어난다는 것이다. 그래핀 어셈블리는 표면의 EA가 완전히 고갈되거나 물 상에 분산된 그래핀 나노입자가 완전히 소모될 때까지 계속된다.

[0036] 따라서 본 발명은 다른 관점에서, (a) 그래핀(graphene)을 N-메틸-2-피롤리돈(NMP)에 분산시켜 분산액을 제조하는 단계; (b) 상기 분산액에 물을 첨가하여 혼합액을 제조하는 단계; 및 (c) 상기 혼합액에 에틸 아세테이트(ethyl acetate; EA)를 첨가하여 계면 어셈블리(interfacial assembly)를 유도함으로써 필름을 형성하는 단계를 포함하는 대면적 그래핀 필름의 제조방법 및 상기 방법에 의해 제조된 대면적 그래핀 필름에 관한 것이다.

[0037] 또한, 본 발명은 다른 관점에서 (a) 그래핀 옥사이드(graphene oxide)를 극성 유기용매에 분산시켜 분산액을 제조하는 단계; (b) 상기 분산액에 물을 첨가하여 혼합액을 제조하는 단계; 및 (c) 상기 혼합액에 강산을 첨가한 다음, 에틸 아세테이트(ethyl acetate: EA)를 첨가하여 계면 어셈블리(interfacial assembly)를 유도함으로써 필름을 형성하는 단계를 포함하는 대면적 그래핀 옥사이드 필름의 제조방법 및 상기 방법에 의해 제조된 대면적 그래핀 필름에 관한 것이다.

[0038] [실시예]

[0039] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되지 않는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다.

[0040] **실시예 1: 그래핀 필름 제조**

[0041] 고순도의 그래핀 나노-판상(graphene nano-platelets) 분산액은 NMP(N-methyl-2-pyrrolidone) 내에서 그래파이트 분말(시그마-알드리치사)을 2주 동안 소니케이션 조(sonication bath)에서 박리화함으로써 제조하였다. 소니케이션 후, 그래파이트의 큰 조각은 5,000 rpm, 8,000 rpm 및 10,000 rpm 조건에서 3회의 원심분리에 의해 제거되었다.

[0042] 그래핀 나노-판상의 계면 어셈블리를 위하여 NMP-물-그래핀 혼합액에 에틸 아세테이트(ethyl acetate; EA)를 첨가하였다. NMP(0.05 wt%)내 1 ㎖의 그래핀 콜로이드에 40 ㎖의 물과 4 ㎖의 에틸 아세테이트를 혼합하였다. 휘발성 EA 용매의 증발은 대기 조건하에서 수행되었다. 그 결과 에틸 아세테이트를 첨가한 후로부터 2분 내로 10cm 직경의 원형 범위에서 그래핀 어셈블리가 완성되었다(도 1의 a).

[0043] 액상에 부유하는 그래핀 필름은 유리 또는 실리콘 웨이퍼로 전사되어, 잔여 용매를 제거하기 위하여 2시간 동안 195℃에서 건조하였다.

[0044] **실시예 2: 그래핀 옥사이드 필름의 제조**

[0045] 그래핀 옥사이드 분산액은 변형된 Hummers 방법을 이용하여 제조하였다. 10배 희석한 염화수소(37%, 시그마-알드리치사)로 세척한 후에 그래핀 옥사이드를 상온에서 진공하에 건조하였다. 잔여 불순물을 제거하기 위하여 건조한 갈색 분말을 탈이온수에 투석(막의 MWCO:8000)에 의해 재분산하였다. 투석은 2주간 수행하였다.

[0046] 산화 그래핀을 이용하여 필름을 제조하기 위하여, 물에 적당량의 강산(30% v/v, $H_2SO_4$)을 첨가한 다음, 극성 유기용매와 혼합한 산화 그래핀을 첨가하였다. 이후 표면에 에틸 아세테이트 또는 에틸에테르를 첨가하여 계면에서 필름을 조립하였다. 상기 조립된 필름은 유리, 쿼츠 또는 고분자 필름 등에 전사하고 고온에서 용매를 제거하여 고착시켰다.

[0047] 도 2의 d는 본 발명에 따른 그래핀(빨간색 ●)과 그래핀 옥사이드(파랑색 ▲), 전기-화학적 박리법에 의한 그래핀(검정색 ■)의 EA 농도 및 pH에 따른 표면 전하 상태를 나타낸 것이다. 본 발명에 따른 그래핀과 전기-화학적 박리법에 의한 그래핀과는 달리, 그래핀 옥사이드의 경우에는 그것의 초기 산화 정도로 인해 EA만 첨가했을 때는 환원되지 않았으나, EA를 첨가하기 전에 충분한 양의 강산(30% v/v, $H_2SO_4$)를 첨가하면 환원되었다.

[0048] **실시예 3: 전도성 필름의 투명도 및 전기 전도도 제어**

[0049] 도 3의 a에 나타난 바와 같이, 반-밀폐 챔버를 이용하여 물-나노입자 분산액 표면에 첨가된 유기용매의 증발 속도를 조절하였다. 이를 통해 유기용매의 증발 속도가 느려짐에 따라 제조된 필름의 두께가 두꺼워지며, 상대적으로 필름 내 나노공극의 크기가 증가한다는 사실을 확인하였다(도 3의 b). 또한 필름의 크기가 두꺼워질수록 전도성 필름의 면저항이 낮아졌다(도 3의 c). 두꺼워진 필름의 상대적으로 큰 나노 공극 또한 매우 간단한 추가 공정에 의해 제거되어 밀집된 구조의 필름 제조가 가능하다는 사실을 확인할 수 있었다(도 3의 d).

[0050] **실시예 4: 다양한 유기 나노구조체 필름 제조**

[0051] 실시예 1과 동일한 방법을 이용하여 SWCNT, MWCNT 및 풀러렌(fullerene)으로 필름을 제조하였다. 도 4a 및 도 4b는 각각 SWCNT와 MWCNT로 제조된 필름의 형상을 ESM(Electro Scanning Microscope)으로 나타낸 것이다. 풀러렌의 경우에도 2차원 어레이 필름을 형성하였다(도 4의 c).

[0052] 액체 표면에 부유하는 필름들은 다양한 기판으로 즉시 전사될 수 있다. 도 4의 d에 나타난 바와 같이, 대면적의 필름을 4인치 직경의 글래스 웨이퍼로 전사하였다. 또한, 도 4e에 나타난 바와 같이, 그래핀 필름은 플렉서블 고분자(PDMS) 기판에 전사될 수 있음을 확인하였다. 전사 후, 잔여 물과 NMP는 195℃에서 30분간 건조함으로써 제거되었다. 또한, 그래핀 필름은 실리콘 비드 및 PET 필름을 코팅하는데 사용할 수 있음을 확인하였다(도 4의 f).

[0053] **비교예 1: 다이에틸 에테르(DEE) 첨가**

[0054] EA 대신에 다이에틸 에테르(diethyl ether ;DEE)를 용매로 사용하여 실시예 1과 동일한 실험을 수행하였다. 그 결과, 그래핀 나노-판상이 레일레이-버나드 대류에 의해 액체 계면 상단을 향해 이동하였으나, 측면 어셈블리는 관찰되지 않았다.

[0055] 이는 EA와 DEE 간의 서로 다른 산도에 기인한 것으로 보인다. 천연 흑연으로부터 제조된 그래핀 나노-판상의 가장자리는 카복실산과 같은 산성 작용기로 되어 있다. 산성의 EA는 카복실기의 탈수소를 억제하는 반면에, 중성의 DEE를 사용한 경우에는 카복실기의 수소가 이탈하게 된다. 그 결과 EA를 첨가할 때와는 다르게, DEE가 첨가된 매질 상에 부유하는 그래핀 나노-판상은 가장자리에 음전하를 띠게 된다. 즉, 전하를 띠는 가장자리에 의해 유발된 정전기적 반발이 그래핀 나노-판상의 측면 어셈블리를 저해한 것으로 보인다.

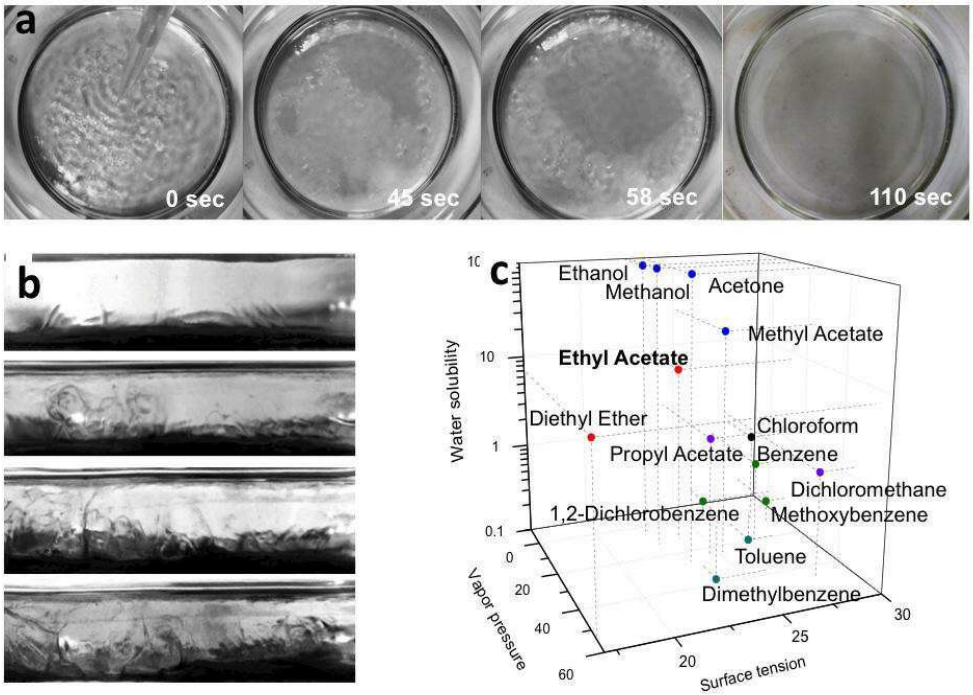
[0056] **비교예 2: 디클로로 메탄 첨가**

[0057] EA 대신에 디클로로 메탄(dichloromethane)을 용매로 사용하여 실시예 1과 동일한 실험을 수행하였다. 그 결과, 디클로로메탄이 표면장력에 의해 물 위에서 퍼지지 못하고 방울지어 부유하게 되며, 용매의 낮은 증기압에도 불구하고 효과적인 버나드-테일러 교란을 일으키지 못하여 그래핀의 표면 이동이 매우 느려지게 되었다. 결과적으로 두꺼운 필름의 조각들(fragments)가 다수 생성되나 생성 시간이 본 발명의 조립 시간(2분)에 비해 매우 느리고(1시간 이상), 효과적인 두께 및 공극 조절이 불가능하였다.

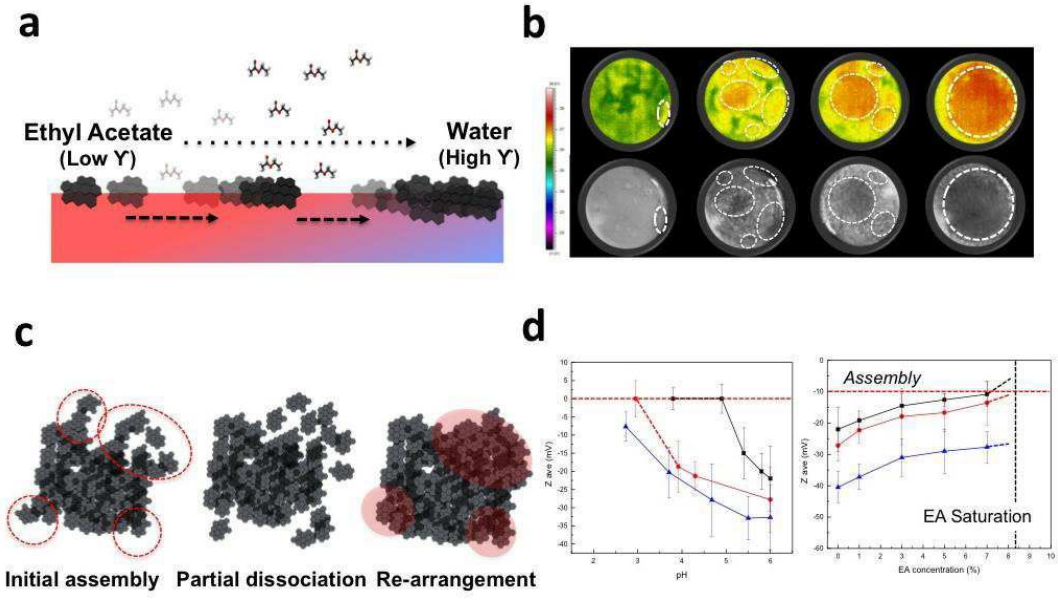
[0058] 이상으로 본 발명 내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는 바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 이러한 구체적 기술은 단지 바람직한 실시태양일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서, 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

도면

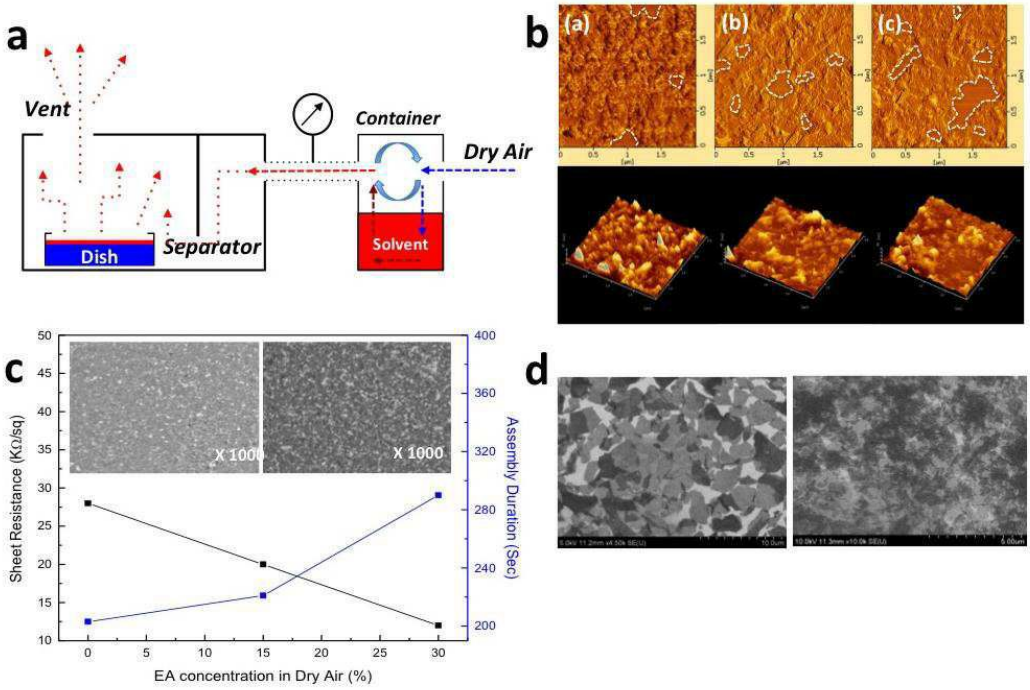
도면1


a
0 sec
45 sec
58 sec
110 sec
b
c
Ethanol
Methanol
Acetone
Methyl Acetate
Ethyl Acetate
Diethyl Ether
Chloroform
Propyl Acetate
Benzene
Dichloromethane
1,2-Dichlorobenzene
Methoxybenzene
Toluene
Dimethylbenzene
Water solubility
Vapor pressure
Surface tension

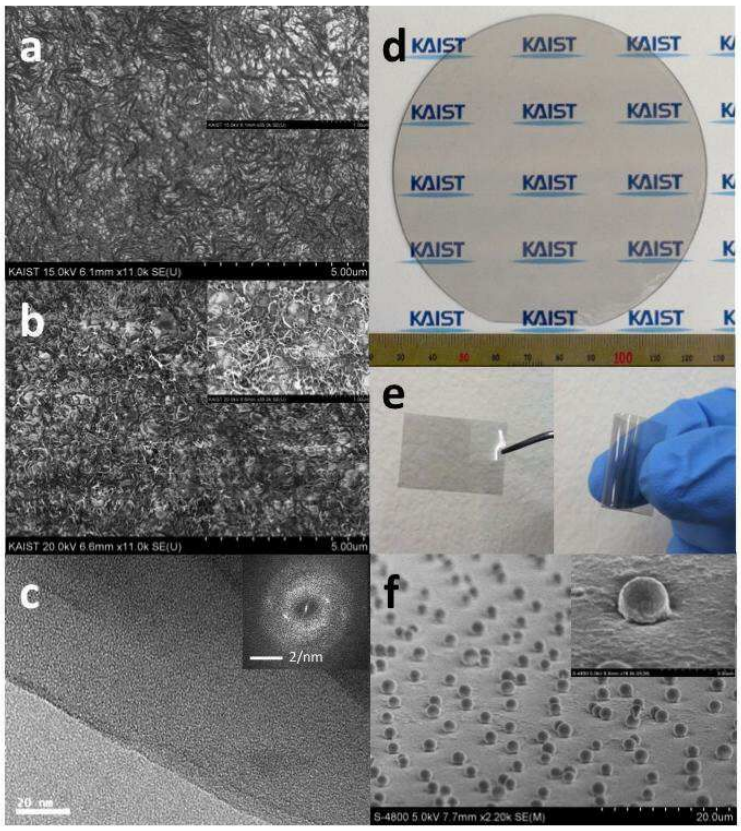
도면2


a
Ethyl Acetate
(Low Y)
Water
(High Y)
b
c
Initial assembly
Partial dissociation
Re-arrangement
d
Assembly
EA Saturation
pH
EA concentration (%)

도면3


a
Vent
Container
Dry Air
Dish
Separator
Solvent
b
(a)
(b)
(c)
c
X 1000
X 1000
Sheet Resistance (KΩ/sq)
Assembly Duration (Sec)
EA concentration in Dry Air (%)
d

도면4


a
b
c
2/nm
d
KAIST
e
f