

대면적 그래핀 제조와 응용

안중현

1. 서론

세계는 지금 각종 유비쿼터스, 친환경, 정보화 기기의 급속한 발전과 확산으로 급격한 변화를 경험하고 있다. 이러한 사회적·산업적 변화추세를 감안할 때, 미래사회의 정보화기기는 빠른 속도와 대용량 등 성능 중심의 발전 방향에서 벗어나 인간에게 편리함을 제공할 수 있는 가볍고 휴대가 용이한 플렉서블, 신축성 제품들이 핵심적인 역할을 할 것으로 예상된다.¹ 이러한 새로운 개념의 미래 정보화 기기를 개발하기 위해서는 내부에 사용될 소재·소자 모두 높은 변형률에도 안정적인 성능을 보여 주어야 한다. 하지만, 현재 사용되고 있는 대부분의 전자소재들은 단단하고 부서지기 쉬운 특성들을 가지고 있다. 대표적으로 반도체 소재인 실리콘과 투명전극 소재인 산화인듐주석(Indium-Tin-Oxide, ITO)은 1% 정도의 작은 변형률에도 쉽게 부서져 플렉서블 전자소자를 제작하는데 많은 어려움이 따른다. 이 때문에 고변형률에서도 잘 구동될 수 있는 반도체, 투명전극 소재 개발은 많은 공학자들과 산업계의 큰 바람이었다. 이런 상황에서 2004년 그래핀의 등장은 기초과학분야 뿐만 아니라, 재료, 화학, 전자공학 등의 응용공학분야에 큰 반향을 가져오기에 충분했다.²⁻⁵ 그래핀은 탄소원자의 강한 공유결합으로 형성된 단원자 층으로 이루어진 이차원 평면 구조를 갖는 탄소 소재로서 단결정 실리콘의 100배에 이르는 높은 전하 이동도와 구리의 100배에 이르는 전류 밀도 특성을 가지며, 열전도도 및 내화학성이 뛰어나고 다양한 화학적 기능화가 가능할 뿐 아니라 뛰어난 유연성과 신축성을 소유하고 있다 (그림 1). 이러한 특별한 다양한 특성들로 인해 많은 전문가들은 그래핀이 미래정보화 기기를 준비하는데 큰 역할을 할 것으로 기대를 하고 있다. 본 글에서는 그래핀의 최근 연구 동향과 함께 그래핀의 대면적 합성 기술, 응용 가능분야에 대해 살펴보고자 한다.

2. 대면적 그래핀 제조 기술

영국 맨체스터대학의 Geim 교수 그룹에 의해 2004년 흑연으로부터 기계적으로 박리된 그래핀이 실리콘 반도체의 한계를 뛰어넘을 새로운 나노소재로서의 가능성이 제시된 후 물리, 화학, 재료 분야의 많은 연구자들에 의해 그래핀의 응용분야 개척을 위한 집중적인 연구가 진행되고 있다.⁶⁻¹⁸ 현재, 그래핀과 관련된 세가지의 중요 연구 분야는 그래핀

반도체 채널로 이루어진 전자회로 구현, 투명전극 개발 그리고 이 두 응용분야를 실현하기 위한 대면적 그래핀 필름의 합성법 개발 등이다. 실리콘 반도체는 고주파 영역에서 상당한 열이 발생하여 안정적으로 작동할 수 있는 속도 범위가 제한되는 반면, 그래핀은 전하인 전공과 전자의 이동시 산란이 거의 발생하지 않아 전하 이동 속도가 빠르며 우수한 열전도로 발열 문제를 해결할 수 있어 밴드갭 엔지니어링을 통해 반도체 특성을 확보할 경우, 실리콘 반도체가 도달하기 어려운 영역의 전자소자를 제작하는데 큰 역할을 할 수 있는 차세대 반도체 재료로 주목받고 있다. 미국 IBM 연구소, 콜롬비아 대학, 영국 맨체스터 대학을 중심으로 반도체 소재로서 응용을 위한 그래핀 연구를 활발히 수행 중에 있다.^{6,8} 한편, 그래핀의 전도 특성 자체를 이용한 투명전극으로의 응용연구분야에서는 독일 Max Plank 연구소가 염료감응형, 유기 태양전지의 투명전극에 적용한 연구결과를 보고한 바 있으며, 최근 성균관대학에서 플렉서블, 신축성 전자소자 분야에 응용할 수 있는 20% 변형률(strain)에서도 전기적, 기계적 성질을 잃지 않는 그래핀 투명전극을 개발하여 발표한 바 있다.⁹⁻¹² 특히, 그래핀은 기계적 특성, 두께, 열전도도 등에서 기존 투명전극인 ITO에 비해 우수한 특성을 갖고 있어 향후 터치스크린, 디스플레이, 태양전지 등에 적용될 수 있을 것으로 기대되고 있다.

이러한 그래핀의 다양한 응용분야를 실현하기 위해서는 균일한 특성의 대면적 그래핀 필름을 합성하는 기술이 필요하다. 대면적 그래핀을 제조하기 위해 많은 연구그룹들이 연구를 진행하고 있으며 최근 성균관대, 미국 Rutgers대, UT-Austin, MIT 등을 통해 다양한 합성 방법들이 발표되고 있다.¹¹⁻¹⁸ 대면적 그래핀 제조 방법은 크게 i) 흑연의 층 분리를 활용한 Top Down 합성방법과¹⁶⁻¹⁸ ii) Ni, Cu 등의 금속 촉매를 이용한 화학기상증착법 두 가지로 분류할 수 있다.¹¹⁻¹⁵ 첫 번째 방법은 풍부한 저가의 흑연 원료를 사용하므로 탄소나노튜브 및 풀러렌 등의



안중현

1995 포항공과대학교 신소재공학과(공학사)
1997 포항공과대학교 신소재공학과(공학석사)
2001 포항공과대학교 신소재공학과(공학박사)
2004~2008 University of Illinois U-C, 재료공학과 Post. Doc
2008~ 현재 성균관대학교 신소재공학부, 성균관나노과학기술원 조교수

Large Area Synthesis and Application of Graphene Films

성균관대학교 신소재공학부(Jong-Hyun Ahn, School of Advanced Materials Science & Engineering, Sungkyunkwan University, 300 Chunchun-dong, Jangan-gu, Suwon, Gyeonggi-do 440-746, Korea) e-mail: ahnj@skku.edu

다른 탄소나노소재에 비해 생산비용이 싸고 넓은 표면적을 가져 분산성이 매우 우수한 장점이 있어 초경량/고강도 복합소재, 배리어 소재, 이차전지, 연료전지 등의 전극소재, 나노잉크, 전자파 차폐 도로, 전자제품용 방열소재 등에 적용될 수 있을 것으로 기대를 모으고 있다. 두 번째 방법인 화학기상증착법(CVD) 등의 Bottom Up 합성 방법을 이용한 대

면적 합성법은 고투명성, 높은 전도도를 지닌 그래핀 필름을 제조할 수 있어 디스플레이용 투명 전극, 초고속 반도체 소자, 에너지 전극, 유기 전자소자, 고성능 광전자소자 및 초고감도 센서, 전선대체 등 다양한 분야에 응용가능한 기술로서 인식되고 있다.

그래핀 소재의 특성

- 1 높은 전하이동도 (실리콘의 100배)
- 2 높은 전류밀도 (구리의 100배)
- 3 뛰어난 열 전도도 및 낮은 발열량
- 4 내화학성 및 높은 기계적 강도
- 5 화학반응의 다양성 - 기능 확장
- 6 간단한 패터닝 공정
- 7 유연성/신축성

그림 1. 그래핀 소재의 특성.

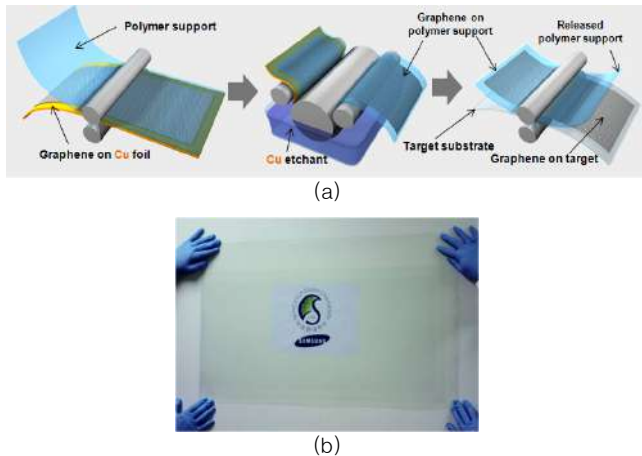


그림 2. (a) 성균관대 그룹에서 제시된 롤투롤 공정을 이용한 대면적 그래핀 합성법의 개략도, (b) 투명 플라스틱 필름위에 인쇄된 30 in 크기의 대면적 그래핀 필름.

3. 그래핀의 응용분야

3.1 투명전극

현재 대표적으로 사용되고 있는 투명전극인 ITO는 높은 제조 공정 비용외에도 터치패널이나 플렉서블 디스플레이와 같이 기계적인 충격을 지속적으로 받는 응용분야에 사용할 경우, 부서지기 쉬운 특성으로 내구성이 취약하며 플라스틱 기판과의 접착력, 열팽창 계수의 차이 등 공정상의 문제점을 가지고 있어 플렉서블 디스플레이, 태양전지 등에 적용하기 어렵다. 또한, 73%에 달하는 인듐 광산의 중국내 편중, 부존량의 한계로 인하여 향후 전극용 ITO 필름 생산이 불가능한 시점이 가까운 시일내에 도래할 것으로 예상되어 대체재 개발이 시급한 상황이다. 투명전극 재료는 광학적으로 가시광선 영역에서의 투과율이 80% 이상의 전기광학적 특성을 만족시켜야 하며, 전하를 운반할 수 있는 전하가 충분하고 이들 전하가 쉽게 움직일 수 있는 구조를 가지고 있는 것이 중요하다. 투명전극은 면저항 10~100 Ω/sq 영역에서 OLED 디스플레이 및 태양전지 등에, ~100 Ω/sq 영역에서 PDP 광학필터 및 전자차폐체에, ~500 Ω/sq 인 경우에는 터치스크린 등의 응용분야에서 사용될 수 있다. 2007년 애플사에서 출시된 아이폰은 기존 통화중심의 휴대폰 시장을 정보전달 중심의 스마트폰으로 변화를 가져왔으며, 터치스크린에서도 저항막방식에서 멀티터치가 가능한 정전용량 방식으로 전환시키며 투명전극의 요구 면저항 값을 400 Ω/sq 대에서 150 Ω/sq 대로 올리며, 지금까지 개발되어오던 투명전극 대체재들의 활용폭을 크게 감소시켰다. 이러한 상황 속에서 최근 몇년간 고투명도, 저면저항, 고유연성을 함께 갖춘 새로운 개념의 투명전극 소재 개발에 대한 요구가 증대되어 오던 상황이었다. 이러한 중요한 시기에 등장한 그래핀은 불과 6년이란 짧은 기간에 수십인치 크기의 대면적 합성 기술이 개발되어 면저항값 <30 Ω/sq , 투명도 >90%대를 달성하였으며 특히, 그래핀 필름을 합성 기관에서 분리하여 소자가 구현될 기관으로 전사(transfer printing)하

표 1. ITO 대비 그래핀 투명전극의 장단점 비교

	ITO	Graphene	Remark
History	1907 : Invention 1950s ~ : First generation, Monopolizing market of transparent conducting layer	2004 : Discovery, Scale up is being performed	Indium (rare-earth material) will not be supplied to market sufficiently.
Modulus (GPa)	119	500	Graphene > ITO
Thickness	100 ~ 200 nm	0.34 nm (3 layers)	Graphene > ITO
Transparency	>90% (t=100 nm)	85%	ITO > Graphene
Heat Conductivity (W/mK)	11 ~ 12	5000	Graphene > ITO
Failure Strain	1.15%	>20%	Graphene > ITO
Hardness	-	2 times stronger than diamond, 20~300 times stronger than steel	Graphene > ITO
Chemical Resistance	OK	OK	Same
Mobility ($\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$)	41.4 ~ 46.4	10,000	Graphene > ITO
Sheet Resistance (Ω/sq)	<50	280 (Present level)	Touch Screen : 500 E-Paper : $10^2 \sim 10^3$
Productivity	In Production	Production technique for scale up is needed.	ITO > Graphene

는 방법을 이용하여 고무기판위에 10% 이상의 변형에서도 전기적 특성을 잃지 않는 신축성 투명 전극을 개발하는데 성공하여 최근 발표하였다(그림 2).^{11,12} 현재까지 개발된 그래핀 필름은 ITO에 비해 산업적 양산성 측면에서 취약한 면이 있으나, 우수한 기계적 특성, 높은 열전도도, 낮은 재료 소모량 등 여러 측면에서 장점들을 가지고 있다(표 1).

3.2 차세대 반도체

1947년 기존 진공관소자의 한계점을 극복할 수 있는 트랜지스터가 발명된 후(1956년 노벨 물리학상), 실리콘 기반의 소자 집적화(2000년 노벨 물리학상) 기술의 발전으로, 전자소자의 고성능화가 이루어지면서 현대의 전자시대가 도래하게 되었다. 그러나 최근 실리콘 기반 반도체 기술이 한계점에 접근함에 따라 기존 실리콘 소재 기반 기술의 한계를 극복할 수 있는 새로운 패러다임의 기술 개발이 절실한 상황이다. 이를 위해서 발열량이 작고 전자이동도가 크면서도 가공이 용이한 새로운 반도체 소재 개발의 필요성이 증대되고 있다. 그래핀은 탄소원자들이 2차원 상에서 sp^2 결합에 의한 단단한 벌집모양의 배열을 이루고 있어 원자 한 층의 두께이면서도 구조적, 화학적으로도 매우 안정하고 뛰어난 열전도도와 전도체로서의 특징을 갖고 있다. 기존 반도체 소재의 경우 표면의 비결합 원자들과 결정구조의 결함은 저항을 발생시키고 이는 나노소자 크기와 효율의 한계로 이어진다. 이에 비해 그래핀은 원자 하나의 두께를 가지면서도 상대적으로 표면결함이 적고 양자역학적 구조 특성으로 인해 매우 우수한 전도성을 보인다. 뿐만 아니라 상대적으로 가벼운 원소인 탄소만으로 이루어져 나노패턴을 가공하기가 매우 용이하다. 실리콘 반도체는 고주파 영역에서 상당한 열이 발생하여 안정적으로 작동할 수 있는 속도 범위가 제한되는 반면, 그래핀은 전하인 전공과 전자의 이동이 산란이 거의 발생하지 않아 전하 이동 속도가 빠르며 우수한 열전도로 발열 문제를 해결할 수 있어 밴드갭 엔지니어링을 통해 반도체 특성을 확보할 경우, 실리콘 반도체를 대체할 수 있는 차세대 반도체 재료로 주목 받고 있다. 그래핀은 높은 전하이동도에 비해 밴드갭이 작아 0.4 eV 이상의 밴드갭이 요구되는 디지털 소자 분야보다는 낮은 밴드갭에서도 구동가능한 RF 아날로그 소자쪽에서의 응용이 용이할 것으로 보인다. 현재 RF 소자의 세계 시장 규모는 연평균 6.2% (2007년~2011년) 성장을 하여 2007년 81억 달러에서 2011년 103억 달러, 2016년 160억 달러 규모로 증가할 것으로 예상된다. 우리나라 시장은 세계 시장의 약 4% 수준에 해당하는 것으로 추산되며, 10 GHz 이상의 고성능 RF 소자 시장은 현재 전체 RF 소자 시장의 20% 수준으로 추산된다. 그래핀은 전하이동도가 $200,000 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 에 달해 수십 GHz 대의 RF 소자는 물론 THz 소자 구현이 가능할 것으로 기대된다.⁶ THz RF 소자는 대용량 데이터 통신을 가능하게 함으로 차세대 통신의 중요한 위치를 차지할 것으로 보인다. 다른 물질에 비해 탁월한 전하이동도를 가진 그래핀은 이 기술의 구현에 가장 적합한 소재로 꼽히고 있다. 그래핀 THz RF 소자로 0.3 THz 미만의 주파수영역에서는 원거리 무선 통신모듈에 사용가능하며 0.3 THz 이상영역에서는 근거리 무선통신에서 대용량의 데이터 전송을 가능케 하여 차량 내 센서들과 중앙처리장치사이의 또는 IT 기기들간의 빠른 데이터 전송에 활용할 수 있다. 그러므로 그래핀 초고속 소자 관련 원천특허 및 표준화 전략과 연계한 기술 개발을 통해 핵심소재 및 소자 공정 기술에 대한 글로벌 시장 선점에 개발 역량 집중 필요한 시점이다.

3.3 기타 응용분야

3.3.1 에너지용 전극 소재

저가 고효율 태양전지 개발하기 위해 현재 중요시 되는 문제점이 태



그림 3. 그래핀의 대표적 응용분야.

양전지의 모듈 가격의 15~25%를 차지하는 기존 ITO, FTO 등의 고가 투명전극 기판 및 촉매전극 부품소재를 저가의 투명전극 소재로 대체하는 것이다. 이러한 분야에 대면적 그래핀을 저가로 생산할 기반이 마련될 경우 기존 투명전극을 상당부분 대체할 수 있을 것으로 기대되고 있다(그림 3).

3.3.2 초경량/고강도 복합소재

Top-down 방식에 의해 흑연으로부터 저가로 대량 생산되는 조각 형태의 그래핀은 강한 기계적 특성을 이용하여 플라스틱 등에 첨가될 경우 부품, 소재의 두께를 줄여 경량화를 가능하게 할 수 있어 향후 전자제품의 부품, 자동차 부품, 각종 전동 공구 등의 초경량/고강도 소재용도로 활용될 수 있다. 또한, 그래핀 소재의 전도성을 활용하여 대전방지 특성부여 용도(Anti-static, $1 \text{ k}\Omega/\text{sq}$)로 반도체 칩 트레이, 웨이퍼용기, 정전기분사영역(Static Dissipative, $0.1 \sim 1 \text{ k}\Omega/\text{sq}$)으로 자동차 펜더나 범퍼용도로, EMI/RFI 차폐영역(EMI/RFI Shielding, $100 \Omega/\text{sq}$)으로 다양한 용도로 활용될 수 있다.

3.3.3 방열소재

디지털 기기의 소형화 및 슬림화가 급속하게 진행되면서 전자 부품으로부터 발생하는 열방출이 큰 문제가 되고 있다. 특히, LED 조명 분야에서는 경량화된 방열소재의 개발이 크게 요구되고 있다. 현재 방열소재로 금속이 주로 사용되고 있으나 경량화 및 원가절감에서 한계성이 있다. 흑연으로부터 제조된 조각형태의 그래핀은 뛰어난 방열특성과 함께 경제성까지 확보 가능한 소재로 여겨지고 있다.

4. 결론

우수한 광학, 전기, 화학적 특성을 소유한 그래핀은 향후 투명전극, 초고속 소자용 반도체, 방열소재 등으로 활용될 가능성이 높으며, 특히 그래핀이 갖고 있는 우수한 기계적 물성은 OLED 디스플레이 등 플렉서블 전자소자에 활용될 수 있을 것으로 기대된다. 그래핀 관련 기술은 시작되지 6년에 불과하지만, 세계 각국의 국가차원의 연구지원과 산업체의 양산화에 대한 관심으로 대면적 합성 기술을 비롯하여 투명전극, 반도체 소자 등 다양한 전자분야로의 응용 기술 개발이 한층 탄력을 받을 것으로 기대된다.

참고문헌

1. J.-H. Ahn, *et al.*, *Science*, **314**, 1754 (2006).
2. K. S. Novoselov, *et al.*, *Science*, **306**, 5696 (2004).
3. A. K. Geim and P. Kim, *Sci. Am.*, **298**, 68 (2008).

4. K. S. Novoselov, *et al.*, *Nature*, **438**, 197 (2005).
5. Y. Zhang, J. W. Tan, H. L. Stormer, and P. Kim, *Nature*, **438**, 201 (2005).
6. K. I. Bolotina, *et al.*, *Solid State Commun.*, **146**, 351 (2008).
7. A. K. Geim and K. S. Novoselov, *Nat. Mat.*, **6**, 183 (2007).
8. Y. Lee, *et al.*, *Nano Lett.*, **10**, 490 (2010).
9. X. Wang, *et al.*, *Nano Lett.*, **8**, 323 (2008).
10. X. Wang, *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 2990 (2008).
11. K. S. Kim, *et al.*, *Nature*, **457**, 706 (2009).
12. S. Bae, *et al.*, *Nat. Nanotechnol.*, **5**, 574 (2010).
13. A. Reina, *et al.*, *Nano Lett.*, **9**, 30 (2009).
14. X. Li, *et al.*, *Science*, **324**, 1312 (2009).
15. Y. M. Lin, *et al.*, *Nano Lett.*, **9**, 422 (2009).
16. G. Eda, G. Fanchini, and M. Chhowalla, *Nat. Nanotechnol.*, **3**, 270 (2008).
17. J. Kwon, *et al.*, *Small*, ASAP.
18. D.W. Lee, *et al.*, *J. Mater. Chem.*, **21**, 3438 (2011).