

함으로써 이런 제품의 효율성을 향상시킬 수 있을 것이다.

이 연구는 런던 임페리얼 단과대학(Imperial College London)과의 강한 연계를 통해서 물질과 장치 제조 전문 기술을 제공받았다. 이 연구 결과는 저널 Energy and Environmental Science에 “Surface and subsurface morphology of operating nanowire-fullerene solar cells revealed by photoconductive-AFM” 라는 제목으로 게재되었다.

<Energy Environ. Sci., 4, 3646 (2011), DOI: 10.1039/C1EE01944A>

자극 반응성 고분자를 위한 새로운 물질 개발

자극에 반응해 행동이 변하는 고분자인 자극 반응성 고분자(stimuli-responsive polymer)가 연구를 통해 그 비밀들이 밝혀지고 있다. 일본 도쿄 공대(Tokyo Institute of Technology)의 Toshikazu Takata와 동료 연구자들은 로탁산(rotaxane)으로 알려진 슈퍼분자에 기반을 둔 역동적이고 조절가능한 형태의 새로운 고분자 물질을 개발했다. 단순한 로탁산(rotaxane)에서, 분자 ‘축(axle)’은 좀더 큰 원형의 분자인 ‘휠(wheel)’로 매듭지어지며, 부피가 큰 형태의 보호 그룹들이 끝 부분에 붙음으로써 이들이 위 아래로는 움직이지만 ‘휠(wheel)’을 벗어나게 하지는 못하게 한다. Takata와 동료 연구자들은 이번 연구에서 어떻게 이러한 구조들이 다이내믹한 결사슬을 지닌 보다 긴 길이의 고분자로 변하게 되는지를 보여주고 있다.

연구팀의 첫 단계는 고분자 뼈대를 만들기 위해 작은 분자 링커를 이용해 긴 길이의 휠(wheel)’을 하나로 연결시키는 것이다. 그런 다음 이들은 ‘축(axle)’에 첨가되어 효과적으로 고분자 뼈대에 결사슬을 붙여주는 역할을 한다. 한 가지 물질이 고분자 뼈대를 형성하고 또 다른 물질이 그래프트 혼성 중합체(graft copolymer)로 알려진 결사슬로 이용되며, 이들은 혼합되어 각각의 서로 다른 고분자 물질의 속성이 매칭되게 된다. 결사슬을 구성하는 물질은 뼈대 고분자의 물성에 영향을 주어 이들을 보다 덜 부서지게 한다든지, 보다 탄성을 지니게끔 만들어준다. 로탁산(rotaxane) 기반의 그래프트 혼성 중합체(graft copolymer)이 독특한 것은 이들의 결사슬의 위치가 고정되어 있는 것이 아니라 위 아래로 움직일 수 있으며 이를 통해 고분자의 속성이 변화할 수 있다는 것이다. 지난 수십 년 동안 많은 로탁산(rotaxane)이 화학적 첨가제나 pH를 변화시켜 ‘휠(wheel)’을 조절할 수 있는 범위 내에서 ‘축(axle)’의 위치에서 만들어져 왔다. 이에 대해 Takata는 “우리와 많은 다른 화학자들이 이미 다양한 스위칭 시스템을 개발했다. 따라서, 우리는 로탁산(rotaxane) 스위치에 따라 그들의 물리적인 속성을 변화시키는 새로운 고분자 물질을 개발할 수 있을 것이다.”라고 말했다. 또한 호주 멜번대(University of Melbourne)의 고분자 화학자인 Greg Qiao는 이에 대해 “나는 이와 같은 그래프트 공중합체(graft copolymer)를 이전에는 보지 못했다. 연구자들은 어떻게 이러한 고분자들을 만들 수 있는지를 보여주었고 그들이 그것을 만드는 방법 또한 꽤 흥미로웠다. 이번 연구 결과는 새로운 종류의 고분자를 만들어 연구하는 데 시사하는 바가 매우 크다.”라고 말했다. Takata와 동료 연구자들은 그들이 만들어낸 물질에 대해 많은 가능성을 염두해 두었다. 이에 대해 Takata는 “가장 이상적인 시스템은 그래프트 사슬이 한 쪽 끝으로부터 링의 다른 쪽 끝으로 조절 가능한 움직임을 통해 이동하는 시스템이다. 만약 이러한 조절이 성공적으로 이루어질 수 있다면 실제로 이용될 수 있는 다양한 자극 조절 고분자나 고분자 물질이 만들어질 수 있을 것이다.”라고 말했다. 연구자들은 현재 열-반응 폴리로탁산(polyrotaxane)에 관한 연구를 수행하고 있으며 그래프트의

결사슬에 의약품과 같은 분자들을 가지고 있는 분자 캡슐과 같은 것들에 대한 연구를 수행하고 있다.

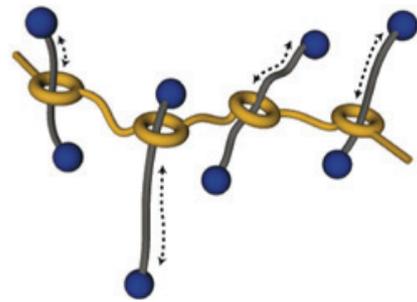


그림 3. 로탁산 고분자의 움직임

<Angew. Chem. Int. Ed., 50, 1 (2011), DOI: 10.1002/anie.201103869>

그래핀 기반 니켈 나노결정 플래쉬 메모리

그래핀은 인버터, 라디오 주파수 트랜지스터, 스핀 소자, 저장 스위치, 강유전성 메모리, 그리고 플래쉬 메모리 등 다양한 응용 분야에 잠재력을 지니고 있다. 특히, 플래쉬 메모리는 그래핀과 대기 사이에 물분자 또는 히드록실기가 놓이고 이를 저장 노드(storage node)로 활용하게 된다. 메모리 성능은 주변의 습도 및 제조 공정에 크게 의존하게 된다. 따라서, 저장 노드가 대기에 노출됨에 따라 정보를 잃어버리기 쉽고 보존 시간(retention time)이 불과 수 시간으로 매우 짧다. 미국 University of California의 연구진은 그래핀을 기반으로 한 니켈 나노 결정을 이용해 플래쉬 메모리를 개발했다. 연구 결과는 2011년 9월 15일자 Appl. Phys. Lett.지에 “Graphene based nickel nanocrystal flash memory”란 제목으로 게재됐다.

그래핀은 코발트 박막 위에 MBE(molecular beam epitaxy) 공법으로 성장됐다[참조 1]. 성장된 그래핀은 라만 측정에서 결합 상태를 의미하는 D peak이 거의 나타나지 않았으며 투과전자현미경(transmission electron microscope, TEM)을 통해서도 고품질의 그래핀 결정임을 확인할 수 있었다. 다른 산화 실리콘 기판 위에 전사된 그래핀은 물분자와 같이 표면에 흡착된 물질과 전사를 위해 사용된 PMMA(polymethylmethacrylate) 잔재를 모두 제거하기 위해 450도에서 2시간 동안 수소와 아르곤 주입과 함께 열처리가 진행됐다. 열처리가 진행된 그래핀 샘플 위에 소자 제작 공정이 진행됐다. 소스 및 드레인 전극으로는 Ti/Au(10 nm/80 nm)가 사용됐고, 하프늄 산화막(HfO₂)은 110도에서 원자층증착법(atomic layer deposition, ALD)을 통해 성장됐다. 그림 4(a)는 -20 V에서 +20 V 사이에 드레인 전류의 변화를 보여준다. +20 V에서부터 게이트 전압이 감소하는 경우(커브 2), 그래핀 채널에서 니켈 나노결정으로 전자를 저장하기 때문에 디락점이 오른쪽 편으로 이동하게 된다. 커브 1의 경우 반대 방향이다. -10 V에서 +10 V로 변하는 경우, 메모리 윈도우가 1.9 V로 크게 감소했다. 그림 4(b)를 살펴보면 sweep range지에 따라 메모리 윈도우가 선형적인 관계를 나타남을 알 수 있고, -40 V에서 +40 V로 변하는 경우 23.1 V의 최대치 메모리 윈도우를 기록했다. 연구진은 그림 4(b)에 삽입된 그래프에서 알 수 있듯이, 니켈 나노결정을 포함하지 않는 소자도 함께 제작한 결과, 미세한 효과만이 나타났다. 이는 하프늄 산화막의 트랩에 의한 것으로, 니켈 나노결정을 통해 넓은 메모리 윈도우를 이끌어냈음을 증명할 결과이다.

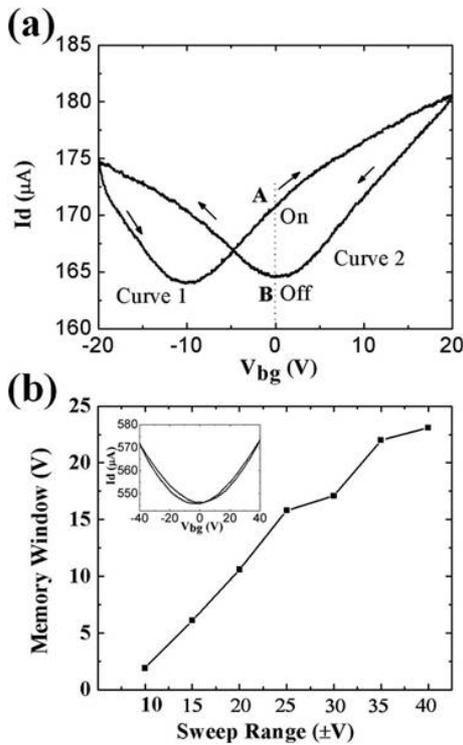


그림 4. 그래핀 기반 니켈 나노결정 메모리 소자의 특성: (a) 드레인 전압 1 V, 게이트 전압 -20 V에서 +20 V내 전류 특성 커브, (b) 니켈 나노 결정이 없는 경우의 sweep range에 따른 메모리 윈도우.

참조 1. *Carbon*, **6**, 2046–2052 (2011).

<*Appl. Phys. Lett.*, **99**, 113112 (2011), DOI: 10.1063/1.3640210>

절연체 기판 위 이중층 그래핀 성장

그래핀은 다양한 광전자소자에 응용 가능성을 지니고 있지만 밴드갭이 없기 때문에 일부 분야에서는 활용하기 힘들다. 따라서 그래핀의 밴드갭을 제어하기 위해 많은 노력이 진행되고 있다. 또한 통상적으로 금속 기판 위에 성장된 그래핀은 소자 제작을 위해 다른 절연 기판으로 전사시켜야만 하는 번거로움이 있다. 미국 Rice University의 Pulickel M. Ajayan 교수와 James M. Tour 교수가 이끄는 연구진은 다양한 절연체 기판 위에 대면적의 균일한 이중층 그래핀을 직접 성장시킬 수 있는 방법을 개발하고, 연구 결과를 2011년 9월 2일자 ACS Nano지에 “Growth of Bilayer Graphene on Insulating Substrates”란 제목으로 게재했다.

연구진은 먼저 산화실리콘 웨이퍼에 산소 플라즈마를 인가하고 황산과 과산화수소가 4:1로 섞인 피라냐(piranha) 용액을 통해 클리닝을 진행했다. 그리고 톨루엔(toluene) 속에 0.1 wt%로 섞은 200 μL의 PPMS (poly(2-phenylpropyl methylsiloxane))를 8000 rpm에서 2분간 코팅하여 약 4 nm 두께의 박막을 얻었다. PPMS가 코팅된 샘플 위에 열증착을 통해 니켈을 증착하고 압력 7 Torr, 온도 1000도에서 수소 및 아르곤 가스 주입과 함께 7~20분 열처리함으로써 그래핀을 성장시킬 수 있다. 마지막으로 니켈을 제거함으로써 이중층 그래핀이 성장했음을 증명했다. 형성된 그래핀은 라만 맵핑을 통해 95% 이상의 면적이 0.1이하의 D peak 대 G peak 비율을 나타냄으로써, 결정성이 뛰어난 것을 알 수 있다. 또한 90%의 면적이 이중층 그래핀임을 알 수 있다. 그리고 four-probe method를 통해 면저항 2000 Ω/sq를 나타냈다. 투과전자현미경의 x-ray 회절 실험에서는 두 그래핀 층간에 5도 정

도의 회전이 관찰됐다. 이는 Bernal stacked 구조로 그래핀층이 형성됐음을 의미한다. 이후 전계효과트랜지스터(field effect transistor, FET)를 제작해 이동도를 측정한 결과 상온에서 220 cm²/Vs를 기록했다. 탄소 용해도가 높은 니켈과 탄화수소가스를 이용해 그래핀을 성장하는 경우, 그래핀 접수 제어가 힘들다. 하지만 연구진은 PPMS의 두께를 일정하게 함으로써 주입되는 탄소의 양을 조절할 수 있기 때문에, 그래핀 역시 제어가 가능하다. PPMS의 두께가 너무 낮은 경우에는 그래핀 성장 자체가 완벽하지 않으며 너무 두꺼운 경우에는 여러 겹의 그래핀뿐 아니라 비정질 형태 및 결합 상태 등이 발생할 수 있다.

이번 연구는 최근 삼성중합기술원 그래핀 센터 및 선균관대 이영희 교수의 연구진이 *Advanced Materials*지 속보란에 발표한 “Transfer-Free Growth of Few-Layer Graphene by Self-Assembled Monolayers”라는 제목의 논문과 비슷한 내용이다.

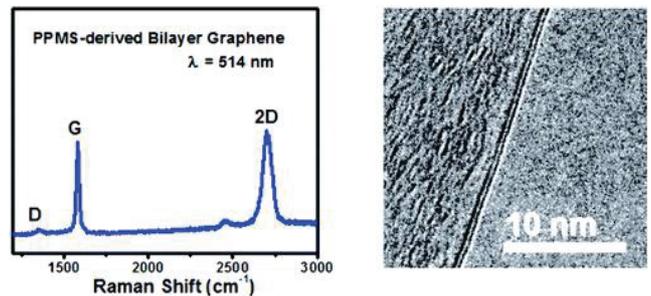


그림 5. PPMS를 이용해 성장된 이중층 그래핀의 라만 스펙트럼 및 투과전자현미경 이미지.

<*ACS Nano*, Published online, DOI: 10.1021/nn202829y>

세계에서 가장 긴 C-C 사슬의 개발

일련의 화학자들이 지금까지 만들어낸 C-C결합 가운데 가장 긴 사슬을 이루고 있는 알칸(alkane)을 개발해 화제가 되고 있다. 이와 같은 연구 결과는 다이아몬드와 같은 결정구조를 지니고 있는 탄소에 기반하여 조심스럽게 디자인된 분자들의 인력과 척력을 적절하게 조화시켜 가능한 것이다. 이 연구는 분자 서로 간의 약한 인력이 매우 중요하고 이들이 분자들 속으로 특별한 기능을 제공할 수 있다는 것을 보여주었다. 공유결합에서, 전하가 반발하는 힘(charge repulsion)은 전하가 서로 끄는 힘과 균형을 이룬다. 이에 대해 이번 연구를 이끌고 있는 독일 유스투스 리비히 대학(Justus Liebig University)의 Peter Schreiner는 “보다 긴 길이의 결합을 만들어내기 위해 당신은 반발력을 증가시킬 필요가 있다.”라고 말했다. 알칸에 있어서, 두 탄소 사이의 결합 길이를 증가시키기 위한 방법 중의 하나는 수소를 메틸 그룹으로 대체하는 것이다. 그러나, 보다 긴 길이가 되기 전에 그 분자들은 결합이 과도하게 당겨지는 것처럼 멀어지게 된다.

우크라이나 키예프 과학기술연구소(Kiev Polytechnic Institute)와 미국 스탠포드대(Stanford University)의 연구진으로 이루어진 Schreiner의 연구팀은 약한 반데르발스 힘을 지닌 인접한 전자 밀도에 의해 유도되는 반발력을 상쇄함으로써 안정한 형태의 긴 C-C 결합을 만들 수 있다고 생각했다. 연구자들은 이를 실험적으로 증명하기 위해 가운데가 C-C 결합으로 이루어진 바로 되어 있고 양 끝은 3차원 다이아몬드 형태를 지닌 알칸이 달려있는 다이아몬드이드(diamondoid)를 만들었다. 결과적으로 이 다이아몬드이드의 최외각 표면은 수소에 의해 감싸지게