

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 선공관대 이영희 교수의 연구진이 Advanced Materials지 속보란에 발표한 “Transfer-Free Growth of Few-Layer Graphene by Self-Assembled Monolayers”라는 제목의 논문과 비슷한 내용이다.

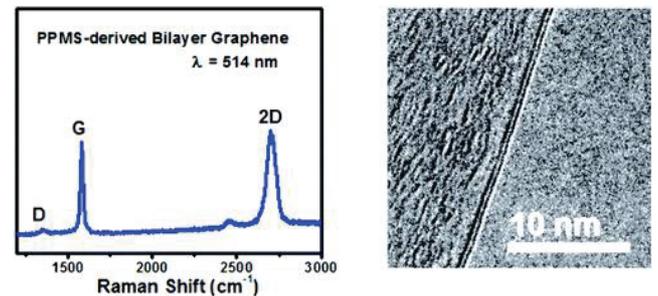


그림 5. PPMS를 이용해 성장된 이중층 그래핀의 라만 스펙트럼 및 투과전자현미경 이미지.

<*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

된다. C-C 연결자 양 측면에 있는 각각의 다이아몬드이드의 반발력은 결합이 뺏겨지기에 충분했다. 실제로 일반적인 알칸의 C-C 결합의 중심 연결이 1.5Å인데 반해, 이들의 연결은 1.7Å 이상의 길이를 지니고 있었다. 하지만 중심 결합 양 쪽의 수소 결합 사이의 반데르발스 인력은 분자들을 한데 모으기에 충분했으며 실제로 이들은 매우 안정적인 고체를 이루고 있었다. 이에 대해 Schreiner는 “우리가 보여준 것은 충분히 긴 안정적인 결합을 만들기 위해 내부적으로 발생하는 힘들의 균형을 맞추는 것이 가능하다는 것이다. 사람들은 일반적으로 이러한 약한 상호작용을 없애려고 한다. 일반적으로 이러한 힘들을 없애려고만 하지 이들이 결합했을 때 얼마나 강한 힘을 만들어내는 지는 아무도 알지 못했다.”라고 말했다. 독일 뮌스터대(University of Munster)의 이론 유기화학자인 Stefan Grimme는 “이번 새로운 연구 결과는 매우 중요한데 그 이유는 지난 5년 이상 동안 있어왔던 반데르발스 힘에 새로운 관심을 불러 일으키기 때문이다. 한 가지 중요한 점은 화학자들이 입체적 상호관련성이라는 것을 부정적인 형태나 생각들로 이해하고 있다는 점이다. 그러나 이들은 매우 매력적인 반데르발스 힘을 지니고 있으며 이러한 것들은 지금껏 간과되어 왔다.”고 말했다.

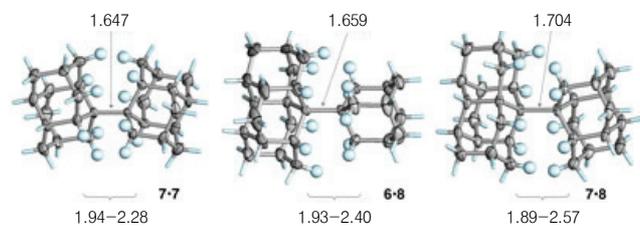


그림 6. 반발력과 인력들을 적절하게 조절하여 C-C결합의 길이를 30%까지 늘릴 수 있다.

<Nature, **477**, 308 (2011), DOI: 10.1038/nature10367>

나노입자와 폴리머 혼합물

혼합되지 않는 두 개의 폴리머를 블렌딩(blending) 할 경우에 흥미로운 형상이 만들어질 수 있다. 두 개의 구성요소로 되어 있는 혼합물의 경우에 두 개의 폴리머 상이 박막에서 완전히 연결된 폴리머 박막들은 두 개의 연속된 형상을 가지는 것으로 알려져 있다. 한 개의 폴리머가 흥미로운 이중 반응(예를 들면, 전자 또는 양성자 전도)을 가진 경우에, 한 개의 구성 요소가 가지고 있던 이런 고유의 성질이 전체 박막에서 존재할 수 있다. 이중 연속된 구조는 유사한 불연속 형상과 비교할 때 증가된 계면 표면적을 가지게 된다. 유기 광발전 소자의 경우에, 전하 분리와 그로 인한 동력 출력이 필요하기 때문에 이런 계면이 중요하고 벌크-헤테로 접합 전지(bulk-heterojunction cell, BHJ cell)가 향상된 성능을 보이게 하는 주요 이유가 된다. BHJ 전지는 반대되는 전하 캐리어 반응을 가진 두 개의 상을 연결할 필요가 있다. 이것이 이번 연구에서 이중 연속된 구조를 도입한 이유라고 연구진은 말했다. 이중 연속된 형상이 만들어질 때 가장 큰 문제 중 하나는 그들의 불안정성이다. 어닐링은 도메인

조대화와 이후에 일어나는 상 연결의 손상을 불러올 수 있다. 이런 문제를 해결할 수 있는 한 가지 해결책은 준안정 상태에서 구조의 변화를 막는 것이다. 펜실베이니아 대학(University of Pennsylvania)의 연구진은 나노입자를 사용해서 이것을 달성할 수 있는 방법을 보여주었다.

폴리머 혼합물에 나노입자의 첨가는 그들의 형상을 제어할 수 있는 매력적인 방법이다. 그래서 이번 연구진은 140 nm에서 2500 nm까지의 두께를 가진 poly(methyl methacrylate) (PMMA) : poly(styrene-ran-acrylonitrile) 박막의 상 분리와 1 wt%에서 10 wt%까지의 실리카 나노입자의 영향을 조사했다. 박막 두께를 증가시킬 때, 이중 연속된 형상을 안정화시키기 위해서 필요한 나노입자의 농도는 10 wt%에서 2 wt%까지 감소시켰다. 이중 연속된 형상은 유기 태양전지, 맵브레인, 촉매, 연료전지 등과 같은 높은 계면 면적이 필요한 분야에 유용하게 적용될 수 있을 것이다. 나노입자는 계면 위에서 상 분리를 일으키는 경향이 있다. 이런 입자들이 계면 위에서 매우 밀집한 2차원 육각형 구조를 형성하는 경우에 입자는 “막힘 상태”가 된다. 이런 막힘은 이중 연속된 형상을 속박(pinning)시킬 수 있다. 더 중요한 것은 이것이 이런 상태의 안정성을 매우 향상시킬 수 있다는 것이다. 이 기술은 블록 공중합체를 사용해서 유사한 구조를 만드는 것과 비교할 때 매우 간단하고 쉽다.

이번 연구진은 나노입자의 농도가 비람직함 구조를 달성하는데 중요하다는 것을 발견했다. 이번 연구진은 집속 이온빔 에칭(focused ion-beam etching, FIB)과 주사 전자 현미경을 사용해서, 두 개의 혼합되지 않는 폴리머 상 간에 샌드위치된 나노입자를 분명하게 관찰할 수 있었다. 유기 광발전에서 탄소나노튜브, 그래핀, 양자점 등과 같은 나노입자의 사용이 증가한다는 것을 고려할 때, 광활성/전기활성 구성요소와 상 안정제로서 이런 이중 기능성을 이해하는 것은 매우 중요하다.

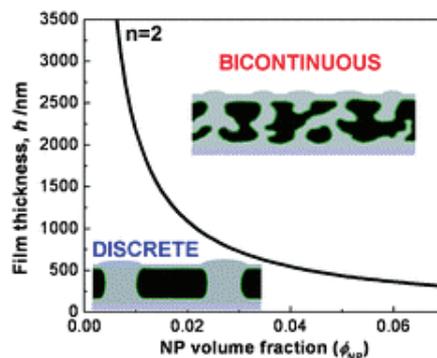


그림 7. 이중 연속된 박막과 불연속 박막에서 두께와 나노입자 부피율 간의 영향.

<Soft Matter, **7**, 7262 (2011), DOI: 10.1039/C1SM05619K>

본 기술 뉴스는 KISTI 미리안의 글로벌동향브리핑(GTB)에서 발췌하였습니다.

<포항공과대학교 이태우, e-mail: twlee@postech.ac.kr>