

# 그래핀 기반 트랜지스터 및 유기 태양전지

조새벽 · 김현호 · 이위형 · 조길원

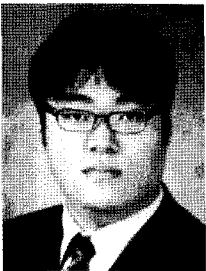
## 1. 서론

IT산업의 발전과 더불어 지난 반세기 동안 실리콘 기반 전자 소자는 눈부신 발전을 하여 왔다. 그러나 최근 광리소그래피 기반의 전자소자 기술이 그 집적도와 처리속도에 있어서 서서히 포화상태에 다다르면서 기존의 실리콘보다 뛰어난 전하 이동도를 가지는 소재의 개발에 대한 필요성이 대두되었다. 또한 전자 소자의 경우도 가볍고 투명하고 휘어지는 등의 고부가가치 산업 시장으로의 진출에 대한 필요성이 증대되면서 우수한 기계적/광학적 성질을 가지는 소재에 대한 필요성 또한 증대되고 있다. 이러한 요구에 응답하는 가장 가능성 높은 소재로서 graphene(그래핀)이 주목을 받고 있다.

그래핀은 탄소가 2차원 평면상에서  $sp^2$  결합을 이루며 벌집모양으로 배치되어 있는 탄소 동소체를 일컫는 말이다. 그래핀은 저차원 나노 현상을 연구하기 위한 모델로서 오랫동안 이론적인 연구가 진행되어 왔으며, 구조적 화학적으로 매우 안정하고 실리콘보다 100배 이상 높은 전하 이동도를 나타내는 것으로 예측되어 왔다. 또한 그래핀은 탄소 원자 하나의 두께(0.35 nm)에 불과하기 때문에 매우 높은 투명도를 지니며, 열

적/기계적 특성도 우수할 것으로 예측되어 왔다. 2004년 Manchester 대학의 Geim 그룹에서 최초로 graphite(흑연)로부터 그래핀을 단층막 형태로 분리해 내는데 성공하면서 그 동안의 예측이 실험적으로 확인되었으며, 이후 이러한 뛰어난 특성을 화학, 전자공학, 재료과학 등 다양한 분야에 응용하는 연구가 폭발적으로 증가하기 시작하였다. 특히 최근에는 대면적/대량 생산을 위한 새로운 그래핀 합성법들이 개발되면서 다양한 전자 소자로서의 응용 가능성이 한층 더 높아졌다.

본 기고에서는 이러한 그래핀의 우수한 전기적/광학적/기계적 성질을 응용한 고성능, 고부가가치의 전자소자로서 그래핀 트랜지스터, 유기 박막 트랜지스터, 유기 태양전지의 개발에 대한 최근의 연구결과를 소개하고자 한다. 먼저, 그래핀의 소재로서의 특성 및 성능과 이의 응용 가능성에 대한 연구 결과를 알아보고자 한다. 이어서 그래핀을 활성층으로 사용한 그래핀 트랜지스터의 구현과 그 성능, 그리고 이를 개선하기 위한 연구 결과를 설명하고자 한다. 아울러 기존의 금속 전극을 대체할 수 있는 전극 소재로서 그래핀에 대한 연구 결과들을 소개하고자 한다. 또한 그래핀을 광활성층으로 응용한 유기 태양전지 및 기존의 희토류 기반 투명전극의 대체재로서 그래핀 전극을 이용한 연구 결과들에 대해 설명



**조새벽**  
2005~ 2009 포항공과대학교 화학공학과(학사)  
2009~ 현재 포항공과대학교 화학공학과 박사과정



**이위형**  
1998~ 2005 포항공과대학교 화학공학과(학사)  
2005~ 2010 포항공과대학교 화학공학과(박사)  
2010~ 2011 포항공과대학교 화학공학과(박사후 연구원)



**김현호**  
2005~ 2008 국민대학교 신소재공학과(학사)  
2008~ 2010 국민대학교 신소재공학과(석사)  
2010~ 현재 포항공과대학교 화학공학과 박사과정



**조길원**  
1980 서울대학교 공업화학(학사)  
1982 서울대학교 공업화학(석사)  
1986 University of Akron, 고분자과학(박사)  
1986~ 1987 University of Akron(Post-Doc. Fellow)  
1987 IBM Research Center (Visiting Scientist)  
1987~ 1988  
1988~ 현재 포항공과대학교 화학공학과 교수

### Graphene Based Transistors and Organic Photovoltaic Devices

포항공과대학교 화학공학과(Sae Byeok Jo, Hyunho Kim, Wi Hyoung Lee, and Kilwon Cho, Department of Chemical Engineering, Pohang University of Science and Technology, San 31, Nam-gu, Hyoja-dong, Pohang, Gyungbuk 790-784, Korea)  
e-mail: kwcho@postech.ac.kr

하고, 향후 연구 개발의 발전 방향에 대해 고찰해 보고자 한다.

## 2. 소재로서의 그래핀

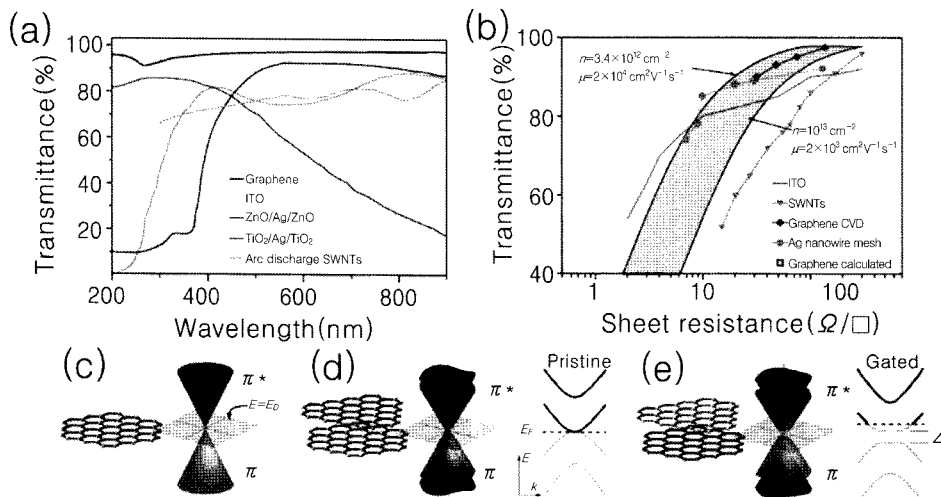
### 2.1 그래핀의 합성 방법과 그에 따른 특성

그래핀 필름을 제작하는 방법은 크게 흑연으로부터 박리하는 방법(top-down approach)과 탄소원으로 부터 화학적으로 합성하는 방법(bottom-up approach) 두 가지로 나눌 수 있다. 흑연(highly oriented pyrolytic graphite, HOPG)으로부터 기계적으로 박리하는 방법(mechanical exfoliation),<sup>1</sup> 용액상에서 계면활성제 등으로 분산시켜 화학적으로 박리하는 방법(liquid phase exfoliation),<sup>2</sup> 산화시켜 그래핀 산화물(graphene oxide, GO)을 만든 뒤 용액상에 분산시킨 후 다시 환원시키는(reduced graphene oxide, rGO) 방법(GO/rGO) 등이 대표적인 top-down 합성법이다.<sup>3</sup> Bottom-up 방법으로는 화학증기증착법(CVD, chemical vapor deposition)을 이용하여 금속 촉매표면에 그래핀을 형성시키는 방법과,<sup>4</sup> 실리콘 카바이드(SiC)를 열로 분해해서 표면에 그래핀을 형성시키는 방법이 대표적인 예이다.<sup>5</sup>

최초로 개발된 기계적 박리법은 접착 테이프의 접착력을 이용하여 단층 그래핀을 분리하는 기계적 박리 방법으로,<sup>1</sup> 시료의 준비가 매우 간단하고 전하이동도가 매우 높음( $\sim 20,000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ) 양질의 그래핀을 얻을 수 있다는 장점을 가지고 있다. 따라서 물리화적인 연구 소재로서는 유용하나, 한번에 얻을 수 있는 크기가 마이크로 미터 수준에 그치기 때문에 대면적 소자로의 적용에는 한계를 가질 수 밖에 없다. 이후 발표된 화학적인 박리 방법 역시 나노 리본 수준에<sup>2</sup> 그치거나 수 마이크로 미터의 박편<sup>6</sup> 수준으로 한계를 가지고 있다. 따라서 대면적화를 위한 그래핀의 합성법에 대한 연구가 진행되어 왔다. 가장 대표적인 합성법으로는 SiC의 열분해를 이용한 에피택시 합성법으로,<sup>7</sup> 고온에서 그래핀이 결정 표면과 같은 방향 및 유사한 결정격자를 가지며 성장하는 방법이다. 탄소원이 SiC 자체에 포함된 탄소이므로 실험 방법이 간단하며 웨이퍼 수준의 그래핀 결정으로 성장할 수 있어 대면적화가 가능하다는 장점이 있다. 그러나 복층으로 합성된 그래핀의 비율이 높으며 박리법을 통해 얻은 그래핀보다 전기적인 특성이 떨어지고( $\sim 2,000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ),<sup>5</sup>

성장시킬 수 있는 기판이 제한적이기 때문에 다양한 전자 소자로의 응용이 쉽지 않다는 단점을 가지고 있다. 이러한 단점을 극복하기 위하여 금속 촉매를 사용하는 화학 증기 증착법이 개발되었다.<sup>4,8</sup> 탄소에 대한 용해도가 작은 구리 박막 등의 금속을 촉매로 사용하여 용해된 탄소를 표면에 침전시키는 방법으로 그래핀을 성장시키며, 이러한 방법을 사용하면 상대적으로 높은 비율의 단층 그래핀을 대면적으로 합성 가능하며, 금속 촉매를 녹여내고 다른 기판에 전사하는 것이 가능하기 때문에 넓은 응용 가능성을 가진다.<sup>9</sup> 또한 에피택시를 이용한 합성법에 비해 높은 전하이동도( $\sim 4,000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ )를 가지는 것으로 보고되고 있다. 그러나 화학 증기 증착법은 모두 매우 높은 온도( $\sim 1,000 \text{ }^\circ\text{C}$ )와 진공 조건( $10^{-3}$  torr)에서 제조 되어야 하는 단점을 가지고 있어, 저가격의 그래핀 재료의 합성에는 한계를 지니고 있다. 이러한 공정 조건의 단점을 최소화할 수 있는 합성법으로서 화학적으로 산화된 그래핀을 합성한 뒤 다시 환원시키는 GO/rGO 방법이 있다.<sup>10-13</sup> 용액상에서 화학적인 방법으로 작용기가 도입되어 단층으로 분리된 GO를 용액 공정을 통해 기판에 코팅한 뒤 환원하거나 또는 용액상에서 환원한 뒤 기판에 코팅하여 rGO 박막을 제조하는 방법이다. 이 방법은 단층으로 얻을 수 있는 비율이 높고, 저가격의 용액 공정을 이용하여 프린팅 공정에 적용할 수 있다는 장점을 가지고 있다. 또한 기계적인 안정성이 우수하고 높은 투명도를 가진 전도성 박막을 제작할 수 있다는 장점을 가지고 있다. 그러나 산화 과정이 들어가기 때문에 상대적으로 낮은 전도도 및 전하 이동도( $0.001 \sim 10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ )를 가진다는 단점이 있으며,<sup>14</sup> 기판상에 균일한 단층 박막을 제조하는 것이 매우 힘들어 광학적인 특성이 다른 방법에 비해 떨어지는 단점을 가지고 있다.<sup>10</sup>

그래핀은 앞서 알아본 바와 같이 합성 방법에 따라 각기 상이한 전기적 특성을 가지며, 전하이동도에 있어서 도핑된 실리콘의 최대 10배 이상인  $20,000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  라는 높은 값을 가질 수 있다.<sup>15</sup> 또한 그래핀은 이상적으로 기판의 영향을 받지 않는 상태(free standing)에서  $200,000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 까지 가질 수 있는 것으로 알려져 있다. 또한 투과도 면에서도 97%이상의 매우 우수한 광학적인 특성을 가지고 있기 때문에,<sup>16</sup> 현재 ITO로 대표되는 기존의 투명전극을 대체할 수 있는 소재로서의 응용 가능성도 매우 높다(그림 1(a)). 뿐만 아니라, 일반적인 투명전극소재의 경우 두께가 두꺼워질수록 저항이 낮아지는 대신에 투명도 역시 떨어지게



**그림 1.** (a) 그래핀 및 투명 전극 소재의 투과도 비교, (b) 저항 대비 투과도 비교, (c) 단층 그래핀, (d) 이중층 그래핀, (e) 전기장 하에서 이중층 그래핀의 에너지 준위 다이어그램.<sup>19,20</sup>

되는데, 그래핀은 매우 높은 투과도를 유지하면서 동시에 매우 낮은 면저항(sheet resistance)을 유지할 수 있다는 점에서 더욱 응용 가능성이 높다(그림 1(b)). 한편 상대적으로 전하이동도가 낮은 rGO의 경우에도  $sp^2$  결합의 비율에 따라 1,000 S/cm 이상의 전도도를 가질 수 있어,<sup>17</sup> 플렉시블 소자를 위한 투명전극 재료로서 PEDOT:PSS와 같은 전도성 고분자 뿐만 아니라 기존의 ITO 등 희토류 기반의 투명전극(~4,000 S/cm)에 버금가는 우수한 성질을 가지고 있다. 이러한 그래핀의 우수한 전기적 특성은 그래핀의 전자 소자로서의 응용 가능성을 높여주어 현재 학계 및 산업체에서 이를 이용한 전자소자의 개발이 활발히 진행되고 있다.

## 2.2 단층 및 복층 그래핀의 물리적 특성

그래핀 층의 개수는 그래핀의 전기적, 광학적 성질을 결정짓는 중요한 요소 중의 하나이다. 그 중 그래핀의 광학적인 특성과 그 분석은 그래핀의 연구에 있어서 매우 중요한 역할을 하고 있다. 그래핀의 특성을 평가하는 방법으로 라만 분광법이 사용되는데, 층의 개수와 defect 정도에 따라 D와 G, 2D 피크로 대표되는 피크의 위치와 모양이 변화한다.<sup>18</sup> 이를 통해 측정 지점의 그래핀의 층 수와 질적인 측면을 측정하여 합성된 그래핀의 특성을 비교할 수 있다. 이러한 특성뿐만 아니라 그래핀의 매우 높은 투과도 또한 중요한 성질로서 보고되고 있다. 하나의 그래핀 층당 투과도가 약 2.3%씩 감소하는 것으로 알려져 있으며, 이는  $\pi\alpha$  ( $\alpha$ 는 미세 구조 상수)라는 수식으로 표현된다.<sup>16</sup> 따라서 그래핀을 전자 소자에 적용하게 되면 매우 높은 전하 이동도와 더불어 투과도 역시 확보할 수 있다.<sup>19</sup>

단층 및 이중층, 다중층 그래핀은 광학적 특성이 다를 뿐만 아니라 각기 다른 에너지 밴드 다이어그램으로부터 기인한 독특한 전기적인 특성을 지닌다(그림 1(c),(d),(e)). 단층 그래핀의 경우 밴드갭을 가지지 않으며, 선형적인 분산관계(dispersion relation)로부터 0에 가까운 유효 질량을 지닌다.<sup>21</sup> 따라서 앞에 설명한 것과 같이 높은 전하 이동도를 가지게 된다. 그러나 단층 그래핀이 A-B stacking (bernal stacking)으로 쌓여 이중층 그래핀을 형성하게 되면, 탄소 원자가 가지는 전기적 상호작용의 대칭성이 붕괴되면서 분산관계가 포물선 형태를 지니게 되며, 외부의 전기장에 의해 변화하는 밴드갭을 가지게 된다(그림 1(d),(e)).<sup>22</sup> 이 경우 상대적으로 전하의 이동도는 떨어지게 되나 밴드갭을 가지게 되므로 반도체로서의 역할을 할 수 있게 된다는 장점이 있다. 삼중층 그래핀의 경우 반금속의 성질을 지니며, 마찬가지로 외부 전기장에 의해 에너지 밴드의 형태가 변화하게 되는 특징을 가진다. 10층층 이상의 그래핀 다중층이 형성되면 금속성을 띠는 흑연과 같은 전기적인 성질을 띠게 된다.<sup>23</sup> 일반적으로 단층 그래핀의 경우 외부에서 전기장을 가하게 되면 전하의 밀도가 변화하므로 페르미 준위의 이동이 관찰된다. 따라서 그래핀에 화학적, 전기적인 방법으로 도핑을 하면 인위적으로 전기장이 인가되어 그래핀의 일함수(4.36 eV)를<sup>24</sup> 조정하는 연구 결과도 보고되고 있다.<sup>25-28</sup> 유기 전자소자의 경우 전하의 원활한 포집을 위해 활성층의 에너지 준위와 전극의 일함수 간의 차이를 줄여서 접촉 저항을 최소화 하는 것이 중요한데, 그래핀의 일함수를 조정하는 방법으로 소자의 성능 향상을 도모한 연구 결과가 최근 들어서 보고되고 있다.<sup>29,30</sup> 그러나 다층 그래핀의 경우, 페르미 준위의 이동과 더불어 밴드갭이 생기게 되며, 이를 이용하여 더 높은 성능의 전계효과 트랜지스터를 구성할 수 있다. 한 예로 전계효과 트랜지스터 소자를 이중 게이트(dual gate) 구조로 제조하여 전기장을 형성시켜 높은 점멸 비를 가지는 소자를 제조하는 연구 결과가 보고되었다.<sup>25</sup>

## 3. 그래핀을 활용한 전계효과 트랜지스터

### 3.1 그래핀 트랜지스터

#### 3.1.1 그래핀의 이동도

그래핀의 가장 대표적인 특징은 상온에서도 높은 전하 이동도를 가지고 있는 것이다(표 1). 기계적 박리법(mechanical exfoliation)에 의하여 분리된 그래핀의 경우  $SiO_2$  절연층을 사용하였을 때 상온에서 ~15,000  $cm^2/Vs$ , 저온(4 K)에서는 ~60,000  $cm^2/Vs$ 의 값을 갖는다는 것이 영국 맨체스터대학교의 Andre Geim 교수에 의해 2004년에 최초로 보고되었고,<sup>1</sup> 그 이후 70,000  $cm^2/Vs$ 의 값을 갖는다는 것이 보고되었다.<sup>31</sup> 그러나 절연층 위에서의 그래핀은 substrate-induced scattering이 생겨서 이동도가 줄어들게 되는데, 이러한 효과를 최소화하기 위하여 그래핀 아래의 절연층을 식각하여 그래핀을 허공에 띄우는 것에 대한 연구가 진행되었고, 이 경우 charged impurity와 주름이 없어지게 되어 200,000  $cm^2/Vs$ 의 이동도를 갖는다는 것이 제시되었다.<sup>32</sup> 표 1에서 정리된 것과 같이 다양한 합성법에 따라서 각기 다른 전하이동도 값이 보고되고 있다. 특히, 화학적으로 산화된 GO를 환원시켜서 제조한 rGO의 경우 그 전하이동도가 ~1  $cm^2/Vs$ 로 낮았는데, 이는 산화 시 생성된 defect들이 환원될 때  $sp^2$  탄소 결합이 100% 복원되지 않는다는 것을 입증해 준다. 이와 같은 전하이동도 이슈와 더불어 그래핀은 독특한 밴드 다이어그램으로 인해서 트랜지스터 소자로서의 근본적인 한계를 가진다. 그래핀의 전자 구조상 전도대(conduction band)와 가전자대(valence band)가 붙어 있기 때문에 전하 중성점인 디랙 포인트(dirac point)에서도 전도성을 띠게 되므로 상온에서 전계효과 트랜지스터로 적용할 경우 10 이하의 점멸비(on/off current ratio)를 가지게 되어 실제적인 응용에 한계가 있다.

#### 3.1.2 그래핀 트랜지스터의 고주파 특성

낮은 점멸비를 지니는 단점에도 불구하고, 그래핀 소자에서 전하는 큰 임계 전류 밀도(critical current density) ( $2 \times 10^8$  A/ $cm^2$ )와<sup>35</sup> 높은 포화 속도(saturation velocity) ( $5.5 \times 10^7$  cm/s)를<sup>36</sup> 가지며 상온에서 마이크로미터 범위의 평균 자유 거리(mean free path)를 보인다. 이러한 특성 덕분에 그래핀 트랜지스터는 우수한 차단주파수( $f_T$ )를 가질 수 있게 되고, radio frequency (RF) 소자로서의 응용 가능성을 보여준다.

미국 IBM의 Avouris는 SiC 위에서 형성된 그래핀으로 제작된 소자(그림 2(a))를 사용하여 두 가지 다른 게이트 전극의 길이에 대하여 주파수에 따른  $|h_{21}|$  ( $|h_{21}| = f_T/f$ ) 값을 측정하여 보고하였다(그림 2(b)). 이 결과에 의하면 그래핀 트랜지스터의 경우 차단주파수  $f_T$ 는 게이트 길이가 240 nm일 때 100 GHz의 높은 주파수를 갖는다는 것을 보고

표 1. 합성법에 따른 그래핀 소자의 특성 비교

Synthesis	Gate Insulator (GI)	Carrier Mobility ( $cm^2/Vs$ )	Ref.
Mechanical exfoliation	Bottom GI : $SiO_2$	~15,000 at 300K ~60,000 at 4K	1
Mechanical exfoliation	Suspended sheet	200,000 at 300K	32
CVD on Nickel	Bottom GI : $SiO_2$	100 ~ 2,000 at 300K	33
CVD on Copper	Top GI : $Al_2O_3$ Bottom GI : $SiO_2$	~4,050 at 300K	4
Decomposition of SiC	Top GI : $SiO_2$	5,400 at 300K	34
Reduced graphene oxide	Bottom GI : $SiO_2$	~1 at low temperature	14

하였고 이는 같은 조건에서의 Si MOSFET (~40 GHz)의  $f_T$ 보다 훨씬 우수한 값을 가지므로 실리콘을 대체할 수 있는 트랜지스터로서의 가능성을 입증하였다.<sup>37</sup>

### 3.1.3 그래핀 트랜지스터의 점멸비 향상

단층의 그래핀은 밴드갭을 가지지 않기 때문에 트랜지스터로 응용시 낮은 점멸비를 보인다. 이를 극복하기 위해서 밴드갭을 열어주어(band-gap opening) 트랜지스터 소자로서의 응용 가능성을 높이기 위해 몇 가지 방법들이 제시되었다.

첫 번째 방법으로서 이중층 그래핀(bilayer graphene)을 사용하는 방법이 있다.<sup>20,25,26</sup> 앞에서 언급된 바와 같이 두 개의 그래핀 층에 수직 방향으로 전기장을 인가할 경우 밴드갭이 커지게 된다. **그림 3(c)**의 경우는 단층 그래핀으로 제작된 이중 게이트 트랜지스터에서 수직 방향으로 다른 전기장을 가했을 경우의 게이트 전압에 따른 저항의 측정 결과이다. 단층 그래핀의 경우, 디락 포인트가 변화될 뿐 전기장의 인가에 따라 밴드갭이 변하지 않기 때문에 일정한 점멸 비를 보여주는 반면, 이중층 그래핀 소자의 경우(**그림 3(d)**) 수직방향으로 더 큰 전기장이 인가될수록 밴드갭이 커지게 되어 점멸비가 커지는 것을 확인할 수 있다.<sup>25</sup> 그리고 이중층 그래핀에서 전기장이 인가되었을 때 밴드갭이 생성되는

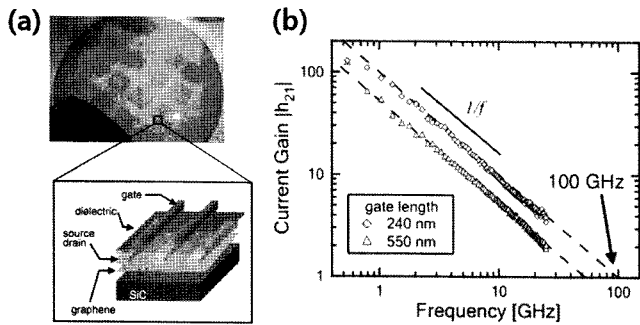
것을 infrared microspectroscopy를 이용하여 직접적으로 측정하는 것에 대한 연구도 보고되었는데, 이 논문에서는 전기장으로 250 meV까지 밴드갭이 생성되는 것을 보고하였다.<sup>26</sup>

두 번째 방법은 그래핀 나노리본을 제작하는 것이다. 이는 단층 그래핀에서 밴드갭을 형성시킬 수 있는 방법으로 측면 양자 가둠(lateral quantum confinement) 효과를 이용하는 것이다. 이는 전자가 충돌 없이 이동할 수 있는 거리보다 그래핀의 폭이 작아지게 될 경우에 발생한다. 그래핀의 경우, 이 거리가 다른 물질에 비해 길기 때문에 측면 양자 가둠 효과가 일어나기 위해서는 폭이 최소 10 nm가 되어야 한다는 논문이 보고되었다.<sup>38</sup> 그래핀 나노리본을 만드는 방법은 E-beam lithography를 이용하여 패터닝하는 방법,<sup>38</sup> 탄소나노튜브를 unzipping시키는 방법,<sup>39,40</sup> 무기물 나노와이어를 템플레이트로 사용하여 제작하는 방법,<sup>41-43</sup> 그리고 화학적인 방법으로 제작하는 방법<sup>2</sup> 등이 있다. 이 중 화학적인 방법에 의하여 제작된 그래핀 나노리본 트랜지스터의 특성을 **그림 4**에 나타내었다. 제작된 그래핀 나노리본 트랜지스터는 리본의 폭이 줄어들수록 점멸비(**그림 4(c)**)는 증가하였고, 이를 통하여 에너지 밴드갭을 계산한 결과 에너지 밴드갭은 그래핀 나노리본의 폭  $W$ 에 반비례한다는 것을 보고하였다(**그림 4(d)**).<sup>2</sup>

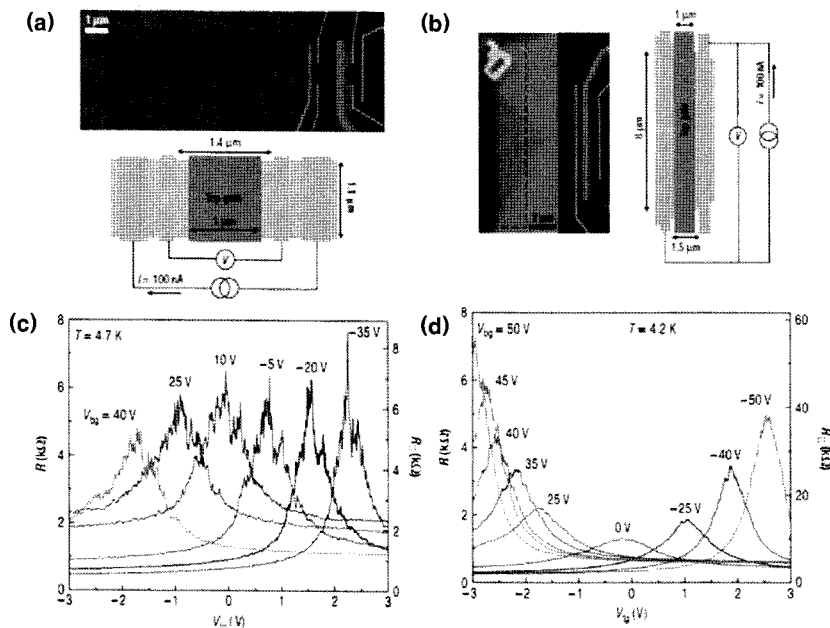
세 번째 방법은 그래핀에 strain을 주는 것이다. 이는 제일원리적 계산(first-principle calculation)에 의해서 12.2%의 strain에서 최고 0.486 eV의 밴드갭을 갖는다고 보고되었고,<sup>44</sup> PET 기판 위에 그래핀을 전사한 뒤 이를 구부려 인장 응력을 주며 실험적인 결과와 이론적인 계산을 통하여 strain에 의해 밴드갭이 생길 수 있다는 것이 제시되었다.<sup>45</sup>

### 3.2 그래핀 전극을 이용한 유기 전계 효과 트랜지스터

그래핀은 밴드갭이 없는 반금속(semimetal) 물질이며 투명하기 때문에 반도체로도 쓰일 수 있지만 ITO를 대체할 수 있는 투명 전극으로서 더욱 더 각광받고 있다.<sup>49,46-48</sup> 특히, 그래핀의 얇은 두께, 우수한 투과도/전도도와 더불어 제어가 가능한 일함수는 유기 전자소자에서 이상적인 전극 특성으로 여겨진다. 그 중 유기박막트랜지스터의 소스/드레인 전극으로 그래핀을 활용한 대표적인 예를 소개한다.



**그림 2.** (a) SiC 위에서 제작된 그래핀 소자의 사진 및 구조. (b) 게이트 전극 길이와 주파수에 따른  $|h_{21}|$  ( $|h_{21}| = f/f_c$ ).<sup>37</sup>



**그림 3.** (a) 단층 및 (b) 복층 전계효과 트랜지스터의 광학 현미경 사진 및 소자의 개략도. (c) 단층 및 (d) 이중층 그래핀 전계효과 트랜지스터의 전기적 특성. 이중층 그래핀 일 경우 전기장이 인가될수록 밴드갭이 생성되어 점멸비가 증가한다.<sup>25</sup>

첫 번째로 rGO를 소스/드레인 전극으로 사용한 연구결과가 가장 먼저 보고되었다. rGO는 전도도가 낮은 단점을 가지고 있으나 용액 공정을 통하여 형성할 수 있기 때문에 저가의 간편한 공정으로 제조할 수 있는 장점을 가지고 있다. 패터닝된 rGO 전극을 제작하는 공정은 물에 분산된 GO(그림 5(a))를 기판에 코팅한 뒤 환원시키는 방법이 가장 일반적이다.<sup>46,47</sup> 이어서 포토리소그래피 방법을 이용하여 rGO를 패터닝하면 전극 패턴을 얻을 수 있으며(그림 5(b)), 이를 이용하여 유기 박막 트랜지스터의 소스/드레인 전극으로 이용할 수 있다는 연구결과가 보고되었다(그림 5(c),(d)).<sup>47</sup>

rGO는  $sp^2$  결합 내에  $sp^3$  결합 및 다른 작용기도 지니고 있는 불완전한 구조이기 때문에 0.05~2 S/cm 사이의 낮은 전도도를 가진다.<sup>48</sup> 따라서 rGO보다 전도도가 우수하며 대면적 공정이 가능한 화학기상증

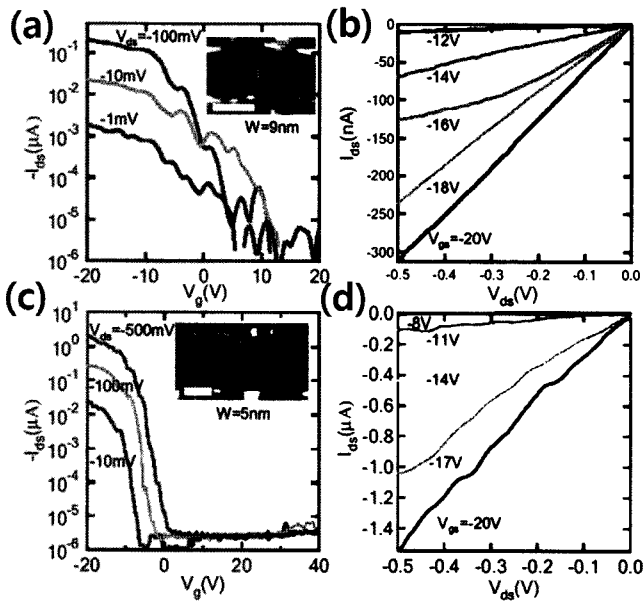


그림 4. 그래핀 나노리본(W=5 nm) 트랜지스터의 (a) 전달 특성 및 (b) 출력 특성. (c) 그래핀 나노리본의 폭에 따른 점멸비의 변화와 (d) 폭에 따른 에너지 밴드갭의 변화. 그래핀의 밴드갭은 그래핀 나노리본의 폭 W에 반비례하게 된다.<sup>2</sup>

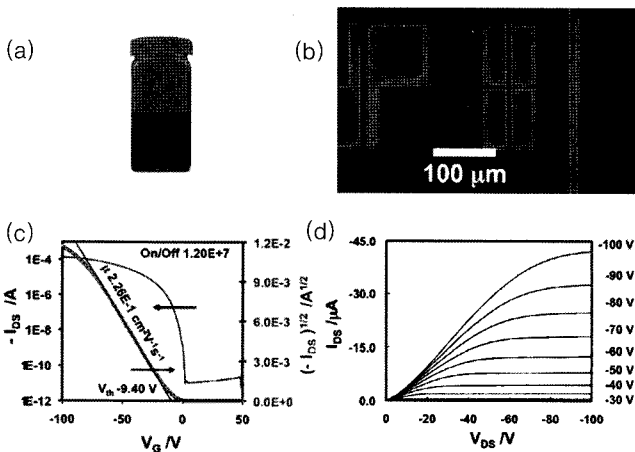


그림 5. (a) 물에 GO가 분산된 사진,<sup>46</sup> (b) 포토리소그래피를 통하여 형성된 rGO 전극 패턴 사진과 rGO 전극을 사용하여 제작된 펜타센 유기 박막 트랜지스터의 (c) 전달 및 (d) 출력특성.<sup>47</sup>

착법(CVD)으로 제조된 그래핀 전극이 각광 받고 있다. 일반적으로 CVD 방법에 의해 구리 위에서 형성된 그래핀은 단층 그래핀이 95% 이상이며 대면적 공정이 가능하며 97.4%의 투과도에서  $\sim 125 \Omega/\square$ 의 낮은 저항을 지니고 보고되었다.<sup>4,9</sup> CVD 공정에 의하여 형성된 그래핀 전극은 기판 위로 전사될 수 있고, 그 후 포토리소그래피 방법을 통하여 유기 박막 트랜지스터의 소스/드레인 전극으로써 그래핀을 패터닝할 수 있다(그림 6(a)). 그리고 펜타센을 증착함으로써 하접촉(bottom-gate) 구조의 유기 박막 트랜지스터를 제작할 수 있고 제작된 소자는  $10^7$ 의 높은 점멸비,  $0.6 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 의 높은 전하이동도, 그리고  $0.008 \text{ M}\Omega\text{cm}$ 의 낮은 접촉 저항을 갖는 등 우수한 전기적 특성을 보인다는 것이 보고되었다(그림 6(b),(c),(d)). 그리고 펜타센-그래핀 간의 접촉 저항이 작기 때문에 작은 채널 길이에서도 Au 소스/드레인 전극에 비해 전하

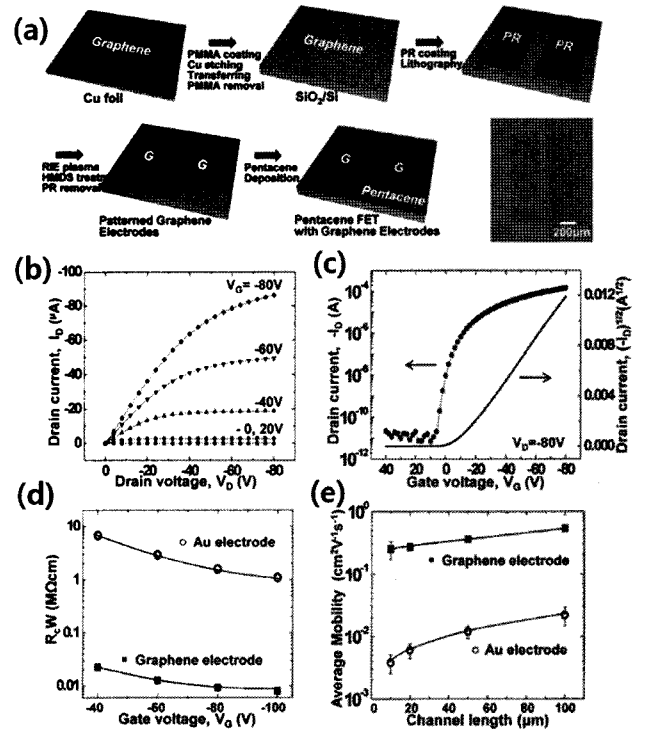


그림 6. (a) CVD 방식으로 성장된 그래핀을 이용한 펜타센 유기 박막 트랜지스터의 제작과 소자의 (b) 출력 및 (c) 전달 특성 그리고 (d) 게이트 전압에 따른 접촉저항( $R_{cW}$ ) 값과 (e) 채널 길이에 따른 전하이동도 값.<sup>49</sup>

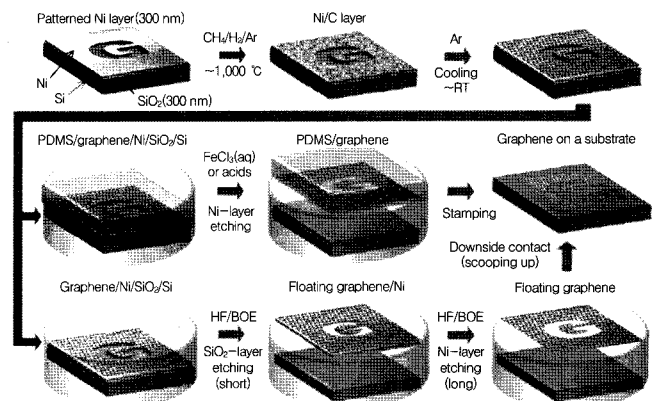


그림 7. CVD 그래핀의 합성, 패터닝, 식각, 전사 과정을 개략적으로 나타낸 그림.<sup>51</sup>

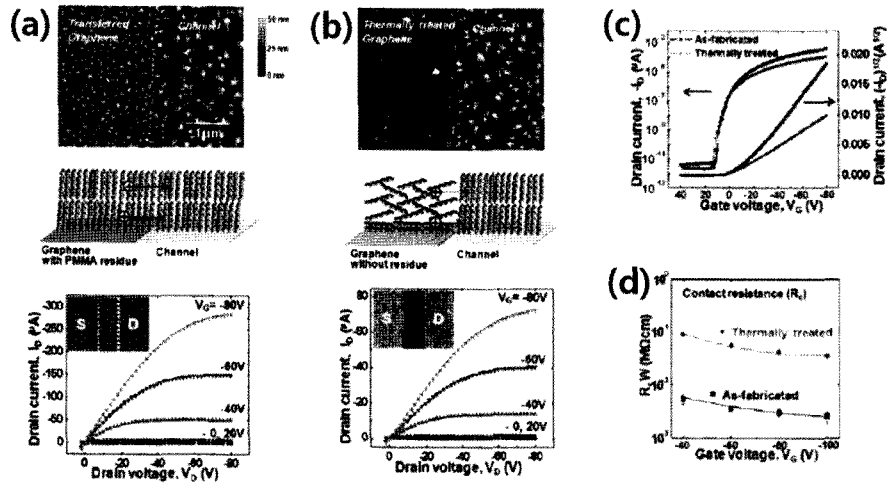


그림 8. (a) PMMA 잔여물이 남아있는 경우와 (b) 열처리를 통해 제거한 경우 펜타센의 모폴로지, 개략도 및 출력 특성, (c) 각각의 경우에 나타나는 전달 특성 및 (d) 접촉 저항.<sup>50</sup>

이동도가 유지되는 특성을 보인다는 것을 알 수 있다(그림 6(e)).<sup>49</sup>

그래핀을 CVD로 성장시켜 다른 기판으로 전사할 경우, 그 지지체로 poly(dimethyl siloxane) (PDMS), poly(methyl methacrylate) (PMMA) 등의 고분자 물질을 사용하여 촉매 층을 제거한 뒤 전사하는 방법을 사용한다(그림 7). 이 경우 전사 후에 소자로 제작하기 위해 고분자 층을 아세톤 등의 용매로 제거하는데, 제거 후 남아있는 고분자의 잔여물 부분으로 인해 그래핀의 일함수가 변화할 수 있으며, 그 위에 성장되는 유기 반도체 물질의 모폴로지 및 결정의 형태 변화를 유도할 수 있다.<sup>50</sup>

펜타센의 경우 증착 시 표면에너지와 표면 거칠기에 따라 결정핵의 형성이 달라지며, 결과적으로 분자의 자기조립 형태가 차이가 나는데,<sup>52</sup> PMMA를 사용하여 그래핀을 전사한 후 펜타센을 증착할 경우 PMMA 잔여물로 인해 그래핀 표면에 수직인 방향으로 펜타센의 자기조립이 일어나게 된다(그림 8). 이 경우 잔여물이 없는 경우에 비해 접촉 저항이 감소할 뿐만 아니라, 전하의 이동도가 3배( $1.2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ) 향상되는 결과가 보고되고 있다.<sup>50</sup>

#### 4. 그래핀을 활용한 유기 태양전지

##### 4.1 그래핀을 광활성층으로 이용한 유기 태양전지

유기물 반도체를 기반으로 하는 유기 태양전지는 빛 흡수를 통해 생성된 전자-정공쌍(exciton)이 전기음성도 차이를 가지는 두 반도체 물질 사이의 계면에서 분리된 후, 이들이 각각의 전극으로 포집되는 메커니즘을 통해 광전류를 생성한다.<sup>53</sup> 이때 상대적으로 낮은 전기 음성도를 가지는 반도체 물질을 전자 주개(donor), 높은 전자 친화도를 가지는 반도체 물질은 전자 받게라 하며, 전자 주개로는 고분자 반도체가, 전자 받게로는 풀러렌 유도체가 주로 사용된다. 최근 가장 높은 효율을 보여주는 유기 태양전지는 전자 주개와 전자 받게의 벌크이종접합 구조를 가지는 소자로서 최대 7% 이상의 효율을 보여주고 있다.<sup>54</sup> 이들 벌크이종접합 태양전지의 효율 향상을 위해서는, 전하가 분리되는 전자 주개/받개의 계면이 넓어야 하며, 효율적인 전하 포집을 위해 각 물질의 전하 이동도가 높아야 한다. 풀러렌은 반도체로서 매우 높은 전기 음성도와 전자 친화도를 지니며, 전하 이동도가 높아 유기 태양전지에서 가장 널리 쓰이는 전자 받게 물질로서 자리잡고 있다. 그러나

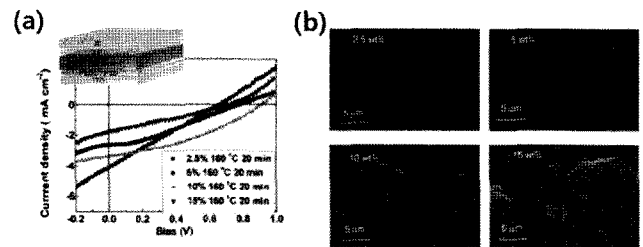


그림 9. (a) 고분자-그래핀 벌크이종접합 구조의 유기 태양전지 소자의 전류-전압 특성과 (b) SEM으로 확인된 모폴로지.<sup>57</sup>

풀러렌은 0차원 소재로서, 전하 이동에 방향성이 없고 전자 주개와의 계면 확보 및 전하가 포집될 수 있는 전하이동경로를 확보하는데 어려움이 따른다. 이를 개선하기 위해 탄소나노튜브와 같이 방향성을 가지는 1차원 재료를 사용하는 연구가 진행되고 있으나, 용해도가 낮으며 키랄성에 따라 반도체/금속이 결정되는 성질을 가지기 때문에 전자 받게로서의 역할을 충분히 수행하지 못하는 것으로 보고되고 있다.<sup>55,56</sup>

그래핀은 평면상에서  $sp^2$  결합으로 이루어진 2차원 탄소 동소체로서, 3차원 상에서  $sp^3$  결합으로 이루어진 풀러렌과 유사한 구조를 가지고 있다. 또한 풀러렌과 탄소나노튜브에 비해 넓은 계면을 확보할 수 있으며, 전하의 이동경로의 확보에도 용이하다는 장점이 있다. 현재까지 그래핀을 전자 받게로 사용한 유기 태양전지는 polythiophene 유도체를 전자 주개로 사용했을 때 약 2%의 효율을 보이는 것으로 보고되고 있으며, 풀러렌을 사용한 경우보다 약 50% 높은 개방전압을 보이는 것으로 보고된다.<sup>58</sup> 그러나 일반적인 유기 태양전지의 두께( $\sim 200 \text{ nm}$ )에 비해 수백배에 해당하는 그래핀 박편의 크기 때문에 전자 주개와의 계면이 충분하지 못하고, 그래핀에서의 전하 이동방향이 박막 두께방향으로 용이하지 않아서 효율이 낮게 나타나는 단점이 있다(그림 9). 한편 일반적인 벌크이종접합구조의 유기태양전지에서와 같이 열처리에 의한 효율의 증가 효과 역시 보고되고 있다.<sup>57</sup>

##### 4.2 그래핀 투명전극을 이용한 유기 태양전지

유기 태양전지는 표면에 수직 방향으로 빛이 흡수되어 두께 방향으로 전류가 포집되는 구조를 가지기 때문에 빛의 투과도가 우수한 전극이 반드시 필요하다. 고효율의 유기태양전지를 위해서는 빛의 투과도 및 전기 전도도가 높을수록 전하의 손실이 적다. 또한 생성되는 기전력은

각 전극으로 포집되는 전하 운반체의 에너지 차이와 같으므로, 전극은 활성층의 반도체 물질과 비슷한 에너지 준위를 가져야 한다.<sup>59</sup> 현재까지 가장 많이 사용하는 투명 전극은 indium tin oxide (ITO)로서, 150 nm 두께에서 약 4,000 S/cm의 전도도와 15  $\Omega/\text{cm}^2$  이하의 면저항, 90% 이상의 투명도를 지니고 있으며 일반적인 전자 주계 고분자의 에너지 준위(highest occupied molecular orbital)와 상응하는 일함수를 가지기 때문에 가장 널리 쓰이고 있다. 그러나 희토류 금속을 사용하는 소재이기 때문에 자원의 고갈에 대한 위험이 있으며, 기계적인 강도가 매우 약하여 휘어지고 늘어나는 등 고부가가치의 전자소자 분야에는 적합하지 않다는 단점을 가지고 있다. 그러나 그래핀 소재는 투명도가 매우 높으며(단층의 경우 97.7%),<sup>16</sup> 기계적인 강도가 강할 뿐만 아니라(25%의 변형률),<sup>60</sup> 매우 높은 전도도를 가지기 때문에 유기 태양전지에 있어서 매우 적합한 소재라 할 수 있다. 최근 이를 바탕으로 하여 그래핀 전극을 이용한 휘어지고 투명한 유기 태양전지의 연구가 활발히 진행되고 있다.

그래핀을 전극으로 도입하는 경우, 박막의 전도도와 투명도는 반비례 관계를 가지기 때문에 그래핀 전극의 최적의 두께(혹은 층 수)를 찾는 것이 중요하다(그림 10(a),(b)). 그래핀 층이 증가할수록 단락전류의 증가가 관찰되며, 4층 이상 증가할 경우 다시 감소하는 것을 확인할 수 있고, 이를 통해서 최적의 층수를 가진 그래핀 전극을 활용함으로써 소자 성능을 극대화할 수 있다는 것이 증명되었다.<sup>61</sup> 한편 그래핀의 표면 젖음성을 향상하고자 표면 개질을 위해 친수성인 고분자를 사용할 경우 적층공정이 유리하게 되고, 이를 통해 약 2.5%의 광전변환효율이 나

타내는 유기 태양전지를 제조한 결과가 보고되었다.<sup>63,64</sup> 또한 그래핀의 일함수를 조절하는 것이 매우 중요한데, 그래핀의 일함수를 조절하기 위해 전기음성도가 큰 작용기를 가지는 자기조립단위막(self-assembled monolayer)을 사용하거나 쌍극자 모멘트를 가지는 단분자, 혹은 고분자 물질을 이용하는 등의 연구가 보고되었다.<sup>63,65</sup> 또한 기존의 유기 태양전지에 비해 30%이상 휘어짐에 대한 저항성이 강한 플렉시블 유기 태양전지를 제조한 연구결과도 보고되고 있다(그림 10(e),(f)).<sup>62,65</sup> 그러나 아직까지 투명도에 비해 낮은 전도도로 인해 기존의 ITO 기반의 소자에 비해 광전변환 효율이 낮게 나타나기 때문에 그래핀 전극의 품질 개선에 대한 집중적인 연구가 필요하다.

## 5. 결론

그래핀은 우수한 전기적/광학적 특성으로 인해 차세대 전자 소자 재료로서 많은 주목을 받고 있다. 단층 그래핀의 경우 기존의 실리콘에 비해 월등히 높은 전하 이동도를 가지고 있으며, 동시에 기존의 투명전극 재료보다 높은 투과도를 가지고 있기 때문에 차세대 유기 전자소자의 재료로서 응용 가능성이 매우 높다. 뿐만 아니라, 다층 그래핀의 층수를 제어하거나 전기장을 가해주는 등의 방법으로 전하이동도와 일함수, 밴드갭 등을 제어할 수 있기 때문에, 이를 활용하면 유기전자소자의 성능 향상에 매우 획기적인 기여를 할 수 있을 것이라 기대된다. 이를 위해서는 그래핀의 특성 제어에 따른 유기 전자소자의 성능 변화에 대한 체계적인 연구가 필요하다. 나아가 그래핀의 질을 높일 수 있는 기술과 패턴을 정밀하게 제조할 수 있는 기술의 개발을 통해 고성능의 소자를 구현하고 직접화를 가능하게 하게 하면, 실리콘을 이어갈 차세대 소자로서의 응용 가능성을 더욱 확대시킬 수 있을 것이라 기대된다.

## 참고문헌

1. K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov, *Science*, **306**, 666 (2004).
2. X. L. Li, X. R. Wang, L. Zhang, S. W. Lee, and H. J. Dai, *Science*, **319**, 1229 (2008).
3. D. Li, M. B. Muller, S. Gilje, R. B. Kaner, and G. G. Wallace, *Nat. Nanotechnol.*, **3**, 101 (2008).
4. X. S. Li, W. W. Cai, J. H. An, S. Kim, J. Nah, D. X. Yang, R. Piner, A. Velamakanni, I. Jung, E. Tutuc, S. K. Banerjee, L. Colombo, and R. S. Ruoff, *Science*, **324**, 1312 (2009).
5. K. V. Emtsev, A. Bostwick, K. Horn, J. Jobst, G. L. Kellogg, L. Ley, J. L. McChesney, T. Ohta, S. A. Reshanov, J. Rohrl, E. Rotenberg, A. K. Schmid, D. Waldmann, H. B. Weber, and T. Seyller, *Nat. Mater.*, **8**, 203 (2009).
6. Y. Hernandez, V. Nicolosi, M. Lotya, F. M. Blighe, Z. Y. Sun, S. De, I. T. McGovern, B. Holland, M. Byrne, Y. K. Gun'ko, J. J. Boland, P. Niraj, G. Duesberg, S. Krishnamurthy, R. Goodhue, J. Hutchison, V. Scardaci, A. C. Ferrari, and J. N. Coleman, *Nat. Nanotechnol.*, **3**, 563 (2008).
7. W. A. de Heer, C. Berger, X. S. Wu, P. N. First, E. H. Conrad, X. B. Li, T. B. Li, M. Sprinkle, J. Hass, M. L. Sadowski, M.

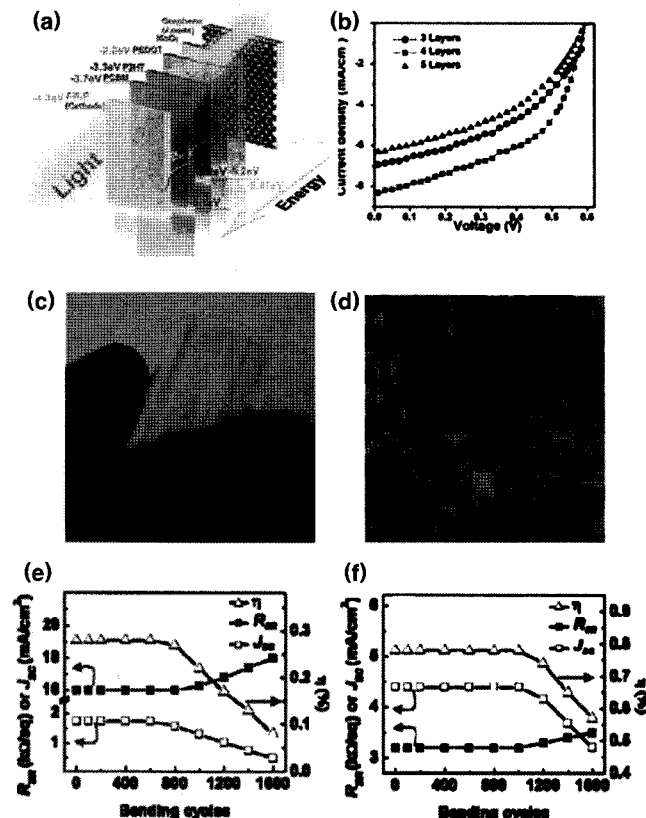


그림 10. (a) 그래핀 전극을 사용하는 태양전지 소자의 모식도. (b) 다층 그래핀의 층 개수에 따른 광전효율 변화.<sup>61</sup> (c) 유연기판(PET)에 제작된 그래핀 전극 사진 및 (d) AFM 모폴로지. (e),(f) 휘어진 횟수에 따른 개방전압, 단락전류, 충진율, 광전 효율의 변화.<sup>62</sup>

- Potemski, and G. Martinez, *Solid State Commun.*, **143**, 92 (2007).
8. X. S. Li, W. W. Cai, L. Colombo, and R. S. Ruoff, *Nano Lett.*, **9**, 4268 (2009).
  9. S. Bae, H. Kim, Y. Lee, X. F. Xu, J. S. Park, Y. Zheng, J. Balakrishnan, T. Lei, H. R. Kim, Y. I. Song, Y. J. Kim, K. S. Kim, B. Ozyilmaz, J. H. Ahn, B. H. Hong, and S. Iijima, *Nat. Nanotechnol.*, **5**, 574 (2010).
  10. G. Eda and M. Chhowalla, *Adv. Mater.*, **22**, 2392 (2010).
  11. S. Stankovich, D. A. Dikin, G. H. B. Dommett, K. M. Kohlhaas, E. J. Zimney, E. A. Stach, R. D. Piner, S. T. Nguyen, and R. S. Ruoff, *Nature*, **442**, 282 (2006).
  12. S. Stankovich, D. A. Dikin, R. D. Piner, K. A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S. T. Nguyen, and R. S. Ruoff, *Carbon*, **45**, 1558 (2007).
  13. S. Park and R. S. Ruoff, *Nat. Nanotechnol.*, **4**, 217 (2009).
  14. G. Eda, G. Fanchini, and M. Chhowalla, *Nat. Nanotechnol.*, **3**, 270 (2008).
  15. J. H. Chen, C. Jang, S. D. Xiao, M. Ishigami, and M. S. Fuhrer, *Nat. Nanotechnol.*, **3**, 206 (2008).
  16. R. R. Nair, P. Blake, A. N. Grigorenko, K. S. Novoselov, T. J. Booth, T. Stauber, N. M. R. Peres, and A. K. Geim, *Science*, **320**, 1308 (2008).
  17. C. Mattevi, G. Eda, S. Agnoli, S. Miller, K. A. Mkhoyan, O. Celik, D. Mostrogiovanni, G. Granozzi, E. Garfunkel, and M. Chhowalla, *Adv. Funct. Mater.*, **19**, 2577 (2009).
  18. L. M. Malard, M. A. Pimenta, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, *Phys. Rep.*, **473**, 51 (2009).
  19. F. Bonaccorso, Z. Sun, T. Hasan, and A. C. Ferrari, *Nat. Photonics*, **4**, 611 (2010).
  20. T. Ohta, A. Bostwick, T. Seyller, K. Horn, and E. Rotenberg, *Science*, **313**, 951 (2006).
  21. Y. B. Zhang, Y. W. Tan, H. L. Stormer, and P. Kim, *Nature*, **438**, 201 (2005).
  22. A. H. C. Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, and A. K. Geim, *Rev. Mod. Phys.*, **81**, 109 (2009).
  23. D. C. Wei and Y. Q. Liu, *Adv. Mater.*, **22**, 3225 (2010).
  24. Y. J. Yu, Y. Zhao, S. Ryu, L. E. Brus, K. S. Kim, and P. Kim, *Nano Lett.*, **9**, 3430 (2009).
  25. J. B. Oostinga, H. B. Heersche, X. L. Liu, A. F. Morpurgo, and L. M. K. Vandersypen, *Nat. Mater.*, **7**, 151 (2008).
  26. Y. B. Zhang, T. T. Tang, C. Girit, Z. Hao, M. C. Martin, A. Zettl, M. F. Crommie, Y. R. Shen, and F. Wang, *Nature*, **459**, 820 (2009).
  27. A. Das, S. Pisana, B. Chakraborty, S. Piscanec, S. K. Saha, U. V. Waghmare, K. S. Novoselov, H. R. Krishnamurthy, A. K. Geim, A. C. Ferrari, and A. K. Sood, *Nat. Nanotechnol.*, **3**, 210 (2008).
  28. B. Lee, Y. Chen, F. Duerr, D. Mastrogiiovanni, E. Garfunkel, E. Y. Andrei, and V. Podzorov, *Nano Lett.*, **10**, 2427 (2010).
  29. A. Kasry, M. A. Kuroda, G. J. Martyna, G. S. Tulevski, and A. A. Bol, *ACS Nano*, **4**, 3839 (2010).
  30. W. Liu, B. L. Jackson, J. Zhu, C. Q. Miao, C. H. Chung, Y. J. Park, K. Sun, J. Woo, and Y. H. Xie, *ACS Nano*, **4**, 3927 (2010).
  31. F. Chen, J. L. Xia, D. K. Ferry, and N. J. Tao, *Nano Lett.*, **9**, 2571 (2009).
  32. S. V. Morozov, K. S. Novoselov, M. I. Katsnelson, F. Schedin, D. C. Elias, J. A. Jaszczak, and A. K. Geim, *Phys. Rev. Lett.*, **100**, 016602 (2008).
  33. A. Reina, X. T. Jia, J. Ho, D. Nezich, H. B. Son, V. Bulovic, M. S. Dresselhaus, and J. Kong, *Nano Lett.*, **9**, 30 (2009).
  34. Y. Q. Wu, P. D. Ye, M. A. Capano, Y. Xuan, Y. Sui, M. Qi, J. A. Cooper, T. Shen, D. Pandey, G. Prakash, and R. Reifengerger, *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 092102 (2008).
  35. R. Murali, Y. X. Yang, K. Brenner, T. Beck, and J. D. Meindl, *Appl. Phys. Lett.*, **94**, 243114 (2009).
  36. I. Meric, M. Y. Han, A. F. Young, B. Ozyilmaz, P. Kim, and K. L. Shepard, *Nat. Nanotechnol.*, **3**, 654 (2008).
  37. Y. M. Lin, C. Dimitrakopoulos, K. A. Jenkins, D. B. Farmer, H. Y. Chiu, A. Grill, and P. Avouris, *Science*, **327**, 662 (2010).
  38. M. Y. Han, B. Ozyilmaz, Y. B. Zhang, and P. Kim, *Phys. Rev. Lett.*, **98**, 206805 (2007).
  39. L. Y. Jiao, X. R. Wang, G. Diankov, H. L. Wang, and H. J. Dai, *Nat. Nanotechnol.*, **5**, 321 (2010).
  40. L. Y. Jiao, L. Zhang, X. R. Wang, G. Diankov, and H. J. Dai, *Nature*, **458**, 877 (2009).
  41. X. R. Wang, Y. J. Ouyang, X. L. Li, H. L. Wang, J. Guo, and H. J. Dai, *Phys. Rev. Lett.*, **100**, 206803 (2008).
  42. L. Liao, J. W. Bai, Y. C. Lin, Y. Q. Qu, Y. Huang, and X. F. Duan, *Adv. Mater.*, **22**, 1941 (2010).
  43. J. W. Bai, X. F. Duan, and Y. Huang, *Nano Lett.*, **9**, 2083 (2009).
  44. G. Gui, J. Li, and J. X. Zhong, *Phys. Rev. B*, **78**, 075435 (2008).
  45. Z. H. Ni, T. Yu, Y. H. Lu, Y. Y. Wang, Y. P. Feng, and Z. X. Shen, *ACS Nano*, **2**, 2301 (2008).
  46. S. P. Pang, H. N. Tsao, X. L. Feng, and K. Mullen, *Adv. Mater.*, **21**, 3488 (2009).
  47. H. A. Becerril, R. M. Stoltenberg, M. L. Tang, M. E. Roberts, Z. F. Liu, Y. S. Chen, D. H. Kim, B. L. Lee, S. Lee, and Z. A. Bao, *ACS Nano*, **4**, 6343 (2010).
  48. C. Gomez-Navarro, R. T. Weitz, A. M. Bittner, M. Scolari, A. Mews, M. Burghard, and K. Kern, *Nano Lett.*, **7**, 3499 (2007).
  49. W. H. Lee, J. Park, S. H. Sim, S. B. Jo, K. S. Kim, B. H. Hong, and K. Cho, *Adv. Mater.*, DOI:10.1002/adma.201004099 (2011).
  50. W. H. Lee, J. Park, S. H. Sim, S. Lim, K. S. Kim, B. H. Hong, and K. Cho, *J. Am. Chem. Soc.*, DOI:10.1021/ja1097463 (2011).
  51. K. S. Kim, Y. Zhao, H. Jang, S. Y. Lee, J. M. Kim, K. S. Kim, J. H. Ahn, P. Kim, J. Y. Choi, and B. H. Hong, *Nature*, **457**, 706 (2009).
  52. H. S. Lee, D. H. Kim, J. H. Cho, M. Hwang, Y. Jang, and K. Cho, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 10556 (2008).
  53. G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, and A. J. Heeger, *Science*, **270**, 1789 (1995).
  54. Y. Y. Liang, Z. Xu, J. B. Xia, S. T. Tsai, Y. Wu, G. Li, C. Ray, and L. P. Yu, *Adv. Mater.*, **22**, E135 (2010).
  55. H. Ago, K. Petritsch, M. S. P. Shaffer, A. H. Windle, and R. H. Friend, *Adv. Mater.*, **11**, 1281 (1999).
  56. J. X. Geng and T. Y. Zeng, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 16827 (2006).
  57. Z. F. Liu, Q. Liu, Y. Huang, Y. F. Ma, S. G. Yin, X. Y. Zhang, W. Sun, and Y. S. Chen, *Adv. Mater.*, **20**, 3924 (2008).
  58. Q. Liu, Z. F. Liu, X. Y. Zhong, L. Y. Yang, N. Zhang, G. L. Pan, S. G. Yin, Y. Chen, and J. Wei, *Adv. Funct. Mater.*, **19**, 894 (2009).
  59. H. L. Yip, S. K. Hau, N. S. Baek, H. Ma, and A. K. Y. Jen, *Adv. Mater.*, **20**, 2376 (2008).
  60. C. Lee, X. D. Wei, J. W. Kysar, and J. Hone, *Science*, **321**, 385 (2008).
  61. Y. Wang, S. W. Tang, X. F. Xu, B. Ozyilmaz, and K. P. Loh, *Adv. Mater.*, DOI:10.1002/adma.201003673 (2011).
  62. Z. Y. Yin, S. Y. Sun, T. Salim, S. X. Wu, X. A. Huang, Q. Y. He, Y. M. Lam, and H. Zhang, *ACS Nano*, **4**, 5263 (2010).
  63. G. Jo, S. I. Na, S. H. Oh, S. Lee, T. S. Kim, G. Wang, M. Choe, W. Park, J. Yoon, D. Y. Kim, Y. H. Kahng, and T. Lee, *Appl. Phys. Lett.*, **97**, 213301 (2010).
  64. M. Choe, B. H. Lee, G. Jo, J. Park, W. Park, S. Lee, W. K. Hong, M. J. Seong, Y. H. Kahng, K. Lee, and T. Lee, *Org. Electron.*, **11**, 1864 (2010).
  65. L. G. De Arco, Y. Zhang, C. W. Schlenker, K. Ryu, M. E. Thompson, and C. W. Zhou, *ACS Nano*, **4**, 2865 (2010).