

# 입학적 박리 그래핀 박막 투명전도성 필름 및 응용

정승열 선임연구원, 한중탁 선임연구원, 정희진 선임연구원, 이건웅 센터장 (한국전기연구원 혁신소재연구센터 그래핀 WCL 나노카본소재연구그룹)

## 1. 서론

그래핀(Graphene)이란 탄소원자가 벌집모양의 육각형의 결자를 가진 탄소의 2차원적인 동소체를 의미한다. 2004년 영국 Geim과 Novoselov 연구진에 의해 접착테이프를 이용한 흑연으로부터의 그래핀 박리기술이 소개되고 이러한 그래핀의 독특한 물성과 우수한 전기적, 물리적 특성이 소개되면서 그래핀에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다 [1]. 그래핀은 이상적인 구조에서 단결정 실리콘의 100배에 이르는 높은 전하 이동도와 구리의 100배에 이르는 전류밀도 특성을 가지며, 열전도도 및 내화학성이 뛰어나고 다양한 화학적 기능화가 가능할 뿐만 아니라 뛰어난 유연성과 신축성을 소유하고 있다.

그래핀을 제조하는 방법에는 흑연결정으로부터 그래핀 한 층을 분리하는 방법과 고온에서 탄소를 잘 흡착하는 전이금속을 촉매층으로 이용하여 그래핀을 합성하는 화학기상증착법 및 고온에서 결정에 흡착되어 있거나 포함되어 있던 탄소가 표면의 결을 따라 성장하는 에피성장법이 연구되고 있다. 최근 화학기상증착법을 이용해 구리기판에 대면적 그래핀을 형성시키고 이를 플라스틱 기판에 전이하여 대면적 투명전극을 형성시키고 이를 터치패널에 적용한 연구가 보고된 바 있다. 본 총설에서는 흑연결정을 산화시켜 그래핀을 분리하여 제조되는 화학적 박리 그래핀에 대해 논의하고자 한

다. 흑연을 산화시켜 용액상에서 분리한 후 환원시키는 화학적 박리법은 대량생산의 가능성과 화학적 개질이 용이하여 다른 소재와의 하이브리드가 가능하다는 장점을 지니고 있어 많은 화학자들에 의해 연구가 진행되고 있다. 흑연을 산화시키고 이온성 물질을 층간에 삽입시켜 층간거리를 넓혀 산화 흑연을 제조하는 기술은 이미 1974년부터 관심을 가져왔으며 이는 주로 이차전지나 슈퍼커패시터의 전극활물질로 연구가 진행되어 왔다 [2,3]. 2006년 Ruoff 그룹에서 산화흑연을 기본 재료로 그래핀을 대량 생산할 수 있다고 제안하면서 [4,6], 폭발적인 연구가 진행되었으며 산화 흑연으로부터 분리된 낱장의 산화 그래핀에 대한 관심은 그래핀의 우수한 특성이 실험적으로 밝혀지면서 최근 몇 년 사이에 집중되어왔다. 화학적 박리기술은 흑연의 효과적 산화에 의한 층간거리를 조절하고 그래핀 표면에 결함을 최소화하여 박리하고 이를 효과적으로 최대한  $sp^2$  탄소구조로 회복시키는 기술이 필요하다. 이러한 화학적으로 개질된 그래핀은 산화과정에서 생성되는 다양한 관능기와 이에 추가로 도입되는 맞춤형 개질에 따라 투명전극 뿐만 아니라, 고분자 복합재, 에너지 저장소재, 각종 센서, Paper-like 소재, 전계효과트랜지스터, 생의학 분야 등의 응용이 가능하다.

따라서 본 총설에서는 흑연으로부터 화학적으로 박리하여 제조되는 그래핀의 일련의 제조과정을 소개하고 응용 분야 중 특히, 투명전도성 필름을 활용한 기술에 대해 소개하고자 한다.

## 2. 본 론

### 2.1 박리그래핀 제조기술

그래핀은  $sp^2$  혼성화 탄소원자로 이루어져있는 벌집모양의 이차원 층으로 구성되어 있으며, 흑연은 그래핀 층들이 Z축으로 0.34 nm 간격만큼 이루어져 있는 구조이다. 이와 같이 그래핀은 강한 반데르발스 힘으로 층간결합을 이루고 있기 때문에, 흑연에서 그래핀을 박리시키는데 있어서 기계적 힘 또는 화학적 이온의 층간 삽입이 필수적이다. 일반적으로 흑연을 이용한 Top-down 방식의 그래핀 제조 방법은 기계적 박리 (Mechanical exfoliation), 비산화 박리 (Nonoxidative exfoliation)[7] 그리고 화학적 박리 (Chemical exfoliation)의 세 가지로 분류될 수 있다. 본 총설에서는 화학적 박리법에 대해 집중 논의하고자 한다.

그래핀의 화학적 박리는 산화흑연 제조를 통한 그래핀 층간 산소관능기의 삽입 후 간단한 초음파 분쇄를 통하여 이루어진다. 이때, 흑연의 산화를 통한 그래핀의 층간간격이 증가하게 되며 층간  $\pi\pi$  상호작용 및 반데르발스 힘을 감소시켜서 박리를 유도하게 된다. 이와 같은 산화흑연 처리방법은 150년 전 Brodie에 의해서 최초로 발견되었으며 농질산 (Fuming nitric acid)과 염소산칼륨 (Potassium chlorate)을 이용하였다 [8]. 또한, 흑연의 산처리를 위해서 Staudenmaier와 Hamdi는 황산과 질산의 혼합물을 이용하여 산화흑연을 제조하였다 [9,10]. 이후 산처리 시 수반되는 유해한 물질 및 효율적인 산처리를 위해서 Hummers와 Offeman은 농황산 (Fuming sulfuric acid)에 질산나트륨(Sodium nitrate)과 염소산칼륨을 섞은 혼합물을 이용하여 흑연을 산화시키는 방법을 개발하였으며 [11], 현재 대부분의 습식공정을 이용한 그래핀 제조 및 특성관련 연구를 진행하고 있는 그룹들은 Hummers 방법을 변형시켜 산화흑연을 제조하는 방법을 사용하고 있다.

일반적으로 산화흑연은 물에서 분산이 용이하며 극성용매에서 음전하 띤 박막 플레이트 (수십~수백 층으로 이루어진 산화그래핀)로 존재하게 된다. 분

산된 산화흑연 박막플레이트를 산화그래핀으로 형성시키기 위해서 박리과정이 필요하다. 주로 사용되고 있는 박리법은 초음파 분쇄법 (Ultrasonic agitation)[12]이며 Rapid heating [13]을 통하여 팽창된 산화흑연의 층을 분리하는 방법도 사용되고 있다. 그림 1은 산화흑연 제조 후 산화 그래핀 분산을 유도하는 방법 및 환원을 통한 환원된 그래핀 산화물 (Reduced graphene oxide : rGO) 형성을 나타내는 과정을 보여준다. 산화흑연은 갈색의 점성 슬러리 형태로 제조되며 산화흑연, 박리된 박막산화플레이트, 산화되지 않은 흑연 조각 및 산화제의 잔유물들로 형성되어있다. 산화흑연은 원심분리를 통하여 정제과정을 거치게 되며, 이때 가라앉은 불순물들을 제거하고 부유물인 산화흑연을 선택적으로 걸러낸

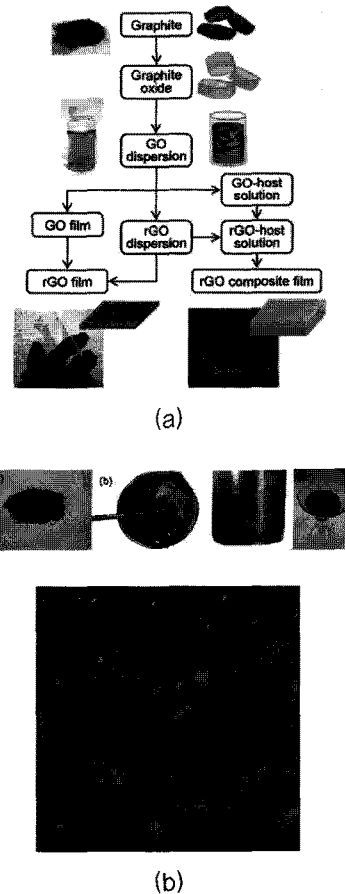


그림 1. GO/rGO 형성 및 박막제조방법 [15,16].



다. 정제된 산화흑연은 초음파분쇄를 통하여 염기성 수용액이나 유기용매에 분산되며, 이때 산화그래핀 형태로 박리되게 된다. 보다 균일한 단일층 및 면적을 갖는 산화그래핀은 초음파 분쇄 후 밀도구배형원심분리과정을 통하여 얻어지게 된다. 최근 산화흑연 박리 시 호모게나이저 (Homogenizer)를 이용하여 전단응력을 인가시켜 산화그래핀을 분리해내는 방법이 보고되었다. 이는 이차원 구조를 갖는 그래핀을 효과적으로 분리해내는 방법이며, 초음파 분쇄 시 형성되는 결합을 최소화 시킬 수 있는 방법이다 (그림 2)[14]. 이와 같이 산화그래핀은 습식공정에 적용하는데 있어서 매우 유용한 방법이지만 산처리 및 초음파분쇄 시 수반되는 그래핀 Basal plane의 산소 관능기 및 결합형성은 물리적, 전기적 특성을 저하시키게 하는 요인이다. 따라서 산화그래핀의 환원은 필수적이며 일반적으로 Hydrazine monohydrate ( $N_2H_4$ )와 같은 환원제 및 수소를 이용한 고온 열처리 과정을 거치게 된다 (그림 1). 그러나 효과적인 rGO 형성은 흑연의 산화 및 산화그래핀의 분산과정 중 형성되는 결합을 최소화 시키는 방법이다.

**\* 산화그래핀 환원법**

그래핀의 제조에 있어 기계적 박리법이 아닌 산화법을 이용하는 경우 산화그래핀의 단층면에는 에폭시기와 히드록시기 가 주로 존재하고 [17], 그래핀 가장자리에는 카르복실기 (Carboxyls), 락톤기 (Lactones), 페놀기 (Phenols), 락톨기 (Lactols),

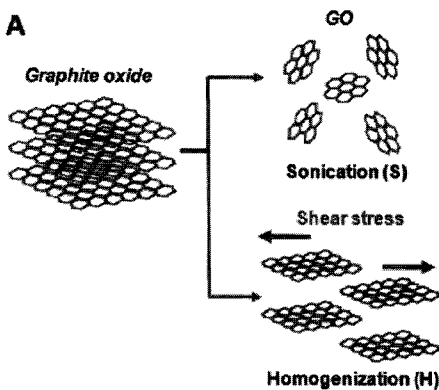


그림 2. 전단응력을 이용한 산화그래핀 박리법 [14].

파이론기 (Pyrones), 키톤기 (Ketones) 등이 존재하게 된다 [18,19]. 그러나 산화그래핀의 화학적 조성은 정량적 (Stoichiometric)이지 않고 매우 흡습성이 강하므로 제조방법에 따라 그 조성이 변화할 수 있다. 산화그래핀 자체를 용도에 따라 그대로 사용할 수도 있지만, 그래핀 본래의 전기적, 물리적 특성을 활용하기 위해서는 산화그래핀을 물리화학적 방법을 통해 환원시켜야 한다. 화학적 환원법에 사용되어지는 시약은 하이드라진계가 주로 사용되어지고 있다 [20,21].

하이드라진이나 나트륨 하이드라이드를 환원제로 사용하는 경우 그래핀 표면의 에폭시기나 히드록시기는 효과적으로 제거하지만 가장자리에 위치한 카보닐기나 카르복실기는 제거하지 못하는 것으로 알려져 있다. 이러한 잔류 관능기는 황산처리나 고온 열처리를 통해 제거가 가능하다. 열적 환원은 불활성 가스나 환원 가스 환경에서 200도 이상의 온도에서 이루어진다. 산화 그래핀에서 산소의 탈착은 200도 이상의 높은 온도에서는 빠르게 일어나고 200도 이하의 온도에서는 점진적으로 일어난다. 하이드라진계 환원제의 대체 재료로는 하이드로퀴논 (Hydroquinone) [22], 나트륨 보로하이드라이드 (Sodium borohydride) [23,24]가 연구되었다. 그러나 이러한 대체재 또한 하이드라진계 물질과 마찬가지로 유해성 문제가 발생할 수 있어 친환경적 환원법이 연구되고 있다. 친환경 환원제로는 아스코빅산 (Ascorbic acid) [25-28] 글루코스 (Glucose) [29] 등의 환원제가 보고되고 있다. 그 밖에 염기성 수용액[30], 증류수 [31]이나 디메틸포름아미드 (DMF), 디메틸아세트아미드, n-메틸피롤리딘은 (NMP) 등의 유기용매에서 일반 가열을 통해 탈산화반응을 유도하거나 마이크로파 (Microwave) [32]를 이용해 5-15분 정도의 짧은 시간에 환원을 시키는 방법이 연구되고 있다. 이처럼 산화 그래핀의 환원은 염기용액이나 초임계 수용액, 심지어 용매 내에서도 이루어질 수 있어 산화 그래핀의 화학적 구조분석 시 유의하여야 한다. 또한 수소플라즈마 처리에 의해 효과적으로 환원시킬 수 있으며 [33], 그 밖에 전기화학적 환원법 [34-36], 광촉매 환원법 [37], Flash conversion 법 [38] 등이 있다.

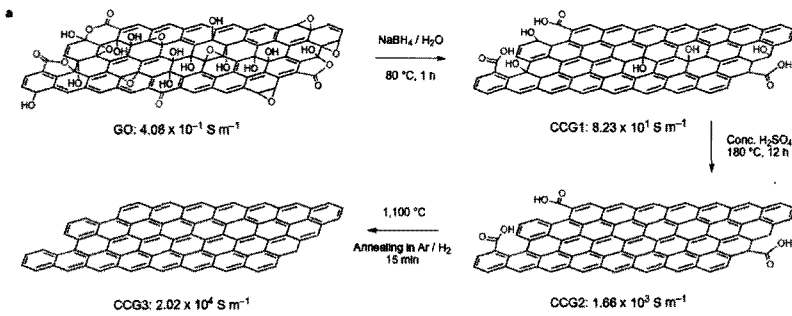


그림 3. 산화그래핀의 환원과정 [20,21].

### 2.2 박리그래핀 분산 및 박막 제조기술

기계적 박리나 화학증기증착 (Chemical vapor deposition)법에 의해 제조된 그래핀은 원하는 기판으로 직접 전이시켜 원하는 기질에 그래핀 층을 형성시키지만 대면적의 다양한 기질의 적용에 어려움이 있다. 이에 반해 산화환원으로부터 박리된 그래핀의 경우 비교적 저비용으로 대량의 그래핀을 합성할 수 있다는 장점을 지니고 있다. 이러한 그래핀을 원하는 기질에 용액공정을 통해 도포하기 위해서는 분산성이 확보된 코팅액이 필요하게 된다. 산화그래핀은 염기성 수용액에 의해 카르복실기를 중화시키거나 디메틸포름아미드 (Dimethylformamide), n-메틸피롤리디논 (n-methylpyrrolidinone)과 같이 용해도 지수 매칭을 통해 분산이 용이하다. 그러나 앞서 서술한 환원법을 통해 그래핀 표면과 가장자리의 산소유도체를 제거할 경우  $sp^2$  카본으로 주로 이루어져 유기용매에는 피롤리디논계나 포름아미드계 유기용매에 소량 분산이 이루어진다. 산화그래핀을 기재에 도포하고 후처리공정으로 환원할 경우 분산성 문제는 해결할 수 있지만 적층된 산화그래핀을 화학적으로 환원시킬 경우 다수의 산화물이 존재할 수 있다. 따라서 환원 그래핀을 안정적으로 분산하여 기재에 적용하는 방법이 효과적이다. 이러한 노력으로 환원과정 중에  $sp^2$  카본으로 이루어진 탄소나노소재를 분산시킬 수 있는 분산제를 도입하거나 관능기를 도입하여 분산성 문제를 해결하고자 하는 노력이 이루어지고 있다. 그러나 박막 형성 이후 분산제를 완벽히 제거할 수 없어 환원 그래핀 본래의 특성을 회복하기 힘들다. 전도성 고분자를 분산제로 사

용하는 경우는 전도성 고분자의 전도특성과 함께 그래핀의 전도성을 향상시키는 방법으로 제안되기도 한다.

산화그래핀을 이용해 박막을 형성하는 경우 용액캐스팅 (Drop-casting), 디핑 (Dipping), 스프레이 코팅 (Spray coating), 스핀코팅 (Spin-coating), 전

기영동 (Electrophoresis), 랭뮤어블라젯 (Langmuir-Blodgett), 필터링을 통한 전이법 등이 사용되고 있다 (그림 4). 투명하면서도 높은 전기전도도를 갖는 그래핀은 광전소자에 필수적인 투명전도성 필름 소재로 각광받고 있으며 소재자체의 유연성 및 뛰어난 기계적 강도로 인해 차세대 유연 광전소자로서의 활용도 가능한 장점을 가지고 있다. 또한 rGO를 이용한 용액공정 및 연속공정이 가능하여 경제적으로도 유용한 장점이 있다. 이상적인 그래핀 시트의 면저항은 가시광선 영역에서 98%의 투과도에 대략  $6 k\Omega / sq$ 이고 [39] 도핑에 의해 상업적 응용이 가능한 수준으로의 도달이 가능하다 [40]. 투명전도성 소재로서 rGO를 이용한 첫 번째 시도는 rGO와 Silica를 혼합한 Ruoff 교수팀에 의해서였다 [41]. 형성된 필름의 전기전도도는 상대적으로 낮은  $<1 S/cm$ 이었는데 이는 rGO/silica 복합체에서의 rGO의 Percolation 함량이 현저히 낮기 때문으로 판단되고 있다. 그 후에 Wang은 rGO 분산용액을 이용하여 Dip coating법으로 박막을 형성하고 고온 열처리를 통해 투명전도성 필름을 형성하였다 [42]. 형성된 필름의 두께는 대략 10 nm이고 550 S/cm의 높은 전기전도도를 나타내었다. 이는 Ar/ $H_2$  가스분위기에서의 고온열처리 과정을 통해 산화그래핀에 형성되었던 산소 관능기를 환원시키고 Vacancy 등의 결함을 재결정화시켰기 때문으로 판단되고 있다. 결국 rGO를 이용해 투명전도성 필름을 형성하기 위해서는 산화그래핀의 제조 및 환원방법에 따라 rGO의 결정성에 영향을 미치고 이에 따라 형성된 필름의 전기전도도가 결정되어짐을 알 수 있다. 그림 5는 다양한

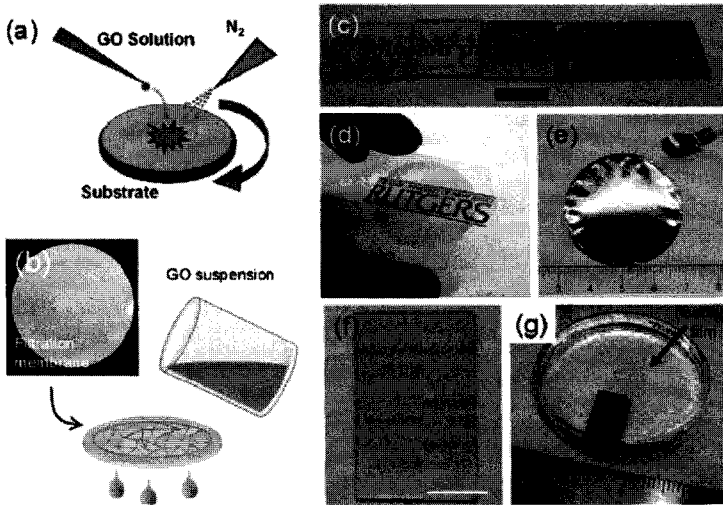


그림 4. (a) 스핀코팅에 의한 그래핀 박막 제조방법, (b) 진공여과법에 의한 박막 제조방법, (c) 유리에 도포된 산화그래핀과 두께에 따른 rGO 이미지, (d) 진공여과법에 의해 제조된 그래핀 박막, (e) 진공여과법에 의해 제조된 10마이크로 두께의 필름, (f) LB법에 의해 제조된 박막, (g) 물표면에 형성된 rGO 박막.

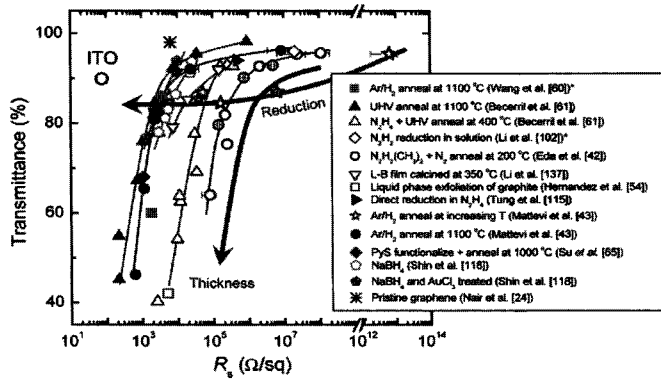


그림 5. 다양한 조건에 따라 형성된 rGO 박막의 550 nm 가시광선에서 투과도에 따라 측정된 면저항 그래프 [15].

산화, 박리, 분산, 증착, 환원 과정을 통해 제작된 rGO 필름의 투과도와 면저항의 관계를 나타내는 그래프이다.

rGO의 다양한 환원과정을 통해 형성된 필름의 면저항이 그렇지 않은 필름에 비해 현저히 감소함을 알 수 있고 이 현상은 거의 모든 연구자들의 결과들에서 나타나고 있다. 결국 효율적인 환원과정이 높은 전기전도도를 갖는 투명전도성 필름을 구현하는

데 가장 중요한 점임을 보여준다. 현재까지는 UHV에서 1100도의 열처리를 통해 형성된 rGO 필름이 가장 높은 전기전도도를 나타내고 있음이 보고되고 있다. 한편, 고온 열처리를 통한 환원과정은 유연 광전소자를 위해서는 불가능한 공정이므로 이를 위한 상온 환원과정에 대한 연구도 이루어지고 있는데 Hydrazine, Hydrazine vapor, Phenyl hydrazine, KOH 등의 환원제를 사용하고 있다 [43-45]. 특히, 산화그래핀과 산화된 CNT를 결합한 하이브리드 구조를 형성하고 이를 Hydrazine로 환원과 도핑 과정을 거쳐 형성한 투명전도성 필름의 경우 86%의 투과도에서 240 Ω/sq의 낮은 면저항이 Yang 교수 그룹에 의해 보고되었다

[46]. 최근에는 그래핀의 합성 중에 형성되는 결합 및 각종 관능기들로 인한 환원과정의 복잡함 및 특성 감소를 해소하기 위해 그래파이트로부터 산처리를 거치지 않고 직접 박리법을 통해 그래핀을 형성하고 이를 다양한 유기용매에 분산시켜 고결정성의 그래핀 박막을 형성한 연구가 보고되고 있는데 아직까지는 rGO의 경우에 비해 높은 특성을 나타내고 있지는 않고 있다 [47,48]. 이는 합성된 그래핀의 크기가 상대적으로 매우 작아 그래핀과 그래핀 사이에 형성되는 Contact resistance가 증가하기

때문으로 판단되고 있다. 이렇듯 그래핀 투명전도성 필름의 특성을 증가하기 위해서는 고결정성의 그래핀을 형성하는 것뿐만 아니라 Contact resistance를 줄이기 위한 비교적 큰 크기의 그래핀 합성 방법도 중요한 변수라 할 수 있겠다. 이를 해결하기 위해 한국전기연구원 이건웅 박사팀에서는 브로디법으로 형성된 산화그래핀을 용액 중에서 전단응력을 가해

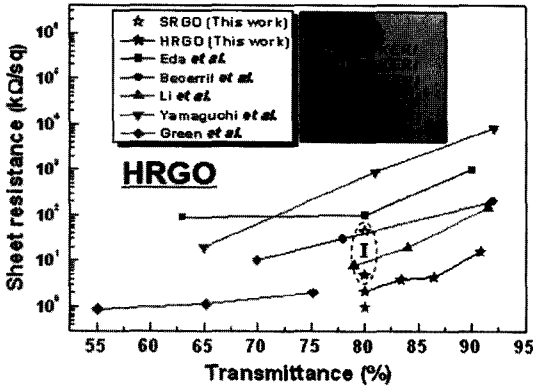


그림 6. 전단응력에 의해 제조된 rGO를 이용해 제조된 그래핀 박막의 광전기적 특성 (SRGO : 초음파 분쇄법에 의해 제조된 rGO, HRGO : 전단응력에 의해 제조된 rGO)[14].

박리함으로써 결정성이 우수하면서 대면적의 산화 그래핀 분산용액을 형성하고 이를 하이dra진으로 환원하였다 [14]. 형성된 rGO 투명전도성 필름은 고온 열처리공정을 거치지 않고도 80%의 투과도에 770 Ω/sq의 낮은 면저항이 나타남을 보고하였다 (그림 6).

### 3. 박리그래핀 투명전도성 필름 응용분야

#### 3.1 광전소자 응용

투명하면서도 높은 전기전도도를 갖는 그래핀은 광전소자에 필수적인 투명전도성 필름 소재로 각광받고 있으며 소재자체의 유연성 및 뛰어난 기계적 강도로 인해 차세대 유연 광전소자로의 활용도 가능한 장점을 가지고 있다.

rGO 전도성 박막의 대표적인 광전소자 응용은 태양전지 [49]와 LED [50]를 뽑을 수 있다. 태양전지와 LED의 특성을 향상시키기 위해서는 rGO 박막의 높은 전기전도도 이외에 디바이스의 다른 물질들과 에너지 밴드가 적절히 일치해야만 한다. 일반적으로 광전소자의 전극물질로 많이 사용되는 ITO의 일함수가 4.4~4.5 eV이고 rGO의 일함수가 4.42 eV [51]임을 감안하면 전기전도도가 효과적으로 개선될 수 있는 가능성을 가정하여 rGO가 점차적으로 ITO를 대

체할 수 있는 물질로 가능성을 예상할 수 있다. 또한 도핑, 구조변형 및 환원 등에 따라 rGO의 일함수를 조절할 수 있고 보고에 따르면 환원조건을 변화시켰을 때 4.2~4.4 eV의 일함수 변화를 관찰하였다 [52]. 2008년 Wang 그룹에서 rGO 투명전도성 박막을 이용한 염료감응형 태양전지를 제작하고 그 특성에 대해 보고하였는데 [53] 효율이 0.26%로 FTO의 0.84%에 비해 상대적으로 낮은 값을 얻었다 (그림 7). 이는 사용된 rGO의 면저항이 대략 1.8 kΩ/sq로서 상대적으로 FTO에 비해 높기 때문으로 도핑, 구조변형 및 환원 등을 통해 전도도의 개선이 필수적임을 알

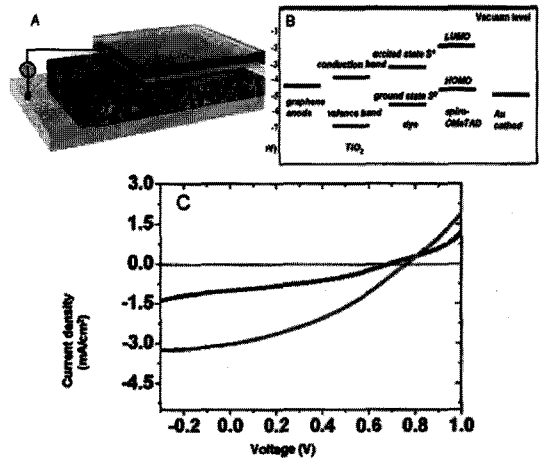


그림 7. rGO 전극을 사용한 염료감응형 태양전지의 (a) 조감도 및 (b) 에너지 밴드, (c) I-V 곡선 (rGO-검정, FTO-빨강).

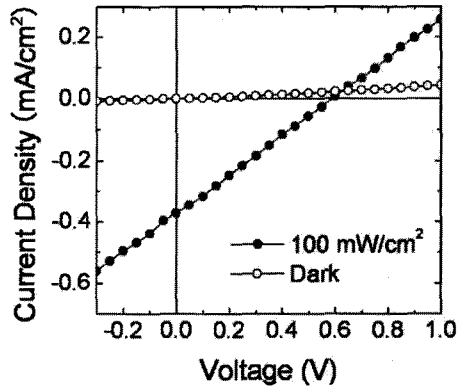


그림 8. rGO 투명전도성 전극을 이용하여 제작된 유기 태양전지의 IV 특성.



수 있다.

비슷한 시기에 Chhowalla 그룹에서는 rGO를 이용하여 투명전도성 전극을 형성하고 이를 유기태양전지에 응용한 결과를 발표하였다 [49]. 염료감응형 태양전지의 결과와 비슷하게 형성된 유기 태양전지의 효율이 대략 0.1%로 낮으며 이는 100kΩ/sq의 높은 면저항을 갖는 rGO 투명전극 때문으로 판단된다 (그림 8).

### 3.2 박막 트랜지스터 및 센서

rGO의 응용에 있어서 또 다른 중요한 점은 도핑 및 환원을 통해 전하의 농도 및 종류를 조절할 수 있고 이는 전계효과 트랜지스터의 응용이 가능하다는

것이다. 그림 6(a)는 rGO를 채널로 사용하고 Bottom gate를 이용한 박막 트랜지스터의 모식도이다. 측정 결과 형성된 rGO 박막 트랜지스터는 인가된 Gate 전압의 부호에 따라 다수 전하(Majority carrier)의 종류가 바뀌는 Ambipolar 특성을 보인다 [54]. 이러한 현상은 온도가 낮아짐에 따라 더욱 분명하게 나타난다. 또한 중요한 점은 rGO sheet의 두께가 두꺼워질수록 전계효과는 사라진다는 것인데 이로부터 얇은 rGO는 Bandgap이 존재하는 반도체성을 띠는 반면 두꺼워지면 금속성으로 변화한다는 결론을 얻을 수 있다. 가장 얇은 rGO를 사용한 실험의 경우, 최고와 최저 전도도의 비율인 on/off 비율이 대략 8정도로 상대적으로 CNT와 비교하여 낮은 값인데 이는 rGO에 형성된 결함과 관련한 mid-gap state 때문으로 여겨지고 있다.

한편, rGO는 합성 및 환원 방법에 따라 Vacancy, Functional group, Graphitic sp<sup>2</sup> domain 등과 같은 다양한 종류의 구조적 결함을 포함하고 있고 외부의 가스분자들과 화학 물리적으로 자유롭게 결합함에 따라 센서로서 응용이 가능한 물질이다. 외부의 가스분자들이 rGO에 흡착되면 rGO의 전도도가 감소하거나 증가하게 되고 변화율에 따라 가스분자의 종류 및 농도를 추정한다. 또한 가스분자가 rGO에 흡착할 때의 결합에너지는 흡착 가능한 결함들의 종류 및 밀도에 영향을 받게 되며 rGO의 환원에 따라 산

소를 포함하는 Functional group의 밀도가 조절되므로 rGO 센서의 민감도는 환원조건을 세밀한 조절을 통해 제어할 수 있다 [55-57].

### 3.3 광전도체 (Photoconductor)

산화그래핀은 앞서 언급한 바와 같이 표면에 히드록시기, 에폭시기, 카보닐기, 카르복실기 등 산화금속 전구체와 화학적으로 결합할 수 있는 관능기를 지니고 있다. 특히, 산화그래핀의 히드록시기는 금속산화물 전구체와 혼합될 경우 금속센터와 옥

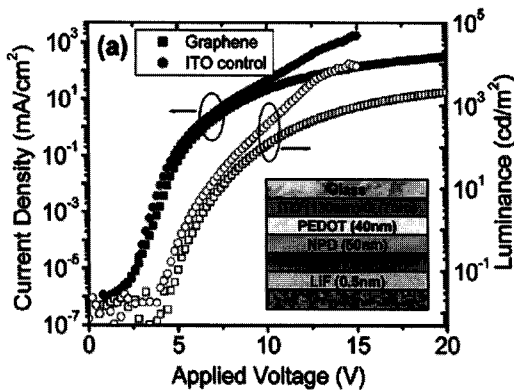


그림 9. 그래핀을 투명전극으로 사용한 OLED 특성 [50].

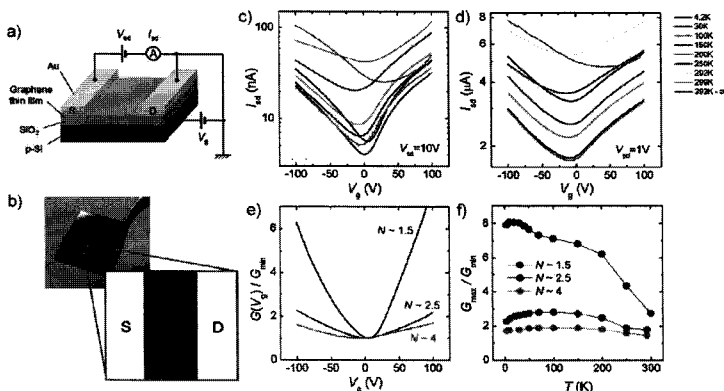
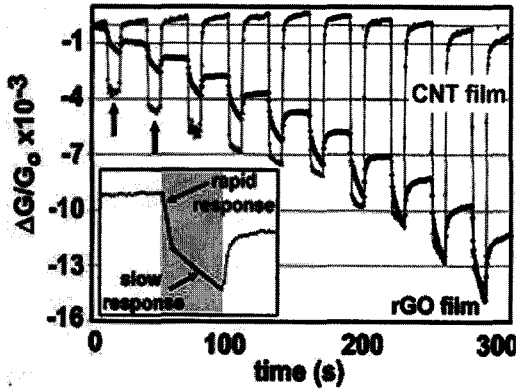
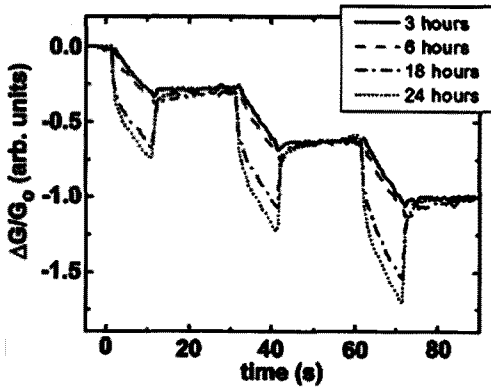


그림 10. rGO 박막 트랜지스터의 (a) 모식도 및 (b) Photograph, 광학현미경 사진, (c) 다양한 온도에 따른 1.5층 및 (d) 4층 rGO film의 I-V 특성, (e) Gate 전압에 따른 규격화된 전도도, (f) 온도에 따른 On/off 비율.



(a)



(b)

그림 11. (a) 아세톤 vapor에 대한 CNT와 rGO film의 전도도 변화, (b) hydrazine 환원 시간에 따른 아세톤 vapor에 대한 rGO film의 전도도 변화.

소 (Oxo-) 또는 히드록소 (Hydroxo-) 브릿지를 형성할 수 있다. 따라서 산화그래핀의 용액 내 분산문제만 해결할 경우 다양한 금속산화물과의 하이브리드가 가능하게 된다. 이러한 하이브리드 재료는 프린팅이나 스핀캐스팅이 가능하여 용액공정에 의해 대면적 적용과 패턴형성이 가능하다. 반도체성 물질과 그래핀의 하이브리드 소재는 태양전지, 촉매, 광감지기 등에 활용가능성이 보고되고 있다. 최근에는 그림 12에서처럼  $TiO_2$ -그래핀 하이브리드 용액을 잉크젯을 이용해 손쉽게 패턴 형성하여 이중접합부를 형성하여 광감지기를 활용한 연구가 보고되고 있다 [58].

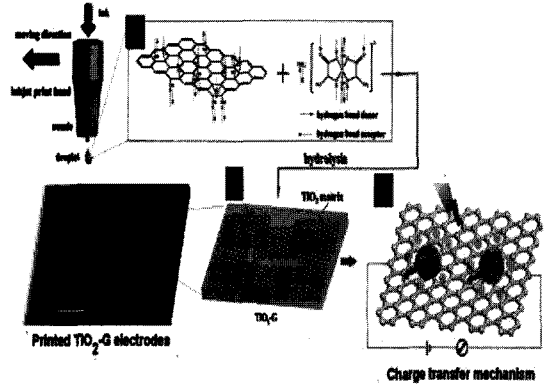


그림 12.  $TiO_2$ -그래핀 하이브리드 소재의 잉크젯 패턴 형성 및 광감지기의 응용.

#### 4. 결론

그래핀은 그 우수한 전기적, 물리적, 열적 특성으로 인해 차세대 전자소자, 디스플레이, 센서, 에너지 변환/저장 등을 위한 주요 후보소재로 기대되고 있다. 특히, 화학적 박리 그래핀은 화학증기증착법에 의해 제조된 그래핀에 비해 전기전도도는 우수하지 않지만 산화과정에서 형성되는 관능기를 활용할 경우 다양한 나노소재와의 하이브리드가 용이하고 대량 생산 및 대면적 적용이 용이하고 용액공정에 의한 직접 패턴이 가능하기 때문에 이를 활용하여 전기전자소자의 성능향상에 획기적으로 기여할 수 있을 것으로 기대된다. 이를 위해서는 그래핀의 원자 구조에 대한 정확한 이해와 용액공정을 위한 용액 내 분산문제, 산화그래핀의 효과적인 환원, 박막형성기술, 하이브리드 기술 등에 대한 지속적인 연구가 필요하다.

#### 참고 문헌

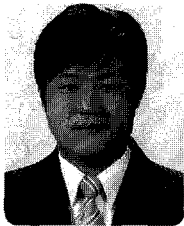
- [1] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva and A. A. Firsov, *Science*, **306**, 666 (2004).
- [2] F. Lincoln Vogel, *J. Mater. Sci.*, **12**, 982 (1977).
- [3] B. Levi, *Phys. Today*, **30**, 18 (1977).
- [4] S. Stankovich, R. D. Piner, X. Chen, N. Wu, S. T.



- Nguyen and R. S. Ruoff, *J. Mater. Chem.*, **16**, 155 (2006).
- [5] 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).
- [6] S. Stankovich, R. D. Piner, S. T. Nguyen and R. S. Ruoff, *Carbon*, **44**, 3342 (2006).
- [7] A. A. Green, and M. C. Hersam, *Nano Lett.* **9**, 4359 (2009).
- [8] B. C. Bridie, *Ann. Chim. Phys.* **59**, 466 (1860).
- [9] L. Staudenmaier, *Ber. Deut. Chem. Ges.* **31**, 1481 (1898).
- [10] H. Hamdi, *Fortschrittsberichte uber Kolloide und Polymere* **54**, 554 (1943).
- [11] J. William, S. Hummers, and R. E. Offeman, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 1339 (1958).
- [12] S. Stankovich, R. D. Piner, X. Q. Chen, N. Q. Wu, S. T. Nguyen, and R. S. Ruoff, *J. Mater. Chem.* **16**, 155 (2006).
- [13] H. C. Schniepp et al., *J. Phys. Chem. B* **110**, 8535 (2006).
- [14] S. Y. Jeong, S. H. Kim, J. T. Han, H. J. Jeong, S. Yang, G. Lee, *ACS Nano* **5**, 870 (2011).
- [15] G. Eda, and M. Chhowalla, *Adv. Mater.* **22**, 1 (2010).
- [16] T. Chen, B. Zeng, J. L. Liu, J. H. Dong, X. Q. Liu, Z. Wu, X. Z. Yang, and Z. M. Li, *J. Phys.* **188**, 012051 (2009).
- [17] A. Lerf, H. He, M. Forster, and J. Klinowski, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 4477 (1998).
- [18] L. T. Szabo", and O. Berkesi, *Carbon*, **43**, 3186 (2005).
- [19] E. Fuente, J. A. Menendez, M. A. Diez, D. Suarez, and M. A. Montes-Moran, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 6350 (2003).
- [20] K. P. Loh, Q. Bao, G. Eda, M. Chhowalla, *Nature Chem.* **2**, 1016-1024(2010).
- [21] P. Liu, K. Gong, *Carbon*, **37**, 701 (1999).
- [22] G. Wang, J. Yang, J. Park, X. Gou, B. Wang, H. Liu and J. Yao, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 8192 (2008).
- [23] Y. Si and E. T. Samulski, *Nano Lett.*, **8**, 1679 (2008).
- [24] H.-J. Shin, K. K. Kim, A. Benayad, S.-M. Yoon, H. K. Park, I.-S. Jung, M. H. Jin, H.-K. Jeong, J. M. Kim, J.-Y. Choi and Y. H. Lee, *Adv. Funct. Mater.*, **19**, 1987 (2009).
- [25] M. J. Fernandez-Merino, L. Guardia, J. I. Paredes, S. Villar-Rodil, P. Sol i s-Fernandez, A. Mart i nez-Alonso and J. M. D. Tascon, *J. Phys. Chem. C*, **114**, 6426 (2010)
- [26] J. Zhang, H. Yang, G. Shen, P. Cheng, J. Zhang and S. Guo, *Chem. Commun.*, **46**, 1112 (2010).
- [27] J. Gao, F. Liu, Y. Liu, N. Ma, Z. Wang and X. Zhang, *Chem. Mater.*, **22**, 2213 (2010).
- [28] V. Dua, S. P. Surwade, S. Ammu, S. R. Agnihotra, S. Jain, K. E. Roberts, S. Park, R. S. Ruoff and S. K. Manohar, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **49**, 2154 (2010).
- [29] C. Zhu, S. Guo, Y. Fang, and S. Dong, *ACS Nano*, **4**, 2429-2437 (2010).
- [30] X. Fan, W. Peng, Y. Li, X. Li, S. Wang, G. Zhang and F. Zhang, *Adv. Mater.*, **20**, 4490 (2008).
- [31] Y. Zhou, Q. Bao, L. A. L. Tang, Y. Zhong and K. P. Loh, *Chem. Mater.*, **21**, 2956 (2009).
- [32] A. V. Murugan, T. Muraliganth and A. Manthiram, *Chem. Mater.*, **21**, 5004 (2009).
- [33] C. Go ' mez-Navarro, T. R. Weitz, A. M. Bittner, M. Scolari, A. Mews, M. Burghard, and K. Kern, *Nano Lett.*, **7**, 3499 (2007).
- [34] Z. Ming, W. Yuling, Z. Yueming, Z. Junfeng, R. Wen, W. Fuan, and D. Shaojun, *Chem. Eur. J.*, **15**, 6116 (2009).
- [35] G. K. Ramesha, and S. Sampath, *J. Phys. Chem. C*, **113**, 7985 (2009).
- [36] Z. Wang, X. Zhou, J. Zhang, F. Boey, and H. Zhang, *J. Phys. Chem. C*, **113**, 14071 (2009).
- [37] G. Williams, B. Seger, and P. V. Kamat, *ACS Nano*, **2**, 1487 (2008).
- [38] L. J. Cote, R. Cruz-Silva, and J. Huang, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 11027 (2009).
- [39] R. R. Nair, P. Blake, A. N. Grigorenko, K. Novoselov, T. J. Booth, T. Stauber, N. M. R. Peres, and A. K. Geim, *Science*, **320**, 1308 (2008).
- [40] F. Schedin, A. K. Geim, S. V. Morozov, E. W. Hill, P. Blake, M. I. Katsnelson, and K. S. Novoselov, *Nat. Mater.*, **6**, 652 (2007).
- [41] S. Watcharotone, D. A. Dikin, S. Stankovich, R. Piner, I. Jung, G. H. B. Dommett, G. Evmenenko, S. E. Wu, S. F. Chen, C. P. Liu, S. T. Nguyen, and R. S. Ruoff, *Nano Lett.*, **7**, 1888 (2007).
- [42] X. Wang, L. Zhi, and K. Müllen, *Nano Lett.*, **8**, 323 (2008).
- [43] W. Gao, L. B. Alemany, L. Ci, and P. M. Ajayan, *Nat. Chem.*, **1**, 403 (2009).
- [44] H.-J. Shin, K. K. Kim, A. Benayad, S.-M. Yoon, H. K. Park, I.-S. Jung, M. H. Jin, H.-K. Jeong, J. M. Kim, J.-Y. Choi, and Y. H. Lee, *Adv. Funct. Mater.*, **19**, 1987 (2009).
- [45] X. Fan, W. Peng, Y. Li, X. Li, S. Wang, G. Zhang, and F. Zhang, *Adv. Mater.*, **20**, 4490 (2008).
- [46] V. C. Tung, L.-M. Chen, M. J. Allen, J. K. Wassei, K. Nelson, R. B. Kaner, and Y. Yang, *Nano Lett.*, **9**, 1949 (2009).
- [47] Y. Hernandez, V. Nicolosi, M. Lotya, F. M. Blighe, Z. 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).
- [48] S. Biswas, and L. T. Drzal, *Nano Lett.*, **9**, 167 (2008).
- [49] G. Eda, Y.-Y. Lin, S. Miller, C.-W. Chen, W.-F. Su, and

M. Chhowalla, *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 233305 (2008).  
 [50] J. Wu, M. Agrawal, H. t. A. Becerril, Z. Bao, Z. Liu, Y. Chen, and P. Peumans, *ACS Nano*, **4**, 43 (2010).  
 [51] R. Czerw, B. Foley, D. Tekleab, A. Rubio, P. M. Ajayan, and D. L. Carroll, *Phys. Rev. B*, **66**, 033408 (2002).  
 [52] H.-J. Shin, K. K. Kim, A. Benayad, S.-M. Yoon, H. K. Park, I.-S. Jung, M. H. Jin, H.-K. Jeong, J. M. Kim, J.-Y. Choi, and Y. H. Lee, *Adv. Funct. Mater.*, **19**, 1987 (2009).  
 [53] X. Wang, L. Zhi, and K. Müller, *Nano Lett.*, **8**, 323 (2008).  
 [54] G. Eda, G. Fanchini, and M. Chhowalla, *Nat. Nanotechnol.*, **3**, 270 (2008).  
 [55] J. T. Robinson, F. K. Perkins, E. S. Snow, Z. Wei, and P. E. Sheehan, *Nano Lett.*, **8**, 3137 (2008).  
 [56] I. Jung, D. Dikin, S. Park, W. Cai, S. L. Mielke, and R. S. Ruoff, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 20264 (2008).  
 [57] J. A. Robinson, E. S. Snow, S. C. Badescu, T. L. Reinecke, and F. K. Perkins, *Nano Lett.*, **6**, 1747 (2006).  
 [58] K. K. Manga, S. Wang, M. Jaiswal, Q. Bao, and K. P. Loh, *Adv. Mater.*, **22**, 5265 (2010).

## 저자약력



성명 : 정승열

- ◆ 학력
  - 2001년 전북대학교 공과대학 재료공학과 공학사
  - 2003년 성균관대학교 물리학과 이학석사
  - 2006년 성균관대학교 물리학과 이학박사

- ◆ 경력
  - 2006년 - 2007년 성균관대학교 기초과학연구소 박사후 연구원
  - 2007년 - 2008년 미-러커스대학교(Rutgers Univ.) 재료공학과 박사후 연구원
  - 2009년 - 현재 한국전기연구원 혁신소재연구센터 그래핀 WCL 나노카본소재연구 그룹 선임연구원



성명 : 한종탁

- ◆ 학력
  - 2000년 단국대학교 고분자공학과 공학사
  - 2002년 포스텍 화학공학과 공학석사
  - 2005년 포스텍 화학공학과 공학박사

- ◆ 경력
  - 2005년 포스텍 화학공학과 박사후 연구원
  - 2006년 미표준연구소(NIST) Guest researcher
  - 2007년 - 현재 한국전기연구원 혁신소재연구센터 그래핀 WCL 나노카본소재연구 그룹 선임연구원



성명 : 정희진

- ◆ 학력
  - 2001년 전북대학교 물리학과 이학사
  - 2003년 성균관대학교 물성물리학과 이학석사
  - 2006년 성균관대학교 물성물리학과 이학박사

- ◆ 경력
  - 2006년 - 2008년 프랑스 에콜폴리테크닉 박사후 연구원
  - 2008년 - 현재 한국전기연구원 혁신소재연구센터 그래핀 WCL 나노카본소재연구 그룹 선임연구원



성명 : 이건웅

- ◆ 학력
  - 1992년 전남대학교 공과대학 고분자공학과 공학사
  - 1994년 서울대학교 화학공학과 공학석사
  - 1999년 서울대학교 화학공학과 공학박사

- ◆ 경력
  - 2000년 - 2003년 한국과학기술연구원 (KIST) 연구원
  - 2003년 - 2005년 Research Scientist, GeogialInstituteofTechnology
  - 2005년 - 2009년 한국전기연구원 CNT전문연구팀 랩장
  - 2010년 - 현재 한국전기연구원 혁신소재연구센터 센터장