

EMC 최근 기술 동향

그래핀 기술의 EMC 응용

김 상 우

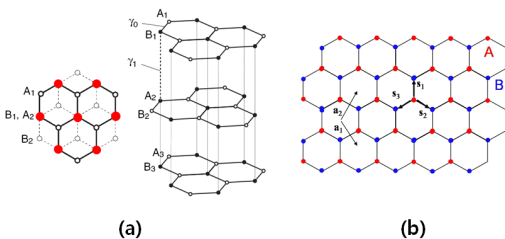
한국과학기술연구원

I. 서 론

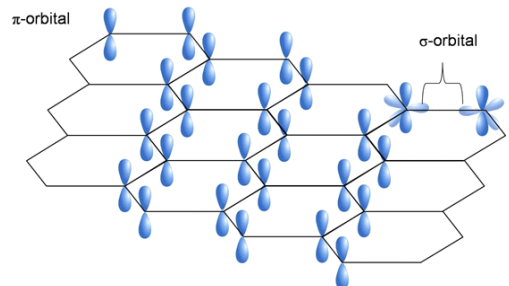
그래핀(Graphene = Graphite + ene)은 [그림 1]과 같이 다층의 카본층으로 구성된 카본 화합물인 흑연에서 그 기본 구조인 한 층의 카본층([그림 1] b)을 지칭하는 것으로, 1985년 발견된 풀러린(C<sub>60</sub>)와 1991년에 발견된 탄소 나노 튜브(CNT)에 이어 2004년에 실험적으로 존재함이 밝혀졌다<sup>[1]</sup>. 그래핀은 흑연 층간 물질이나 탄소 나노 튜브를 이론적으로 설명하기 위하여 도입된 이차원 결정의 모델 개념으로 1946년에 Wallace에 의해 그 밴드 구조가 이론적으로 제시되었고 1984년 Semenoff에 의해 그 특성이 상당히 독특하다는 것이 보고되었기 때문에, 1990년대에 이미 층간 박리 기법으로 그래핀을 만들려는 시도들이 있었으나 실패했다. 이 때문에 그 당시 연구자들은 2차원

결정이 그 표면 에너지가 매우 높아 불안정하여 실제로 존재하지는 않을 것이라고 여겨왔다. 하지만, 2004년 영국 맨체스터 대학의 Andre Geim 연구팀과 러시아의 Chernogolovka 마이크로일렉트로닉스 연구팀이 셀로판테이프를 흑연 시트에 붙인 후 붙였다 떼었다를 반복하는 방법으로 단층의 카본층인 그래핀을 박리하는 데 성공하여 그래핀이 실제 존재함을 밝혔다<sup>[1]</sup>.

그래핀은 그 구조가 흑연에서 익히 알려진 바와 같이 탄소 원자가 육각형의 각 꼭지점에 위치해 있는 벌집구조의 격자로 배열되어 있고, 이 격자가 평면적으로 연결된 2차원의 탄소 동소체로서, 일반적인 2차원 결정과는 달리, [그림 2]와 같이 1개의 2s 궤도함수와 2개의 2p 궤도함수가 sp<sup>2</sup>의 혼성 궤도함수를 형성하여 σ 결합을 이루고, 1개의 2p<sub>z</sub> 궤도함수는 인접한 탄소원자와 π 결합을 하고 있다. σ 결합 중 결합 밴드는 모두 채워져 있고 매우 안정하며, 반결합 밴



[그림 1] (a) 흑연<sup>[2]</sup> 및 (b) 그래핀에서의 탄소 배열 구조<sup>[3]</sup>. 그래핀의 육각형 격자에서 두 개의 삼각형 sublattice A(빨간색) 및 B(파란색)가 서로 뒤집혀서 엇갈려 배열되어 있음.



[그림 2] 그래핀의 밴드 구조<sup>[3]</sup>.

드는 모두 비어 있고 매우 불안정하다.  $\pi$  결합의 결합 밴드와 반결합 밴드는 디랙 포인트(Dirac point)라는 한 점에서 서로 교차하는데, 여기에 페르미 준위(Fermi level)가 위치하게 되어 그래핀만의 유일한 밴드구조를 가지며, 이로 인하여 다른 2차원 결정과 다른 독특한 물성을 나타낸다.

상술한 바와 같이 그래핀은 그 밴드 구조에 의해 특이한 물성을 나타내는 데, 과연 어떤 특성이 EMC/EMI 소재로서의 응용 가능성을 높일 수 있을까에 대하여 살펴 볼 필요가 있다. 먼저, EMC/EMI 소재 즉, 여기서는 전자파 흡·차폐 소재 혹은 노이즈 억제 소재로서의 적용 가능성에 대하여 한정하여 서술하고자 한다. 전자파 차폐 소재의 차폐효율은 반사손실, 흡수손실 및 다중 반사 항의 기여에 의한 효율의 합으로 구성되며, 전자파 흡수 소재의 효율은 흡수 효율로, 노이즈 억제 소재의 효율은 주로 흡수 특성에 해당하는 전력 손실로 나타낸다. 여기에서 응용 시에 유념할 것은 전자파 환경이 근접장(near-field) 혹은 원역장(far-field)에 속하는 가와, 만약 근접장일 경우 전기장이 지배하는 영역인가, 자기장이 지배하는 영역인가를 판단해야 한다는 것이다. 전자파 차폐 소재라고 하면 그 응용 범주가 주로 원역장(평면파)에 속하지만, 특히, 노이즈 억제 소재의 경우 주로 자기장이 지배하는 근접장에 응용되므로 그 측정방법과 해석을 달리해야 한다.

차폐 소재의 효율을 지배하는 반사손실과 흡수손실은 순수하게 차폐 소재의 물성적인 측면에서만 볼 때, 주로 상대 전기 전도도와 비투자율에 의존하는 함수로 표현된다. 하지만, 근접장이냐 원역장이냐, 전기장 지배인가, 자기장 지배영역인가에 따라서 각각의 손실 항에 대한 이들 물성 파라메타의 의존성이 크게 달라지는데, 여기에 대한 자세한 설명은 EMC 기초 교과서나 많은 저자들의 리뷰 논문에 제시가 되어 있으므로 여기서는 생략하겠다.

그래핀 소재에 대한 EMC 소재로서의 응용 가능

성을 가능해 보고자 하면 상기한 물성이 탁월한지와 더불어 미래 수요의 추세에 대응할 수 있느냐 하는 것일 것이다. 이미 스마트폰 등에서 경험하고 있는 것이지만, 미래의 요구 추세는 박막화, 유연화 및 경량화이며, 여기에 투명 차폐 소재로서의 요구조건은 고투광화가 더해질 것이다.

디스플레이용 투명 차폐 소재는 대개 80% 이상의 높은 투광성을 요구하기 때문에, 적용할 수 있는 소재가 매우 제한적이어서 주로 ITO 필름이 사용되어 왔고, 최근에는 메쉬 타입의 은나노 와이어 필름 등이 연구되고 있으나, 아직 상용화 단계는 아니다. ITO 필름은 투광도 및 전기 전도도에 있어서 타 소재에 월등하지만 인듐의 고갈과 낮은 유연성이 크게 문제가 되고 있다. 따라서 차폐 소재로서의 소재의 물성뿐만 아니라, 고투광화, 박막화, 경량화 및 유연화 추세에 대응할 수 있는 미래 소재는 무엇인가에 대한 대책이 시급히 필요하다. 따라서 미래 차폐소재로서의 가능성을 가능하기 위하여 그래핀의 물성에 대하여 알아보기로 한다.

## II. 그래핀의 물성

그래핀은 두께가 0.335 nm의 탄소 단일 원자층으로 되어 있으므로 더 이상 경량, 박막화할 수 없을 정도로 얇고 가벼우며  $\pi$  결합을 하고 있어 유연성도 탁월하다. Lee 등<sup>[4]</sup>이 2008년 Science 지에 발표한 논문은 보면 영율이 1 TPa로 스틸보다 5배 이상 높고, 유연성이 매우 크다. 투광도는 그래핀 한 층당 2.3%의 감소만 있기 때문에 단층 그래핀은 97.7%로 투명하다.

### 2-1 전기적 특성

전자파 차폐 소재의 성능을 지배하는 중요 물성중의 하나인 전기전도도는 <표 1>에서 보는 바와 같이 그래핀은 금속 중 가장 높은 은보다 전기 전도도가

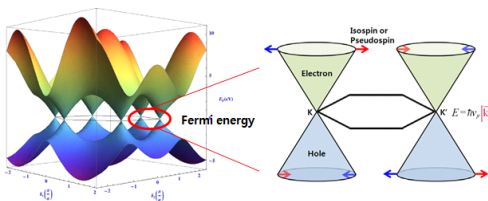
<표 1> 재료에 따른 전기전도도 비교

시료	전기전도도(S/m)
Graphene	$\sim 10^8$
Silver	$63.0 \times 10^6$
Copper	$59.6 \times 10^6$
Annealed copper	$58.0 \times 10^6$
Gold	$45.2 \times 10^6$
Aluminium	$37.8 \times 10^6$

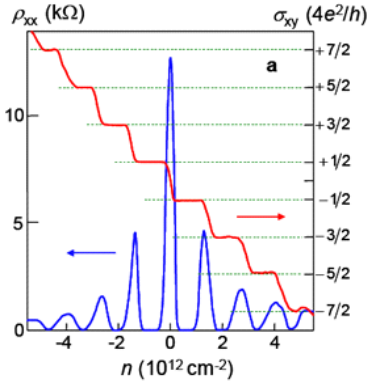
높은데, 그것은 [그림 3]과 같은 독특한 밴드 구조에 기인한다. Tight-binding 모델로 그 밴드 구조를 묘사해 보면, k 공간에서 층만대와 전도대가 Brillouin 영역에 있는 육각구조의 각 꼭지점에서 만나고, 페르미 에너지 근처에서 Dirac cone의 형태를 띠게 된다. 콘의 중심에 Brillouin 영역의 꼭지점을 기점으로 전하가 바뀌는 전하 중립점 혹은 디락점이 존재하게 된다. 그래핀은 페르미 준위에 전자의 에너지 상태 밀도가 존재하지 않기 때문에 금속이 아니고, 또한 밴드갭이 존재하지 않기 때문에 반도체나 절연체도 아니다. 하지만 전하를 도핑하거나 공공 결함이 생기면 전하의 농도가 크게 증가하여 반금속(semi-metal)과 같은 특성을 나타낸다. 따라서 전하의 파동함수가 슈뢰딩거 방정식이 아니라 디락 방정식에 의하여 기술이 된다. 페르미 에너지 근처에서 전하들의 에너지가 모멘텀에 비례하게 되고, 에너지 운동량 공간에서 2차 미분으로 얻어지는 디락점에서의 전자의

유효 질량은 선형 밴드 구조에서 0이 되므로 그래핀의 전하 운반자는 무질량 디락 페르미온(massless Dirac fermion)이 되며, 이는 광자와 같은 질량이 없는 양자 전기 역학계(QED)와 유사하게 된다. 다만, 전하의 이동 속도는 광속이 아니라 금속 내의 전자 Fermi velocity와 유사 (약 1/300배)하다는 점에는 차이가 있다. 같은 모멘텀 및 에너지를 가지는 전하의 경우 [그림 3] (b)의 화살표에서와 같이 sublattice A와 B에 위치한 실제 스핀에 의한 2개의 축퇴 이외에 다른 2개의 축퇴를 더 가지게 되는데, 이를 isospin 혹은 pseudospin이라고 한다. Dirac cone을 따라 움직이는 그래핀 내의 전하와 양공의 파동함수는 두 개의 Sublattice A 및 B에 위치한 전하가 가지는 pseudospin의 모멘텀에 따른 특정한 위상 값에 의해 결정된다. 이는 3차원 QED에서의 나선성(chirality)과 동일하게 간주되며, 이 나선성이 그래핀의 다양한 특이한 전도 특성을 나타내게 한다.

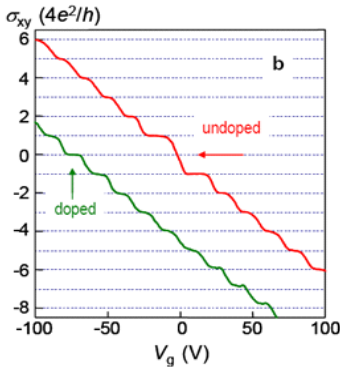
그 중에 하나가 양자 홀 효과로, 이는 이차원 평면에 수직인 방향으로 자기장을 걸면 평면에 움직이는 자유전하는 로렌츠힘에 의해 그 궤도가 휘게 되고, 이로 인하여 전류가 흐르는 방향에 수직으로 홀 전압이 생기는 현상이다. 일반적으로 이 홀 전압이 정수 배로 양자화되어 정수 양자 홀 효과(Integer Quantum Hall Effect)를 나타낸다. 반면, 순수한 그래핀은 선형 밴드 구조를 갖고 있기 때문에 [그림 4]에서와 같이, E=0에서 란다우 준위 하나가 존재하고, 다른 준위와는 달리 반은 전자에 의해, 나머지 반은 양공(hole)에 의해 채워져 있어, 홀 전도가 정수의 1/2배에 해당하는 반정수 양자 홀 효과를 나타낸다. 하지만, 그래핀이 2층으로 겹치거나 도핑으로 전자 갭이 열리는 경우는 정수배로 된다. 이러한 양자현상은 일반적으로 온도에 의한 열에너지(25 meV)보다 양자화된 에너지 간격(란다우 준위 사이의 간격)이 높아야 가능하기 때문에 극저온이나 고 자기장에서 관찰되는 데, 순수한 그래핀의 경우 첫 번째와 두 번째 란다우 준위 사



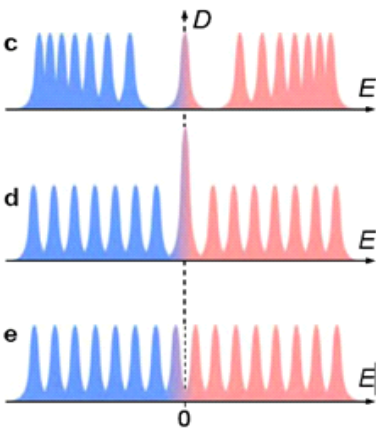
(a) 여기에너지 대 파수함수<sup>[1]</sup> (b) 페르미에서의 전자 밴드 구조<sup>[5]</sup>  
[그림 3] 그래핀의 밴드 구조



(a) 무질량 디랙 페르미온에 대한 반정수 양자 홀 효과



(b) 2층 그래핀의 양자홀 효과, 란다우 준위의 갈라짐



(c) 단층 그래핀, (d) 2층 그래핀, (e) 밴드갭이 열린 2층 그래핀

[그림 4] 그래핀의 나선성 양자 홀 효과<sup>6)</sup>

이의 간격이 약 36 meV로 작기 때문에 1 T 정도의 낮은 자기장에서도 상온에서 관찰될 수 있다. 아주 높은 자기장에서는 평면의 경계(edge state)에서 K와 K'valley의 대칭성이 깨질 수 있어 가장자리에서 스핀 분극이 일어나 E=0 (n=0) 근처에서 종축의 저항이 금속성을 띠어 양자 홀 강자성체(Quantum-Hall Ferromagnet) 상태가 되거나, pseudo spin 축퇴가 먼저 깨지면 양자 홀 부도체(QH Insulator) 상태가 된다. 이러한 그래핀의 상온에서의 양자 홀 효과로 15,000 cm<sup>2</sup>/Vs 이상의 거대 이동도가 얻어진다. 불순물 도핑이나 결합에 의해서도 이동도가 크게 달라지며, 따라서 전기 전도도도 그 농도에 따라 조절될 수 있다.

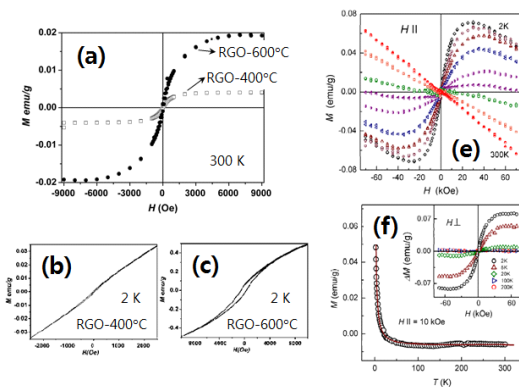
## 2-2 자기적 특성

본 장에서는 그래핀의 비투자율 혹은 자화율과 같은 자기 특성에 대하여 알아보겠다. 그래핀이 어떤 자성을 가질 수 있는가에 대하여 많은 연구자들이 시도를 하였다. 초기에는 흑연, 층상 탄화물 등과 같은 벌크 시스템과 유사하다고 가정하여 기존의 란다우 반자성 이론에 따라 균일 자기장에서 그래핀의 자성을 계산한 결과, 그래핀이 전자의 오비탈 운동에 의해 거대한 반자성의 자화율을 갖는다고 알려졌다. 2009년 일본 동경공업대학교의 Ando 교수팀<sup>7)</sup>이 비균일 자기장에 대하여 이론적으로 계산한 결과, 그래핀이 큰 반자성이 나타내지만, 도핑을 하면 반자성이 사라진다고 보고하였고, 2012년<sup>2)</sup>에는 외부 자기장에 의해 유기된 전기를 고려함으로써 그래핀이 거대한 반자성을 가짐을 이론적으로 보고하였다. 같은 해 동북대학교의 Koshino 교수팀<sup>8)</sup>에서 tight-binding approximation으로 그래핀 flake에 대하여 계산한 결과, 그래핀 edge가 armchair인가 zigzag인가에 따라 차이는 있지만, 저온에서 강한 반자성이 나타날 수 있음을 보였다.

실험적으로는 흑연(HOPG)의 경우, 큰 반자성을 나타남이 잘 알려져 있었으나, 그래핀의 자성 측정 결

과에서는 2009년도에 강자성 특성이 나왔다는 보고<sup>[9]</sup>에 이어 반자성 특성이 나왔다는 상반된 보고<sup>[10]</sup>가 그 다음 해인 2010년에 나왔다. 맨체스터대의 가입 교수팀이 흑연을 초음파 박리법으로 그래핀 flake를 만들었을 때 수직, 수평 방향으로 측정하였는데, 모두 상온에서는 반자성이 나왔지만, 저온에서 edge 결합에 의해 약한 상자성이 나왔다고 보고하였다(그림 5) e-f). 2012년에 Nature physics에서 그래핀 laminate에 플루오린 도핑을 하거나 양성자를 조사하여 점결함을 유도했을 때 저온에서 상자성이 유기됨을 실험적으로 보였다<sup>[11]</sup>. 한편, Scientific report에서는 니트로페닐로 도핑한 그래핀에 대하여 상온에서 자기 오더링(magnetic ordering)이 일어날 수 있음을 MFM과 SQUID로 보였다<sup>[12]</sup>.

상기한 이론 및 실험적 결과로부터 그래핀의 자성에 대해서는 아직 확실하지 않지만, 결합이나 도핑을 했을 경우 강자성 혹은 상자성이 나올 수 있다는 결론을 지을 수 있다. 따라서 그래핀의 물성이 전자파 차폐 효율에 미치는 효과는 자성적인 측면에서는 아직 불명확하다고 할 수 있고, 전기 전도도 측면에서는 높은 전기 전도도를 가지고 있으므로 효과적인 차폐 효율을 가져올 수 있을 것이라 예상된다.



[그림 5] 상반된 그래핀의 자기모멘트: (a~c) 상온에서 그래핀 flake의 강자성<sup>[9]</sup>을 보이며, (e~f) 상온에서 반자성<sup>[10]</sup>을 보여주는 M-H 곡선.

### 2-3 전자파 차폐 특성

<표 2>에 투명 전자파 차폐 필름의 차폐효율을 1~2 GHz에서 비교하였는데, 80 % 정도의 투광도를 보이는 ITO 투명 필름과 비교하여 그래핀 필름의 두께 대비 차폐 효율이 147 배 이상 높게 나옴을 볼 수 있다. 65 %의 투광도를 가진 Ag 다층 필름과 비교하면 그래핀 필름의 두께 대비 차폐효율이 이론적으로는 약 100 배, 실험적으로는 13 배 이상 높게 나옴을 볼 수 있다. 그래핀의 이 같은 전자파에 대한 높은 차폐 특성은 주로 흡수 효과에 기인한 것이다.

### III. 결 론

상술한 바와 같이 그래핀은 가볍고 유연성이 좋고, 투명도가 높을 뿐만 아니라, 전기 전도도가 매우 높아 전자파 차폐 효율이 우수하여 투명 차폐 소재로서의 응용 가능성이 매우 높은 소재임을 알 수 있다. 특히, 이론적으로 매우 높은 차폐효율을 나타내기 때문에 자성 불순물의 도핑이나 결합 등의 다양한 방법에 의해 더욱 개량의 여지가 많으며, 따라서 향후 우수한 성능의 전자파 투명 차폐 필름의 개발이 가능

<표 2> 다양한 투명 전자파 차폐 필름의 차폐 효율 및 투광도 비교

시료	면저항 ( $\Omega/\square$ )	SE (dB)	SE/두께 (dB/mm)	투광도 (%)
Graphene(이론적)		16.5	49.3	97.7
Graphene <sup>[13]</sup>	635	2.3	6.8	~97
ITO <sup>[14]</sup>	13.2	23	0.05	~80
TiO <sub>2</sub> /Ti/Ag/Ti/TiO <sub>2</sub>	1.3	41.5	0.5	64.6
ZnO/Ag/ZnO <sup>[15]</sup>	1.9	37.2	0.2	42.9
ZnO/Ag/ZnO <sup>[15]</sup>		28.5	0.1	51.2
Ag/ZnO/Ag <sup>[15]</sup>		39.4	0.4	39.4
Ag/Ni <sup>[15]</sup>	1.24	41.8	0.6	0.62

할 것으로 보인다. 하지만, 아직 자성 근원이나 전도 메카니즘 등에 대해 밝혀야할 많은 과제가 남아 있고, 저가격화라는 장애가 있지만 EMC의 소재로서의 가능성은 밝다고 결론지어진다.

### 참 고 문 헌

- [1] K. S. Novoselov et al., "Electric field effect in atomically thin carbon films", *Science*, vol. 306, no. 5696, pp. 666-669, Oct. 2004.
- [2] M. Koshino, Y. Arimura, and T. Ando, "Giant diamagnetism in graphenes", *AIP Conf. Proc.*, vol. 1504, no. 291, pp. 291-301, Sep. 2012.
- [3] 손영우, "그래핀", *물리학과 첨단기술의 세계*, 17 (10), pp. 40-43, 2008년 10월.
- [4] C. Lee et al, "Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene", *Science*, vol. 321, pp. 385-388, Nov. 2008.
- [5] 기동근, 이후중, "그래핀의 전자수송 특성", *물리학과 첨단기술의 세계*, 18(7/8), pp. 9-19, 2009년 7/8월.
- [6] A. K. Geim, K. S. Novoselov, "The rise of graphene", *Nature Mater.*, vol. 6, pp. 183-191, Mar. 2007.
- [7] M. Koshino, Y. Arimura, and T. Ando, "Magnetic field screening and mirroring in graphene", *Phys. Rev. Lett.*, vol. 102, pp. 177203, May 2009.
- [8] Y. Ominato, M. Koshino, "Orbital magnetic susceptibility of finite-sized graphene", *Phys. Rev. B*, vol. 85, no. 16, pp. 165-454, Apr. 2012.
- [9] Y. Wang, et al., "Room-temperature ferromagnetism of graphene", *Nano Lett.*, vol. 9, no. 1, pp. 220-224, 2009.
- [10] M. Sepioni, et al., "Limits on intrinsic magnetism in graphene", *Phys. Rev. Lett.*, vol. 105, no. 20, pp. 207-205, Nov. 2010.
- [11] R. R. Nair, et al., "Spin-half paramagnetism in graphene induced by point defects", *Nature Phys.*, vol. 8, pp. 199-202, Jan. 2012.
- [12] J. Hong, et al., "Room-temperature magnetic ordering in functionalized graphene", *Sci. Rep.*, vol. 2, no. 624, pp. 1-6, Sep. 2012.
- [13] S. K. Hong, et al., "Electromagnetic interference shielding effectiveness of monolayer graphene", *Nanotechnology*, vol. 23, pp. 455-704, Oct. 2012.
- [14] S. Greco, M. S. Sarto, and A. Tamburrano, "Shielding performances of ITO transparent windows: Theoretical and experimental characterization", *EMC Europe 2008*, pp. 8-12, Sep. 2008.
- [15] F. Sarto, et al., "Transparent films for electromagnetic shielding of plastics", *Rev. Adv. Mater. Sci.*, vol. 5, pp. 329-336, 2003.

≡ 필자소개 ≡

김 상 우



1985년 2월: 인하대학교 무기재료공학과 (공학사)

1995년 8월: 고려대학교 재료공학과 (공학박사)

2002년: 오사카대학교 무기재료공학과

1988년 6월~현재: 한국과학기술원 청정 에너지연구센터 책임연구원

[주 관심분야] EMC/EMI Materials, Nanomaterials