



기능화된 그래핀의 전계 효과 트랜지스터



양지은 박사과정, 신현석 교수 (울산과학기술대학교 친환경에너지공학부)

1. 서론

그래핀의 전자 띠구조는 가전자대 (Valence band)와 전도대 (Conduction band)가 Dirac point에서 접하는 특수한 구조를 가지고 있어 전자와 정공을 모두 수송할 수 있기 때문에, 그래핀의 전계 효과 트랜지스터 (Field Effect Transistor; FET) 제작 및 연구는 각광을 받고 있다. 그래핀을 제조하기 위해서 흑연으로부터 기계적 박리법, 화학증기증착법 (Chemical Vapor Deposition; CVD), 화학적 합성법이 주로 이용되고 있으며, 얻어진 그래핀 시트 (Sheet)에 대한 소자 제작법과 특성 연구가 활발히 진행되고 있다.

기계적으로 박리된 그래핀과는 달리 화학적으로 유도된 산화 그래핀 (Graphene Oxide; GO) 및 환원된 산화 그래핀 (Reduced Graphene Oxide; rGO)은 대량합성이 가능하고 용액 공정이 가능하기 때문에 대면적 전기 소자 제작에 유용함에도 불구하고 전기적인 특성 연구는 상대적으로 제한되어 있다. 그 이유는 rGO를 제조하기 위한 산화·환원 화학 반응 때문에 생기는 결함 및 산소를 포함하는 기능기들이 전자 이동을 방해하므로 순수 그래핀 보다 전기 전도도가 떨어지기 때문이다. GO의 밴드 구조는 아직 명확하게 보고된 바가 없다. 그러나 최근 GO의 광학 특성 연구 결과

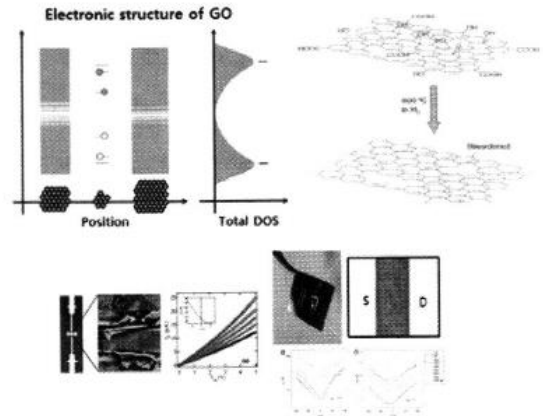


그림 1. 계산된 GO의 밴드 구조, 결함을 갖는 rGO 및 rGO의 전계 효과 트랜지스터.

에 따르면, GO가 큰 밴드 갭을 갖고 있으며 산화·환원 정도에 따라 밴드 갭 조절이 가능함을 제시하고 있다 [1](그림 1).

그래핀은 다양한 나노구조체로 가공이 용이하고 반도체-도체 성질을 조절함으로써 센서, 메모리 등 소자의 응용이 가능하기 때문에, 밴드 구조와 전기 특성을 이해하려는 연구는 반드시 필요하다. 따라서 본고에서는 그래핀, 산화 그래핀 및 환원그래핀 등의 합성을 간단히 살펴보고, 이들의 기능화에 의한 그래핀 FET 및 rGO FET에서 전기적 성질의 변화에 대한 최근 연구 동향을 살펴보고자 한다.



2. 그래핀 제조 방법

앞서 언급한 세 가지 그래핀 제조 방법들에 대해 간단히 살펴보고자 한다. 2004년 노보셀로프가 처음 그래핀을 발견한 기계적 박리는 흑연 결정에서 반데르발스 상호작용을 하고 있는 층들을 떼어내는 것으로서, 방법이 매우 간단하지만 크기가 마이크로수준에 불과하기 때문에 실질적인 응용에 제약이 있다. 2009년 텍사스 대학교 Rodney S. Ruoff 교수팀과 성균관대학교 홍병희 교수팀은 각각 CVD 방법으로 면저항과 투과성이 뛰어난 그래핀 합성에 성공했다 [2,3]. CVD 방법은 고온에서 탄소가 용해될 수 있는 Cu 혹은 Ni 같은 금속을 촉매로 사용하여 그 표면 위에 그래핀을 합성하는 방법이다. 대면적에서 합성이 가능하지만, 균일한 층 수 및 결합이 없거나 작은 그래핀을 연속적으로 합성하는 것은 아직 어려운 실정이다. 화학적 합성은 흑연의 산화, 환원 과정을 거친다. 흑연을 산화시키는 방법은 크게 세 가지가 있다. 발연 질산, 황산, $KClO_3$ 를 사용하는 Staudenmeir 방법, 발연질산과 $KClO_3$ 를 사용하는 Brodie 방법, 황산과 $KMnO_4$ 를 사용하는 Modified Hemmers 방법이 있다 [4]. 산화 흑연 (Graphite Oxide)에 초음파를 가하면 박리가 일어나고, 수용액 상에서 잘 분산되는데, 박리된 한 층을 산화 그래핀 (Graphene Oxide; GO)이라 한다. 산화 그래핀을 하이드라진 (Hydrazine)과 같은 환원제로 환원시키면 용액에 분산된 환원된 산화 그래핀 (Reduced Graphene Oxide; rGO)을 얻을 수 있다 [5,6](그림 2). 이 방법의 한계는 환원 단계에서 완전한 그래핀 구조로 돌아오지 못하고 산소를 포함하는 기능이 여전히 남아 있거나 결합을 가지고 있기 때문에, 순수 그래핀에 비해 매우 낮은 전도도를 가진다. 하지만, rGO는 화학 반응에 의한 기능화가 쉬우며 다른 물질과 복합체 형성을

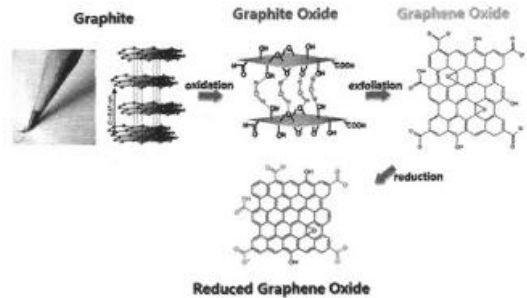


그림 2. 흑연으로부터 산화 그래핀 및 환원된 산화 그래핀의 제조 과정.

용이하게 하는 장점이 있다.

3. 그래핀의 전기적 성질

sp^2 혼주계이션 (Conjugation)으로 이루어진 그래핀에서 각 탄소는 3개의 탄소 원자와 공유결합으로 연결되어 있고, 공유결합에 참여하지 않는 1개의 원자가 전자는 π 결합을 형성하기 때문에 자유롭게 이동할 수 있다. 이것은 그래핀이 우수한 전기 전도도를 나타내는 이유가 된다. 또한, 그래핀 전자들은 여러 가지 독특한 성질들을 나타낸다. 첫째, 반도체 물질에서 전자들이 가지는 전형적인 속도보다 훨씬 빠르다. 둘째, 산란 효과 없이 먼 거리를 움직일 수 있다 (Ballistic electron transport). 셋째, 걸어주는 전기장에 따라 홀과 전자의 특징을 모두 가지는 양극성 전기장 효과를 나타낸다 (Ambipolar electric field effect). 넷째, 그래핀은 자기장 변화에 따라 홀 저항이 불연속적으로 변하는 양자 홀 효과 (Quantum hall effect)를 나타내고, 그래핀 내의 전자들이 가지는 자기 에너지가 다른 물질에 비해 1,000배 이상 크기 때문에 보통 극저온에서 관찰되던 양자 홀 효과가 상온에서도 관찰된다.

그래핀의 전자 띠구조는 가전자대 (Valence band)와 전도대 (Conduction band)가 Dirac point에서 접하는 특수한 구

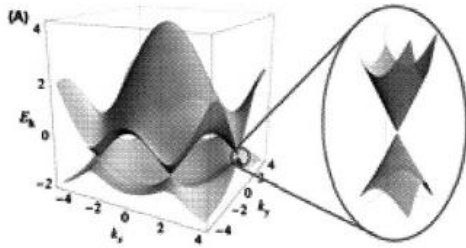


그림 3. 그래핀의 밴드 구조.

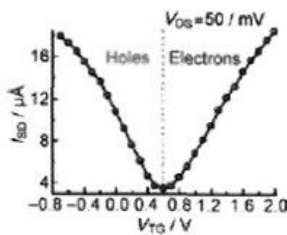


그림 4. Ambipolar 특성을 가진 그래핀.

조를 가지고 있어 전자와 정공을 모두 수송할 수 있다. 이러한 특징 때문에 그래핀 FET에서 $I-V_g$ 커브는 'V' 모양으로 나타나는 Ambipolar 성격을 갖고 있다 (그림 3, 4).

반면, GO는 산화되는 과정 중 결합 및 많은 기능기들을 (카르복실기, 하이드록실기, 에폭시기 등) 가지기 때문에, 많은 탄소 간 결합이 sp^3 로 바뀌면서 절연체 (Insulator) 특성을 나타내게 된다. 성균관대학교 이영희 교수팀은 GO의 산화 정도가 심해짐에 따라 GO의 FET 특성이 절연체로 변하는 것을 관찰하였다 [7]. 그림 5는 산화 시간이 길어짐에 따라 밴드 갭이 벌어지기 때문에 $I-V_g$ 그래프에서 전류가 흐르지 않는 것을 보여준다. 한편, GO가 하이드라진에 의해 환원되는 과정에서 GO에 붙어 있는 기능기들이 제거되면서 rGO로 변하고 전기적 특성이 나타나게 된다. Richard B. Kaner 교수팀은 rGO를 합성하여 FET 측정에 관한 연구를 보고하였다 [5]. rGO는 공기 중에서 p-형 반도체처럼 나타나는데, 이는 공기 중에서 하이드록실 잔여기가 전자의 이동을 방해하기 때

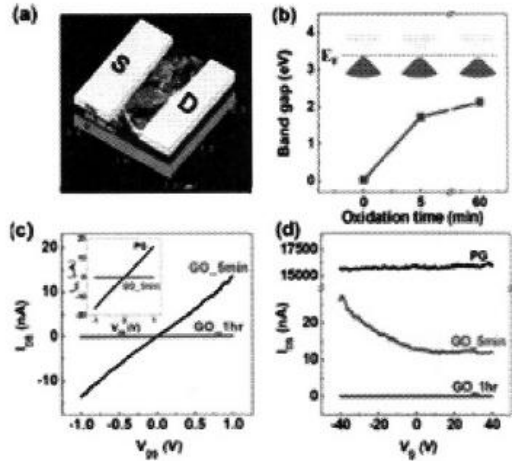


그림 5. 산화 정도에 따른 GO의 FET.

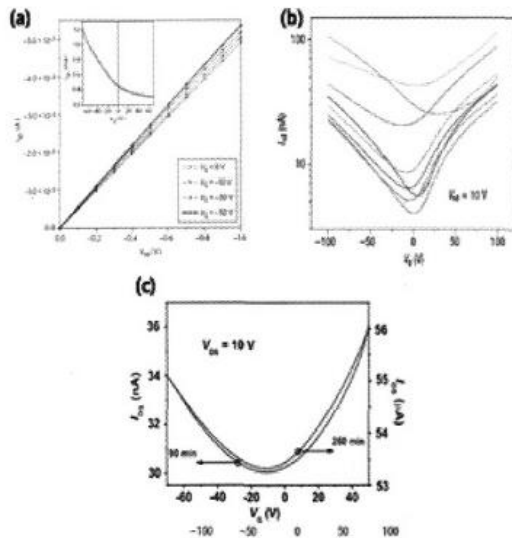


그림 6. 다양한 rGO FET의 전기적 특성 (a) 공기 중, (b) 진공, (c) 공기 중에서 측정.

문에 나타나는 결과이다 (그림 6(a)). 이러한 특성을 p-type oxygen doping effect라고 한다. 이 효과는 진공에서 현저히 줄어들기 때문에, 진공에서 측정하면 Ambipolar 특성을 보이게 된다 [6](그림 6(b)). 또한, Hong Kong Polytechnic University의 Zijian Zheng 교수팀은 GO의 환원 정도에 따른 전기적 특성과 밴드 구조에 관해 연구하였다 [8]. 이 연구에서 제시된 rGO는 환원 정도에



따라 그래핀이 가지고 있는 sp^2 혼유게이션 (Conjugation)이 상당히 회복되어 공기 중에서도 Ambipolar 특성을 가진다 (그림 6(c)).

4. 그래핀의 도핑 및 기능화에 따른 전기적 성질

그래핀은 도핑 및 다양한 기능화가 용이하고, 그에 따른 그래핀의 전자 띠구조도 변화한다. Dirac point는 전자 또는 정공의 도핑 수준에 따라 이동하게 되는데, Dirac point가 음의 방향으로 이동하면 n-도핑 효과라 하고 양의 방향으로 이동한 경우 p-도핑 효과라 한다. 특히, n-형 특성의 반도체는 산소와 물 분자에 의해 전자가 포획되기 때문에 공기 중에서 그 성질을 관찰하기가 매우 힘들고 소자 제작에 어려움이 많기 때문에, 효과적인 n-형 소자 제작의 연구가 필수적이다. 그래핀 역시 n-형 소자 제작을 위해 질소 (N) 도핑에 관한 연구들이 진행되어 왔다. 2009년 Gui Yu 교수팀은 CVD 방법에 의해 합성된 그래핀에 암모니아 가스 (Ammonia gas)를 높은 온도에서 흘려줌에 따라 N-도핑 된 그래핀 소자를 만들어 n-형 소자를 제작하였다 [9]. Hongjie Dai 교수팀 또한 높은 온도에서 rGO를 암모니아 가스에 노출시켜 결합 위치에 질소 결합을 유도하여 N-도핑 소자를 구현하였다 (그림 7) [10]. 또한, 아민기를 갖는 SAM을 이용한 도핑 연구도 보고되었는데 SAM 위에 존재하는 그래핀은 아민기의 비공유 전자쌍으로 인하여 n-도핑 효과를 보였다 [11].

앞서 언급한 것처럼 GO 및 rGO는 전기 전도도나 전하 이동도가 기계적 박리법에 의해 제조된 그래핀 보다 떨어지기 때문에 전계효과 트랜지스터에 관한 연구가 미흡했으나, 점차 GO 및 rGO가 갖는 다양한 기능기를 이용한 기능화를 통해 전기적 특성을 조절하는 연구가 활발히 진행되고 있다. 일반적으로

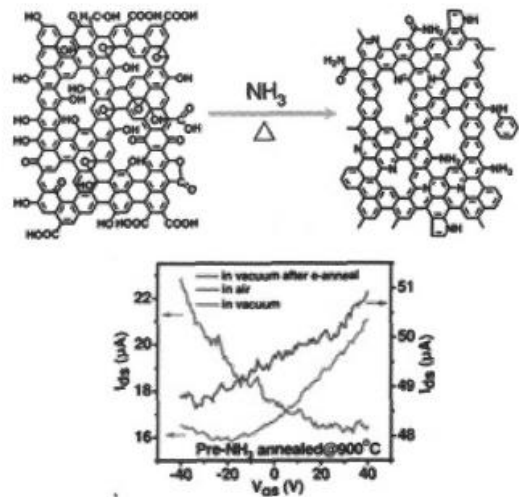


그림 7. 암모니아 가스를 통한 N 도핑 된 rGO 합성.

기능화는 공유 및 비공유 결합에 의한 기능화로 구분할 수 있다. 비공유 결합은 정전기적 인력, 수소 결합, π - π 상호작용 등을 이용한다. 그래핀과 비슷한 구조를 갖는 Pyrene 분자는 π - π 상호작용에 의해 rGO에 비공유 결합으로 기능화될 수 있다 [12]. 말단에 전자 주게 또는 전자 받게 분자가 붙어있는 Pyrene 분자는 rGO의 n-도핑 및 p-도핑 효과를 유도할 수 있다. 비공유 결합에 의한 기능화뿐만 아니라, rGO에 아민기를 공유결합으로 기능화시켜 n-도핑 효과를 관찰한 연구도 보고되었다 [13]. 또한, 이 연구는 정전기적 인력을 이용하여 rGO FET를 쉽게 제작하는 방법을 보여 주었다. 소자 제작을 용이하게 하기 위하여 전하를 띌 수 있는 카르복실기 혹은 아민기를 말단에 가지는 자기조립 단분자층을 금 전극에 형성한다. 그리고 음전하 혹은 양전하를 띠는 GO 용액에 담그면 정전기적 인력에 의해 GO가 자발적으로 금 전극에 흡착된다. 이렇게 형성된 GO FET를 하이드라진 증기로 환원하면 rGO FET 소자를 쉽게 제작할 수 있다 (그림 8). 양전하를 가지는 GO는 카르복실기를 가지는 기존 GO에 아민기를 공유결합에 의해 도입함으로써

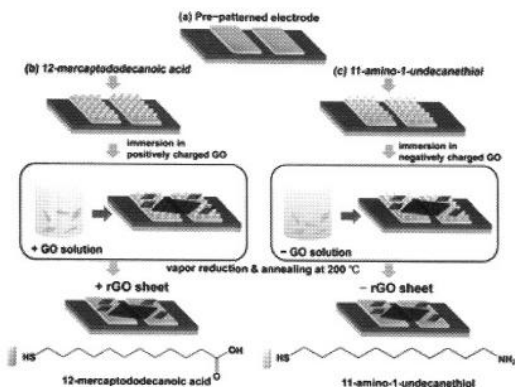


그림 8. 자기조립 단분자층을 이용한 rGO FET 제작법.

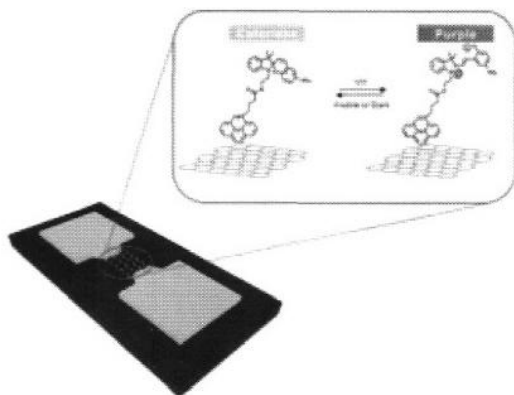


그림 10. Spiropyran이 기능화된 CVD 그래핀 FET.

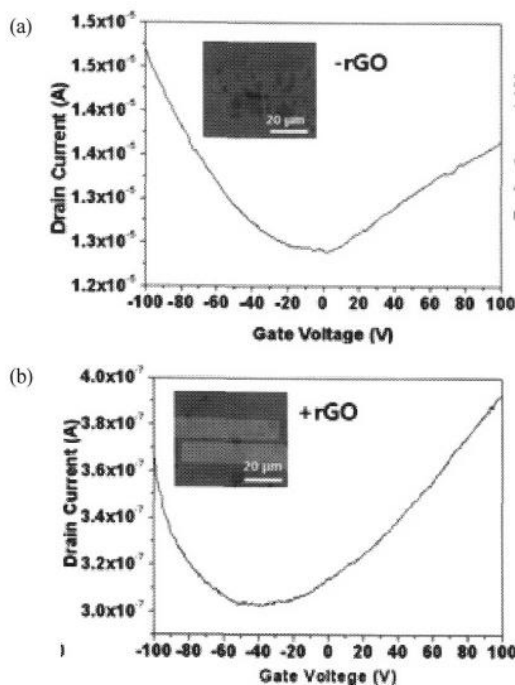


그림 9. I-Vg 곡선: (a) 기존의 rGO FET, (b) n-도핑을 보이는 아민기가 기능화된 rGO FET.

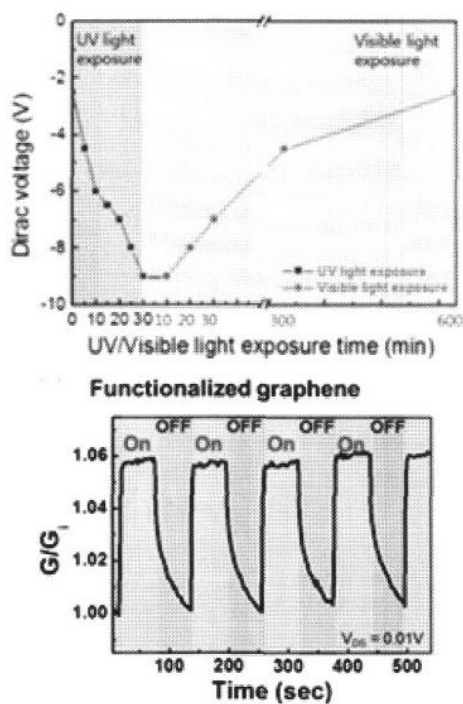


그림 11. 가시선 및 자외선 노출에 의한 Dirac point 위치 변화 및 전도도 변화.

얻을 수 있었다 [14]. 기존 카르복실기를 갖는 산화 그래핀에서 제조된 rGO FET는 0 V에서 Dirac point가 관찰된 반면, 아민기를 가지는 rGO FET는 Dirac point가 -40 V에서 관찰되었다 (그림 9). 이는 아민기 도입에

의한 n-도핑 효과를 보여준다.

기계적 박리법이나 CVD 방법에 의한 그래핀은 결함이 작고 기능이 없기 때문에, 공유 결합에 의한 기능화보다는 비공유 결합에 의한 기능화가 더 유리하다. 비공유



결합에 의한 기능화는 결합을 유도하지 않기 때문에 원칙적으로 전하 이동도의 손실이 없다. CVD 방법에 의해 제조된 그래핀은 비공유 결합인 π - π 상호작용에 의해 광변색 (Photochromic) 분자인 Spiropyran으로 기능화 되어, 빛에 의해 그래핀의 전기적 성질을 가역적으로 조절할 수 있다는 연구가 최근 보고되었다 [15]. 합성된 분자는 Spiropyran과 Pyrene moiety를 가지고 있어서, Pyrene과 그래핀 사이의 π - π 상호작용에 의해 Spiropyran이 그래핀에 기능화 되는 것을 가능하게 하였다. 자외선과 가시선을 교대로 비추어 주면 Dirac point의 위치가 가역적으로 변화하고, 전도도 (Conductance)의 변화도 크고 빠르게 일어나서 자외선 센서 혹은 광전자 소자의 응용 가능성을 보여주었다 (그림 10,11).

5. 결론

상대적으로 낮은 전기 전도도 때문에 rGO FET 연구가 제한적이었지만, rGO의 다양한 기능화 가능성 때문에 여전히 잠재력이 큰 연구 분야이다. 다양한 분자로 기능화된 그래핀 및 rGO FET는 밴드 구조 조절뿐만 아니라 광 검출기, 가스 센서 및 광학 메모리 소자까지 확장이 가능하기 때문에, 관련 연구에 과학자들의 많은 참여가 요구된다.

참고 문헌

[1] K. P. Loh, Q. Bao, G. Eda and M. Chhowalla "Graphene oxide as a chemically tunable platform for optical applications," *Nature Chem.* Vol. 2, pp. 1015-1024, 2010

[2] X. Li, W. Cai, J. An, S. Kim, J. Nah, D. Yang, R. Piner, A. Velamakanni, I. Jung, E. Tutuc, S. K. Banerjee, L. Colombo and R. S. Ruoff, "Large-area synthesis of

high-quality and uniform graphene films on copper foils," *Science* Vol. 324, 1312, 2009

[3] 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, "Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes," *Nature* Vol. 457, pp. 706-710, 2009

[4] D. R. Dreyer, S. Park, C. W. Bielawski and R. S. Ruoff, "The chemistry of graphene oxide," *Chem. Soc. Rev.* Vol. 39 pp. 228, 2010

[5] V. C. Tung, M. J. Allen, Y. Yang and R. B. Kaner, "High-throughput solution processing of large-scale graphene," *Nature Nanotech.* Vol. 4, pp. 25-29, 2009

[6] G. Eda, G. Fanchini and M. Chhowalla, "Large-area ultrathin films of reduced graphene oxide as a transparent and flexible electronic material," *Nature Nanotech.* Vol. 3, pp. 270-274, 2008

[7] M. Jin, H. K. Jeong, W. J. Yu, D. J. Bae, B. R. Kang and Y. H. Lee, "Graphene oxide thin film field effect transistors without reduction," *J. Phys. D: Appl. Phys.* Vol. 42, pp. 135109, 2009

[8] H. Chang, Z. Sun, Q. Yuan, F. Ding, X. Tao, F. Yan and Z. Zheng, "Thin film field-effect phototransistors from bandgap-tunable, solution-processed, few-layer reduced graphene oxide films," *Adv. Mater.* Vol. 22, pp. 4872-4876, 2010

[9] D. Wei, Y. Liu, Y. Wang, H. Zhang, L. Huang and G. Yu, "Synthesis of N-doped graphene by chemical vapor deposition and its electrical properties," *Nano. Lett.* Vol. 9, pp. 1752-1758, 2009

[10] X. Li, H. Wang, J. T. Robinson, H. Sanchez, G. Diankov and H. Dai "Simultaneous nitrogen doping and reduction of graphene oxide," *J. Am. Chem. Soc.* Vol. 131, pp. 15939-15944, 2009

[11] J. Park, W. H. Lee, S. Huh, S. H. Sim, S. B. Kim, K. Cho, B. H. Hong and K. S. Kim, "Work-function engineering of graphene electrodes by self-assembled monolayers for high-performance organic field-effect transistors," *J. Phys. Chem. Lett.* Vol. 2, pp. 841-845, 2011

[12] J. Lee, E. Hwang, E. Lee, S. Seo and H.

Lee, "Tuning of n- and p-type reduced graphene oxide transistors with the same molecular backbone" Chem. Eur. J. Vol. 18, pp. 5155-5159, 2012

- [13] J. Yang, J.-W. Kim and H. S. Shin, "Facile method for rGO field effect transistor: selective adsorption of rGO on SAM-treated gold electrode by electrostatic attraction," Adv. Mater. Vol. 24, pp. 2299-2303, 2012
- [14] D. W. Lee, T. K. Kim, D. Kang, J. Lee, M. Heo, J. Y. Kim, B. S. Kim, H. S. Shin, "Highly controllable transparent and conducting thin films using layer-by-layer assembly of oppositely charged reduced graphene oxide," J. Mater. Chem. Vol. 21 pp. 3438-3442, 2011
- [15] A-R. Jang, E. K. Jeon, D. Kang, G. Kim, B.-S. Kim, D. J. Kang, and H. S. Shin, "Reversibly light-modulated dirac point of graphene functionalized with spiropyran," ACS Nano Vol. 6, pp. 9207-9213, 2012.

저자약력



성명 : 신현석

◆ 학력

- 1996년 경북대학교 화학교육과 학사
- 1998년 포항공과대학교 화학과 이학석사
- 2002년 포항공과대학교 화학과 이학박사

◆ 경력

- 2005년 - 2006년
- 2007년 - 2008년
- 2008년 - 현재

Postdoctoral Researcher, University of Cambridge, UK

포항공과대학교 화학과 연구 조교수

울산과학기술대학교 (UNIST) 친환경에너지공학부 부교수



성명 : 양지은

◆ 학력

- 2009년 경희대학교 화학과 학사
- 현재

울산과학기술대학교 (UNIST) 친환경에너지공학부 박사과정

