Composites Research

Vol. 27, No. 5, 183-189 (2014)
DOI: http://dx.doi.org/10.7234/composres.2014.27.5.183
ISSN 2288-2103(Print), ISSN 2288-2111(Online)

Paper

광학 현미경을 이용한 산화 그래핀 이미지 분석 조건에 관한 연구

이유진* · 김나리* · 윤상수* · 오영석* · 이제욱* · 이원오*†

A Study on Image Analysis of Graphene Oxide Using Optical Microscopy

Yu-Jin Lee*, Na-Ri Kim*, Sang-Su Yoon*, Youngsuk Oh*, Jea Uk Lee*, Wonoh Lee*†

ABSTRACT: Experimental considerations have been performed to obtain the clear optical microscopic images of graphene oxide which are useful to probe its quality and morphological information such as a shape, a size, and a thickness. In this study, we investigated the contrast enhancement of the optical images of graphene oxide after hydrazine vapor reduction on a Si substrate coated with a 300 nm-thick SiO_2 dielectric layer. Also, a green-filtered light source gave higher contrast images comparing to optical images under standard white light. Furthermore, it was found that a image channel separation technique can be an alternative to simply identify the morphological information of graphene oxide, where red, green, and blue color values are separated at each pixels of the optical image. The approaches performed in this study can be helpful to set up a simple and easy protocol for the morphological identification of graphene oxide using a conventional optical microscope instead of a scanning electron microscopy or an atomic force microscopy.

초 록: 광학 현미경 관찰을 통해 산화 그래핀의 형상, 크기 및 두께를 쉽게 파악할 수 있는 광학 관찰을 위한 최적 조건을 확보하고자 하였다. 본 연구에서는 SiO_2 절연막이 300 nm 두께로 도포된 실리콘 기판 위의 산화 그래핀을 하이드라진 증기 환원을 통하여 본래의 모폴로지를 유지한 채 환원된 산화 그래핀의 이미지의 선명도를 증가시켰고, 녹색 필터를 사용한 관찰을 통해 이미지의 대비값을 보다 증대시켰다. 추가적으로 얻어진 광학 이미지를 RGB 채널별로 분리하는 방법을 제안하고 이를 통해 이미지를 분석하였다. 그 결과 하이드라진 증기 환원 처리 및 녹색 파장에서의 광원 하에서 고대비의 이미지 확보가 가능하였으며, 더불어 광학 이미지의 RGB 채널 분리만으로도 선명한 그래핀 이미지를 얻을 수 있음을 알아내었다.

Key Words: 산화 그래핀(Graphene oxide), 광학 분석(Optical microscopy), 실리콘 기판(Si wafer), 하이드라진 증기 환원(Hydrazine vapor reduction), 이미지 채널 분리(Image channel separation)

1. 서 론

다양한 전자소자의 다기능화로 인해 우주/항공, 전기전자, 에너지 등 다양한 산업 분야의 응용과 소재의 하이브리드 개발 필요성 증대로 다양한 나노소재들이 연구되고 있다. 특히 탄소나노튜브(Carbon nanotube, CNT), 탄소나노섬유(Carbon Nano Fiber, CNF), 그래핀(Graphene)과 같은 탄소 나노소재는 높은 전기·열 전도도를 가지고 있어 최근에는 이를 이용한 기능성 복합재료, 에너지, 전기·전자 소자 등으로의 응용을 위한 활발한 연구가 이루어지고 있다[1].

Received 7 July 2014, received in revised form 17 September 2014, accepted 23 October 2014

*Korea Institute of Materials Science, Composites Research Center
*†Korea Institute of Materials Science, Composites Research Center, Corresponding author (E-mail: wonohlee@kims.re.kr)

특히 그래핀은 탄소원자들이 육각형 모양으로 연결된 구조를 가지는 탄소 동소체로 원자수준의 두께와 2차원 판상 구조로 인하여 탄소나노튜브에 비해 넓은 비표면적을 가지며 우수한 기계적 특성, 전기 전도성, 열전도 특성을 가진다는 장점이 있다[2,3]. 이와 같은 우수한 특성을 가지는 그래핀의 합성방법으로 화학기상증착법(Chemical Vapor Reduction, CVD)과 화학적 박리법을 이용하여 산화 그래핀(Graphene Oxide, GO)을 환원하여 제조하는 방법이 있다.

한편, 화학적으로 산처리된 산화 흑연에 대해 염기성 수용액이나 유기용매에서 초음파 분산법을 이용한 박리 처리를 통해 수십 층을 갖는 박리된 산화 흑연(Exfoliated graphite oxide)이 제조된다. 이후, 단일층의 GO는 초음파 분쇄 후 밀도구배형-원심분리과정을 통하여 얻어지게 된다. 이와 같은 용액 공정 기반의 GO는 다양한 산소 작용기들 때문에 매우 안정한 분산액을 대량으로 얻을 수 있을 뿐 아니라 GO 분산액을 통해 여러 형태의 변형 가능한 상태로 응용할 수 있는 장점이 있다[4-6].

일반적으로 그래핀의 두께와 크기 및 형상에 대한 분석 및 품질을 정량적으로 측정, 평가하기 위해서는 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, SEM)과 투과전자현미경(Transmission Electron Microscope, TEM) 그리고 원자현미경(Atomic Force Microscope, AFM)과 같은 고가의 높은 배율 장비를 통해 관찰이 가능하다. 하지만 빛을 투과시켜 관찰하는 광학현미경과 비교해서 시료를 준비하는 전처리부터 실제 측정까지의 과정이 다소 복잡하며 많은 시간과 경비가 소요되는 단점이 있다. 이에 반해 그래핀 조각들의 경계면과 크기 분포를 비교적 간단하고 작동이 용이한 광학현미경을 사용한 기법을 개발되어, 손쉽게 그래핀 특성을 확인할 수 있게 되었다[7].

본 연구는 그래핀의 정량적인 치수 및 두께 평가를 위한 방법으로 간편한 광학현미경을 이용하여 SiO_2 상용 기판을 그래핀 이미지 관찰을 위한 기본 플랫폼으로 이용하여 선명한 이미지 관찰 조건을 제시할 수 있는 방법에 대해 연구하였다. Zhao *et al.* [8]과 Jung *et al.* [9] 등에 따르면 이론적으로 300 nm의 SiO_2 코팅층을 갖는 Si 기판에서 순수한 그래핀은 GO보다 높은 이미지 대비값을 갖는다. 따라서 본 연구에서는 300 nm 두께의 SiO_2 유전층을 갖는 Si 웨어퍼를 관찰용 기준 기판으로 사용하였다. 또한 SiO_2 코팅층이 약 285 nm 코팅되어 있는 Si 기판의 경우, 가시광선 영역에서의 광원의 파장이 560 nm(녹색파장)에서 그래핀 이미지의 분해능이 가장 높았으며, SiO_2 코팅층이 300 nm일 경우 이론적으로 녹색과 적색 광원의 경계 파장대인 580 nm에서 가장 높은 대비값을 갖는다[10,11]. 따라서 광학 현미경의 기본 백색 광원에 대해 녹색 필터를 적용함으로써 광원에 따른 그래핀 광학 이미지의 선명도 및 대비값(Contrast)를 비교하였다[13,14]. 또한 광학 이미지의 선명도를 높이기 위해 Si 기판 상에 위치한 그래핀의 모폴로지를 유지한 채 환원할 수 있도록 하이드라진 증기를 이용하여 GO를 환원하는 방법을 제시하였다. 추가적인 이미지 선명도를 높이기 위한 방법으로 RGB 채널 분리를 통한 분석방법에 대해 연구하였다.

2. 실 험

2.1 산화 그래핀의 합성

100 mesh를 갖는 전처리 전 흑연(Sigma-Aldrich, 미국) 분말에 대해 수정된 Hummer's method를 적용하여 GO를 제조하였다[12,13]. 전처리 전 흑연 파우더 12 g, H_2SO_4 (SAMCHUN, 한국) 50 mL, $K_2S_2O_8$(SAMCHUN, 한국) 10 g, P_2O_5(JUNSEI, 일본) 10 g을 넣고 80°C에서 4.5시간 동안 유지시킨 후 3차 증류수(DI-water)로 수차례 씻고 건조시킨다. 전처리 된 흑연 4 g에 P_2O_5 58 g, H_2SO_4 480 mL을 넣은 후, $KMnO_4$(SAMCHUN, 한국) 24 g를 천천히 넣은 다음 35°C를 유지하며 교반한다. 증류수를 붓고 H_2O_2(SAMCHUN, 한국) 15 mL를 넣고 이틀간 교반 후 증류수로 씻어 여과한다. 용매에 망간 성분을 제거하기 위하여 HCl(SAMCHUN, 한국) 200 mL와 Ethanol(SAMCHUN, 한국) 200 mL 및 증류수 200 mL을 넣고 교반한다. 원심분리 과정을 거쳐 Methanol (SAMCHUN, 한국) 과 Ether(SAMCHUN, 한국)를 3:2의 비율로 섞은 용액을 이용하여 중화시킨다. 중화가 끝나면 남아있는 용매를 진공오븐에서 날려 건조시킨다.

2.2 산화 그래핀의 분석

제조된 GO의 화학 및 결정성 분석을 위하여 FT-IR(Fourier transform infrared, NICOLET IS10)과 XRD(X-ray diffraction, D-Max 2200)을 이용하였다.

분석에 필요한 시편은 증류수에 분산된 0.1%의 농도를 갖는 GO 용액을 진공 여과 과정을 통하여 film 형태로 제조하여 측정하였다.

2.3 광학 측정을 위한 스핀 코팅

광학 측정을 위해 증류수에 분산된 0.003 wt%의 농도를 갖는 GO 용액을 사용하였다. 기판으로는 SiO_2 코팅두께가 300 nm인 Si 기판을 사용하였다. Si 기판은 오존처리기(UVO cleaner, AHTECH LTS)를 사용하여 8분간 2회 동안 오존처리하여 GO와의 젖음성이 좋게 하였다. 이후 기판 위에 GO 용액을 1~2방울 떨어뜨린 후, 2000 rpm 조건으로 스핀 코팅한 후 60°C 오븐에서 10분간 건조시켰다. 그래핀의 이미지 관찰을 위해 사용된 광학 현미경은 Nikon 사의 LV150N 모델이며 최대 배율에서 10 μm 크기의 그래핀을 15 mm 정도의 이미지로 관찰할 수 있다.

2.4 산화 그래핀 환원

앞서 제조된 GO 코팅 Si 기판을 75°C 온도에서 3시간 동

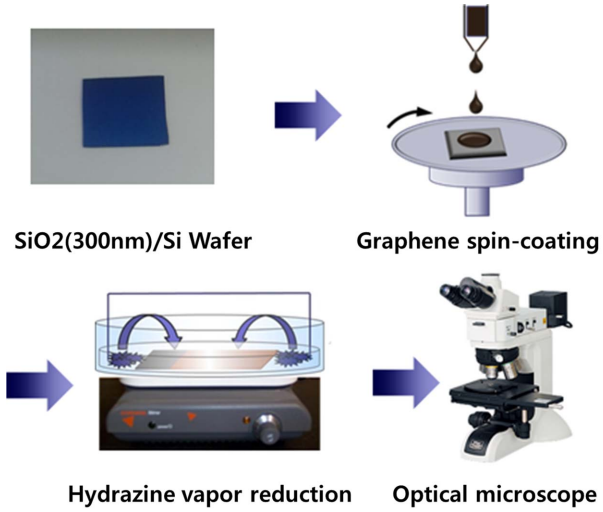

Fig. 1. Schematic diagram of the optical microscopic analysis on graphene oxide reduced by hydrazine vapor

안 하이드라진(Hydrazine, Sigma-Aldrich) 증기 처리하여 GO를 환원하였다[14]. 일반적으로 용액 상에서 GO를 환원하게 되면 산소 관능기를 잃게 되어 분산성이 떨어지고 GO의 재응집 현상이 발생된다. 그러므로 이를 사용할 시 균일한 두께의 그래핀 코팅이 용이하지 않아 광학 이미지 관찰이 불가능하다. 이에 따라 분산성이 높은 GO를 Si 기판 위에서 먼저 스핀 코팅하고, 이 상태의 모폴로지를 유지하면서 GO를 환원할 수 있는 방법인 하이드라진 증기 환원법을 이용하여, RGO(Reduced Graphene Oxide)의 이미지 관찰을 용이하게 하고자 하였다. Fig. 1은 본 연구에서 사용된 그래핀의 광학 이미지 관찰 과정을 나타낸 것으로서, Si 기판 위에 GO를 스핀 코팅하고 이를 하이드라진 증기 환원 처리하여 모폴로지를 유지한 채 환원시킨 후, 이를 광학 현미경을 통해 관찰하는 일련의 단계를 보여준다.

2.5 그린 필터 및 이미지 채널 분리

광원 조건으로 백색광과 그린 필터(Green Interference Filter, YM-GIF@25 GIF)를 이용한 녹색광원을 고려하였고, 얻어진 이미지의 RGB 채널 분리를 통해 선명도를 비교하였다.

3. 결 과

3.1 산화 그래핀 분석 결과

Fig. 2는 제조된 GO의 FT-IR과 X-ray 분석 결과를 나타내었다. IR 스펙트럼으로부터 hydroxyl C-O(1041 cm^{-1}), epoxy C-O(1175 cm^{-1}), aromatic C=C(1615 cm^{-1}), carboxyl C=O (1718 cm^{-1}), O-H(3420 cm^{-1}) peak이 관찰되어 많은 산소 기반 작용기가 있음을 확인하였고, 이를 통해 건전한 GO가 제조되었음을 확인하였다. 또한 XRD 분석 결과, 2θ = 9.35°에서 높은 intensity를 갖는 (002) peak이 관찰되었고, 이를

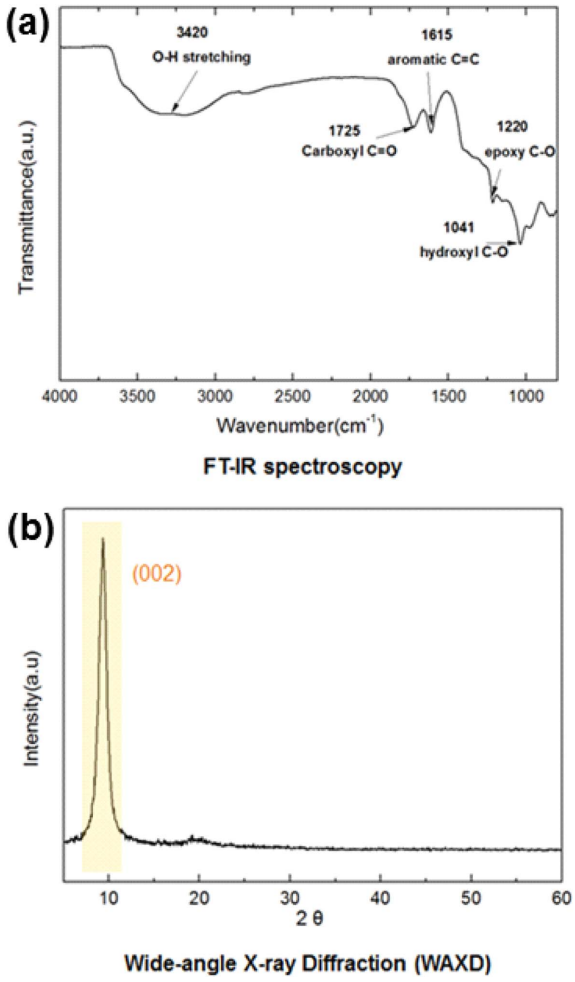

Fig. 2. (a) FT-IR spectra and (b) X-Ray diffractogram of graphene oxide

통해 산화 그래핀 면간 거리가 0.95 nm라는 것을 확인할 수 있었다. GO는 산화 과정에서 생성된 다양한 산소 작용기로 인해서 면간의 거리가 대략 1 nm에 해당한다는 것을 볼 때[15], 본 연구의 제조법을 통해 단일층의 GO가 잘 제조되었음을 알 수 있다.

3.2 하이드라진 증기 환원에 따른 이미지 분석

GO 또는 RGO 광학 이미지에 대한 선명도는 측정된 이미지의 각각 0~255의 단계로 구성되는 Red, Green, Blue의 값을 다음과 같은 식에 적용하여 계산된 C(Contrast, 대비) 값을 비교함으로써 정량적인 분석을 시도하였다[9,10].

$$C = \frac{|X_{substrate} - X_{sample}|}{X_{substrate}}, \quad X = \sqrt{(R^2 + G^2 + B^2)/3} \qquad (1)$$

여기서 C는 Contrast, X는 각 R, G, B 값의 RMS 평균값, $C_{substrate}$는 Substrate R, G, B 값에 대한 RMS(Root Mean Square) 평균값, C_{sample}는 Sample의 R, G, B 값에 대한 RMS 평균값을 나타낸다.

먼저 제조된 GO를 하이드라진 증기로 환원하여 RGO의 광학 이미지를 측정하였다. Fig. 3(a)와 (b)는 각각 수 μm 크기의 GO에 대한 TEM 및 AFM 이미지이다. TEM과 AFM은 일반적인 수 μm 이하 크기 GO에 대한 분석이 용이한 반면, 본 연구에서 사용된 수십 μm 이상의 크기를 갖는 GO에 대해서는 측정 범위 제한으로 인해 이미지 분석이 어렵다. 반면 광학 현미경은 비교적 낮은 배율에서 관찰이 가능하기 때문에 넓은 면적을 갖는 샘플에 대해 이미지 분석이 가능하다는 장점을 갖는다. Fig. 3(c)와 (d)는 각각 하이드라진 증기 환원 처리 전후 GO의 광학 이미지를 비교한 것이다. GO의 경우 기판과의 대비가 적어 판별이 어려운 반면 RGO는 색상 대비가 뚜렷하여 선명한 RGO의 층 수, 형상 및 접혀진 상태 등을 쉽게 판별할 수 있다. 실제로 하이드라진 처리 후 C 값이 0.013에서 0.027로 약 2배 이상 향상되었다. 이는 본 연구에서 수행한 GO의 환원처리 방법을 통해 높은 이미지의 선명도를 확보할 수 있음을 나타낸다.

3.3 광원의 파장에 따른 이미지 분석

광원의 파장에 따라 그래핀 이미지의 선명도가 다르다는 점을 이용하여 광학 현미경의 기본 백색 광원과 녹색 필터를 통한 관찰에서의 그래핀 광학 이미지의 선명도 및 대비값(Contrast)를 비교하였다.

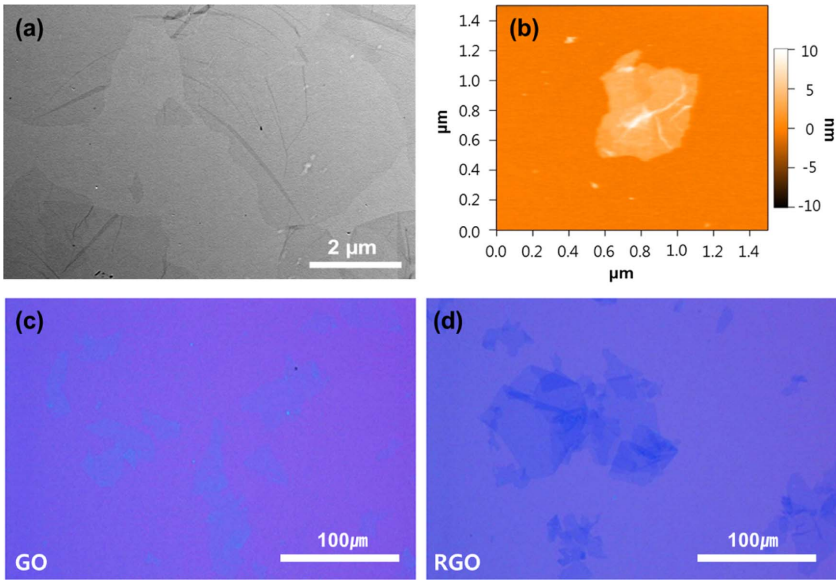

Fig. 3. Morphological analysis. The GO sheets via TEM (a), AFM (b) and optical microscope (c). (d) An optical microscopic image of RGO sheets after hydrazine vapor reduction

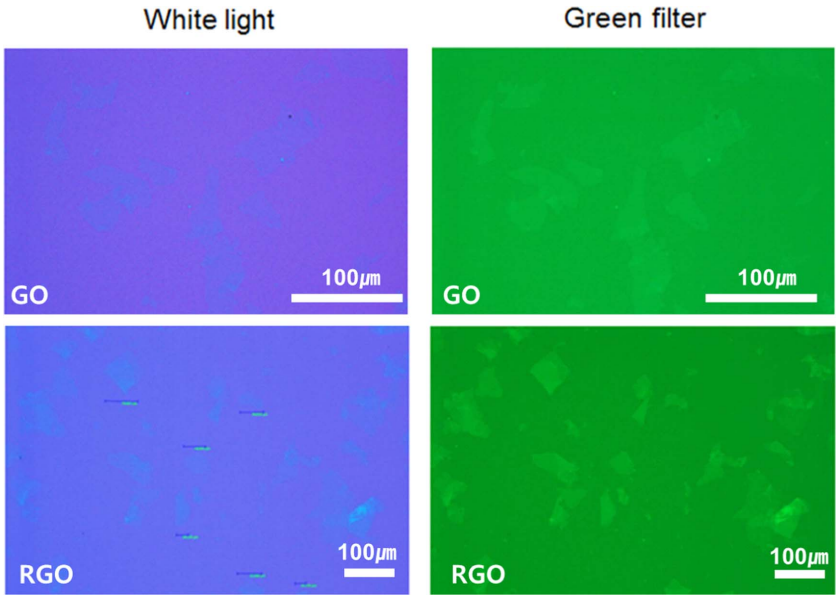

Fig. 4. Optical microscopic images of GO and RGO under white and green-filtered lights

Fig. 4는 GO와 RGO에 대해 백색광과 그린 필터를 적용하여 측정한 광학 이미지 결과이다. GO의 경우, 백색광 하에서 C = 0.0015, 그린 필터 하에서 C = 0.045로, 그린 필터를 통해 대비값이 약 30배 향상되었다. RGO 역시 그린 필터를 사용했을 때 약 5배 높은 대비값이 측정되었다. 이는 GO와 RGO 모두 백색광보다 그린 필터를 사용하여 녹색 광원을 위주로 조사하였을 때 보다 선명한 그래핀 이미지를 얻을 수 있음을 나타낸다.

3.4 이미지 채널 분리를 통한 분석

그러나 위와 같이 필터를 사용하게 되면 광학 측정 시 전체적인 광량이 줄게 되어 이미지의 밝기가 줄어드는 단점이 있기 때문에, 필터를 사용하지 않고 얻어진 이미지의 데이터 분리만으로도 그래핀 이미지의 선명도를 높일 수 있는 방법에 대하여 연구하였다.

이 방법에서는 백색광 및 녹색광 하에서 얻어진 이미지의 RGB 값을 각각의 채널로 분리하여 새로운 이미지로 추

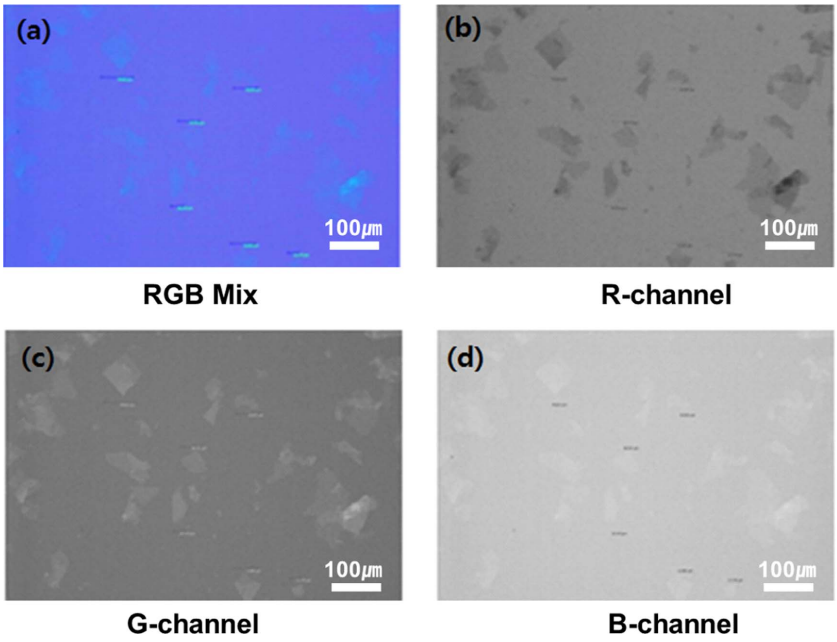

Fig. 5. Optical microscopic image of RGO under white light and its RGB Channel separation (a) RGB mix, (b) Red-channel, (c) Green-channel, (d) Blue-channel

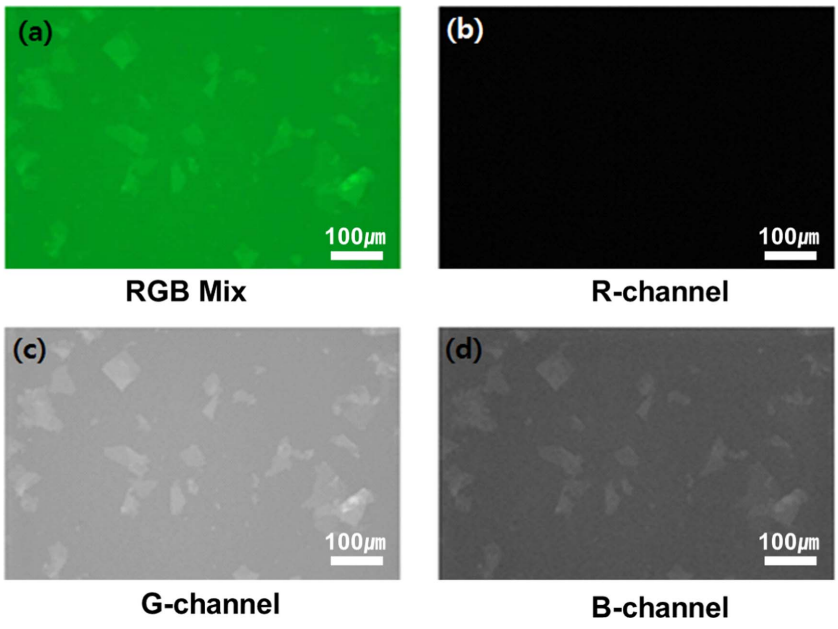

Fig. 6. Optical microscopic image under green-filtered light and its RGB Channel separation (a) RGB mix, (b) Red-channel, (c) Green-channel, (d) Blue-channel

출하는 기법을 사용하였다. Fig. 5에서 RGB 채널 분리 전 RGO의 C 값은 $C_{rgb} = 0.00017$이며 각 채널 분리 후 $C_{red} = 0.061$, $C_{green} = 0.053$, $C_{blue} = 0.02$로, 백색광 이미지에 대해서는 Red 채널로 분리되었을 때 가장 선명한 이미지를 얻을 수 있었다. Fig. 6와 같이 그린 필터로부터 얻은 이미지에 대해서도 Green 채널로 분리되었을 때 가장 높은 C 값 ($C_{green} = 0.05$)과 가장 선명한 이미지를 얻을 수 있음을 관찰하였다. 또한 녹색필터를 사용한 이미지의 경우 Red 데이터가 존재하지 않음을 확인하였다.

3.5 GO와 RGO에 대한 이미지 채널 분리

GO와 RGO를 백색광에서 촬영한 광학 이미지에 대해 RGB 채널로 분리하고 이를 비교 관찰하였다. Fig. 7과 8은 백색광에서 GO와 RGO의 이미지 데이터 값을 세가지 채널로 분

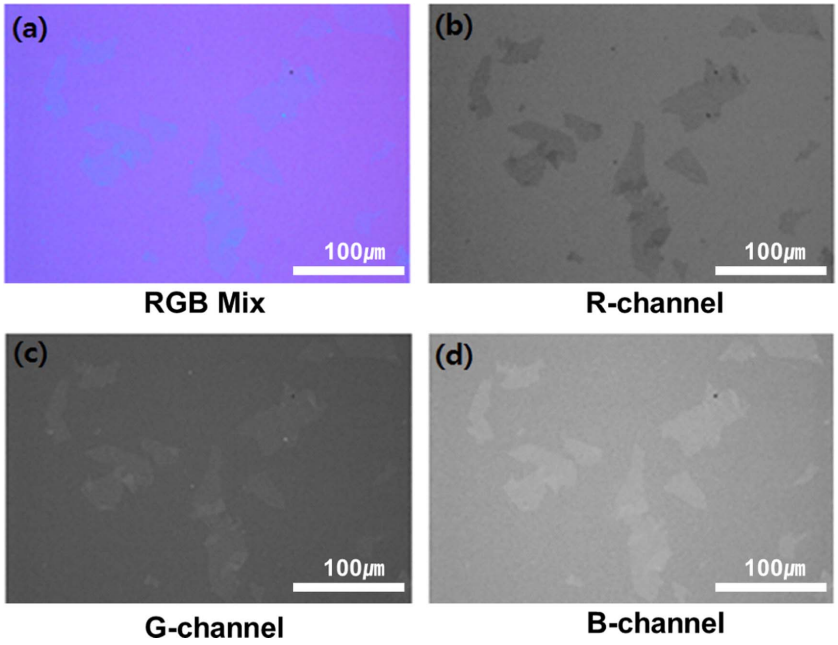

Fig. 7. Optical microscopic image of GO and its RGB Channel separation (a) RGB mix, (b) Red-channel, (c) Green-channel, (d) Blue-channel

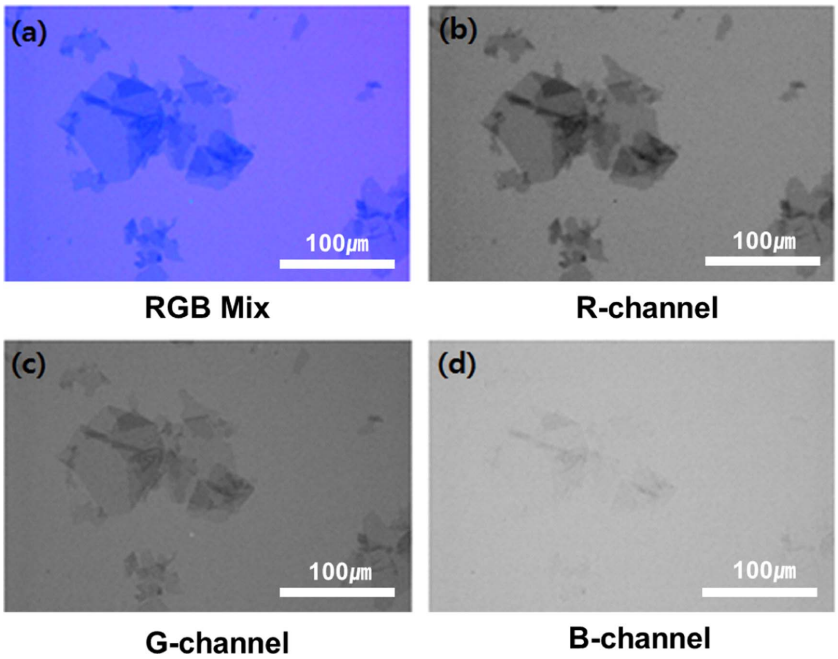

Fig. 8. Optical microscopic image of RGO and its RGB Channel separation (a) RGB mix, (b) Red-channel, (c) Green-channel, (d) Blue-channel

리한 결과를 보여준다. GO와 RGO 모두 Red 채널에서 가장 높은 C값($C_{GO,red}$ = 0.064, $C_{RGO,red}$ = 0.14)을 보여 분해능이 높은 이미지를 확보할 수 있었다. 이처럼 RGB 채널 분리 방법을 사용하게 됨으로써 전체적인 광량이나 이미지 밝기가 줄어드는 단점을 없애고, 그래핀 광학 이미지의 선명도를 높일 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 GO의 크기 및 형상의 용이한 관찰을 위해 광학 현미경 측정 조건을 탐색하는 연구를 수행하였다. 실험에 필요한 단일층 GO는 수정된 Hummers 방법을 이용하여 제조하였다. 제조된 GO의 광학 관찰을 위해 SiO_2 절연층이 300 nm 두께로 코팅된 Si 기판 위에 GO 용액을 스핀 코팅하여 샘플을 준비하였다. 이를 통해 GO의 재응집을 막고 기판 상에서 잘 분산된 상태의 모폴로지를 유지하였으며, 동시에 하이드라진 증기 환원 처리를 수행하여 대비도가 높고 선명한 RGO 광학 관찰 조건을 수립하였다. 또한 그린 필터의 도입을 통해 백색광에서의 이미지 보다 선명한 그래핀 이미지 관찰 조건을 확인하였다. 추가적으로 필터의 사용 대신 이미지 데이터만의 RGB 채널 분리만으로도 선명한 이미지를 얻을 수 있다는 것을 확인하였고, GO와 RGO 모두 백색광 이미지에 대해 Red 채널에서의 고대비 이미지를 얻을 수 있는 관찰 조건을 확보하였다. 본 연구에서 수행한 광학현미경을 이용한 그래핀 측정 방법은 최근 각광 받고 있는 h-BN 및 MoS_2와 같이 2차원 평면 특성을 갖는 다양한 전이 금속 칼코겐 나노 물질에 대한 적용이 가능할 것으로 기대된다.

후 기

본 연구는 산업통상자원부 한국산업기술평가관리원이 지원하는 그래핀 소재-부품 기술개발사업의 “고품질 그래핀 제조 및 다기능 표면처리강판 기술개발(10044338)” 연구과제로 수행된 것이며, 지원에 대해 진심으로 감사드립니다.

REFERENCES

1. Park, S., “History of Graphene Oxide and Future Direction,” *KIC News*, Vol. 16, No. 3, 2013.
2. Castro Neto, A.H., Guinea, F., Peres, N.M.R., Novoselov, K.S., and Geim, A.K., “The Electronic Properties of Graphene,” *Reviews of Modern Phyics,* Vol. 81, 2009, pp. 109-162.
3. Beenakker, C.W.J., “Andreev Reflection and Klein Tunneling in Graphene,” *Reviews of Modern Phyics,* Vol. 80, 2008, pp. 1337-1354.
4. Park, S., and Ruoff, R.S., “Chemical Methods for the Production of Graphenes,” *Nature Nanotechnology,* Vol. 4, 2010, pp. 217-225.
5. Dreyer, D.R., Park, S., Bielawski, C.W., and Ruoff, R.S., “The Chemistry of Graphene Oxide,” *Chemical Society Reviews,* Vol. 39, 2010, pp. 228-240.
6. Jeong, S.Y., Kim, S.H., Han, J.T., Jeong, H.J., Yang, S., and Lee, G., “High-performance Transparent Conductive Films Using Rheologically Derived Reduced Graphene Oxide,” *ACS Nano,* Vol. 5, 2011, pp. 870-878.
7. Dinh, L.D., and Gang, H.H., “Probing Graphene Grain Boundaries with Optical Microscopy,” *Nature,* Vol. 490, 2012, pp. 235-240.
8. Zhao, J., Pei, S., Ren, W., Gao, L., and Cheng, H.M., “Efficient Preparation of Large-area Graphene Oxide Sheets for Transparent Conductive Films,” *ACS Nano,* Vol. 4, 2010, pp. 5245–5252.
9. Jung, I., Ra, Y.J., Son, J.Y., Kang, Y.T., and Rhee, K.Y., “Reconstruction of Optical Images of Graphene-based Materials Coated on Dielectric Substrates,” *Optical Engineering*, Vol. 52, 2013, pp. 023601.
10. Wang, Y.Y., Gao, R.X., Ni, Z.H., Hui, H., Guo, S.P., Yang, H.P., Cong, C.X., and Ting, Y., “Thickness Identification of Two-dimensional Materials by Optical Imaging,” *Nanotechnology*, Vol. 23, 2012, pp. 495713.
11. Blake, P., Hill, E.W., Castro Neto, A.H., Novoselov, K.S., Jiang, D., Yang, R., Booth, T.J., and Geim, A.K., “Making Graphene Visible,” *Applied Physics Letters*, Vol. 91, 2007, pp. 063124.
12. Hummers, W.S., and Offeman, R.E., “Preparation of Graphitic Oxide,” *Journal of the American Chemical Society,* Vol. 80, 1958, pp. 1339.
13. Stankovich, S., Piner, R.D., Chen, X.Q., Wu, N.Q., Nguyen, S.B.T., and Ruoff, R.S., “Stable Aqueous Dispersions of Graphitic Nanoplatelets *via* the Reduction of Exfoliated Graphite Oxide in the Presence of Poly (sodium 4-styrene sulfonate),” *Journal of Materials Chemistry,* Vol. 16, 2006, pp. 155-158.
14. Becerril, H.A., Mao, J., Liu, Z., Stoltenberg, R.M., Bao, Z., and Chen, Y., “Evaluation of Solution-Processed Reduced Graphene Oxide Films as Transparent Conductors,” *ACS Nano*, Vol. 2, 2008, pp. 463-470.
15. Marcano, D.C., Kosynkin, D.V., Berlin, J.M., Sinitskii, A., Sun, Z., Sleasarev, A., Alemany, L.B., Lu, W., and Tour, J.M., “Improved Synthesis of Graphene Oxide,” *ACS Nano*, Vol. 4, 2010, pp. 4806-4814.