

## 그래핀의 나노스케일 마찰 및 표면 특성에 대한 연구동향

윤민아<sup>1,2</sup> · 김광섭<sup>3,4\*</sup> · 조대현<sup>5‡</sup>

<sup>1</sup>한국과학기술연합대학원대학교 나노메카트로닉스학과 박사과정생

<sup>2</sup>한국기계연구원 나노융합장비연구부 학생연구원

<sup>3</sup>한국과학기술연합대학원대학교 나노메카트로닉스학과 교수

<sup>4</sup>한국기계연구원 나노융합장비연구부 책임연구원

<sup>5</sup>경상국립대학교 메카트로닉스공학부 부교수

### Research Trends in the Nanoscale Friction and Surface Characteristics of Graphene

Min-Ah Yoon<sup>1,2</sup>, Kwang-Seop Kim<sup>3,4\*</sup> and Dae-Hyun Cho<sup>5‡</sup>

<sup>1</sup>Ph.D Student, Department of Nano-Mechatronics, University of Science and Technology (UST)

<sup>2</sup>Researcher, Nano-Convergence Mechanical Systems Research Division, Korea Institute of Machinery and Materials (KIMM)

<sup>3</sup>Professor, Department of Nano-Mechatronics, University of Science and Technology (UST)

<sup>4</sup>Principal Researcher, Nano-Convergence Mechanical Systems Research Division, Korea Institute of Machinery and Materials (KIMM)

<sup>5</sup>Associate professor, Dept. of Mechatronics Engineering, Gyeongsang National University

(Received August 16, 2021 ; Revised October 12, 2021 ; Accepted October 14, 2021)

**Abstract** – Since the discovery of single-layer graphene, exploiting graphene’s excellent physical/chemical properties in tribology systems has been a topic of interest in academia over the last few decades. There is no doubt that understanding the underlying friction mechanism of graphite should precede this. Even now, new properties of graphene are being reported in academia, and based on this, studies exploring the origins of graphene’s surface properties and friction characteristics in a wide range of scales are also being performed. From the perspective of lubrication engineering, graphene research can be largely divided into studies that 1) reveal its basic friction mechanism at the nanoscale and 2) explore its application in macroscale sliding systems. At the nanoscale, the basic friction mechanism of graphene is mainly due to its atomic thickness. In this paper, the various research on the nanoscale friction and surface characteristics of graphene is reviewed. Graphene surface properties, such as wettability and surface energy and the basic friction mechanisms of graphene attributed to adhesion, electron-phonon scattering, bending stiffness, and the underlying substrate, are summarized. Further, we provide the research outcomes on the superlubricity of graphene. Finally, the potential application and challenges of the superlubricity of graphene are highlighted. Through this, we intend to provide summarized information to researchers interested in the tribological properties of graphene and help set the direction of future research.



© Korean Tribology Society 2021. This is an open access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License(CC BY, <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>), which permits unrestricted use, distribution, and reproduction of the work in any medium, provided the original authors and source are properly cited.

**Keywords** – graphene(그래핀), friction(마찰), surface characteristics(표면 특성), superlubricity(초윤활성)

\*Corresponding author: Kwang-Seop Kim

Tel: +82-42-868-7770, Fax: +82-42-868-7884

E-mail: [kskim@kimm.re.kr](mailto:kskim@kimm.re.kr)

<http://orcid.org/0000-0003-4939-1973>

<http://orcid.org/0000-0003-0160-6592> (Min-Ah Yoon)

‡Corresponding author: Dae-Hyun Cho

Tel: ++82-53-810-3538, Fax: +82-53-810-4627

E-mail: [cho@gnu.ac.kr](mailto:cho@gnu.ac.kr)

<http://orcid.org/0000-0002-6208-3142>

## 1. 서 론

미끄럼 시스템을 구성하는 재료의 선택은 설계자가 의도하는 마찰력과 마모 수명에 따라 다양한 물리/화학적 특성을 고려하여 이루어진다. 하중을 견디기 위한 구조 재료의 경우 마찰 및 마모 특성이 반드시 우수하지는 않다. 때문에 윤활유의 사용이 제한되는 경우, 적합한 물리/화학적 특성을 갖는 박막 재료를 구조재료 표면에 적용함으로써 설계자가 원하는 마찰 성능 및 수명을 갖는 미끄럼 시스템을 구성한다[1].

단결정 그래핀(graphene)의 탄성계수는 1 TPa로 다이아몬드의 탄성계수 수준으로 매우 높고, 인장 강도의 경우 130 GPa로서 현재까지 측정된 물질 중 가장 높다[2]. 또한 압입 시험을 수행했을 때, 소성변형 없이 약 25%의 변형율을 견디고, 화학적으로 매우 안정하다[2,3]. 이러한 특성들은 그래핀이 박막 재료로 사용할 때 설계자가 요구하는 적절한 마찰력을 물리/화학적 변화 없이 오랜 시간 유지하는데 적합하고, 뛰어난 내마모/내부식 특성을 갖는다는 것을 의미한다.

그래핀의 모물질(mother material)인 흑연(graphite)은 이황화몰리브덴(molybdenum disulfide)과 함께 고체 윤활제로서 널리 사용되던 물질이다. 격자구조를 살펴보면, 탄소원자가 평면방향의 육각형 고리형태로 공유결합하고, 결합한 평면이 A-B-A-B 순서로 조밀하게 적층된 조밀육방격자(hexagonal close packed lattice)이다[3]. 공유결합한 평면 사이의 결합은 반데르발스 력(Van der Waals force)으로 유지되는데, 평면 사이에 전단력이 작용할 경우 쉽게 분리가 가능하다. 따라서 매크로스케일(macroscale)에서 마찰력을 측정하면 매우 낮은 마찰력을 관찰할 수 있다[4,5]. 더불어 고체 윤활제로 사용했을 때, 전단력 또는 마찰력에 의해 분리된 플레이크(flake) 형태의 마모 입자(wear debris)는 미끄럼 시스템 안에서 표면에 잘 접촉되기 때문에 저마찰 특성을 오랜 시간 유지한다[5]. 또한 평면방향의 공유결합은 화학적으로 안정하며, 산소를 포함한 대기 중에서 700°C까지는 안정하여 산화에 의해 이산화탄소로 변하지 않는다[6]. 이러한 특성들이 고체윤활제로서 흑연이 널리 사용된 이유이다.

탄소원자들이 1차원 형태로 결합한 탄소나노튜브(carbon nanotube) 역시 우수한 물리/화학적 특성을 보이고, 트라이볼로지적 특성(tribological characteristics)에 관한 많은 연구들이 수행되었다. 예를 들어, 상온의 폴리알파올레핀 (polyalphaolefin, PAO) 윤활상태에서 AISI 52100 강을 핀/평판(Pin/Flat) 형태로 접촉시키고, 2.5 mm/s의 속도와 0.83-1.42 GPa의 접촉압력에서 마찰시험을 수

행했을 때, 0.25이상의 마찰계수가 관찰되었으나, PAO에 1 wt%의 탄소나노튜브가 첨가될 경우 마찰계수는 0.1 미만으로 감소하는 것으로 나타났다[7]. 윤활유 첨가제와 더불어 박막 재료[8,9] 또는 복합재료로서[10-12] 활용되었을 때에도 우수한 마찰/마모 특성이 관찰된 바가 있다. 그 밖에 사면체 비정질 카본 (ta-C)[13], 탄소 나노어니온(carbon nano-onion)[14], 그리고 나노결정질 다이아몬드(nanocrystalline diamond)[15]등에서도 우수한 트라이볼로지적 성능이 관찰되었다. 이들에게서 우수한 트라이볼로지적 성능이 나타나는 이유는 앞서 언급한 그래핀 및 탄소나노튜브와 같이 공유결합에 기반한 탄소 재료의 우수한 물리/화학적 특성때문이다.

따라서 탄소가 2차원 형태로 결합한 그래핀의 발견 및 탄소나노튜브 이상의 우수한 물리/화학적 특성의 발견으로 윤활공학자들은 그래핀의 마찰/마모 특성에 관심을 갖게 되었다. 윤활공학 관점에서 그래핀에 대한 연구는 크게 1) 나노스케일에서 기본적인 마찰 메커니즘을 밝히는 분야와 2) 매크로스케일 미끄럼 시스템에서의 활용방안을 탐색하는 분야로 나눌 수 있다. 나노스케일에서 그래핀의 기본적인 마찰 메커니즘은 주로 그래핀이 원자 수준의 두께에서 오는 특별함에 기인한다. 주로 원자힘현미경(atomic force microscopy)을 이용하여 실험들이 수행되거나[16,17], 분자동역학 시뮬레이션(molecular dynamics simulation) 또는 밀도범함수 이론(density functional theory)을 기초로 이론연구가 수행된다[18,19]. 매크로스케일 미끄럼 시스템으로의 활용은 윤활제로서의 활용을 포함하여, 그래핀을 이용한 전자소자나 기계장치 그리고 전사 과정에서 발생하는 공학적 문제들을 해결하는데 중점을 두고 있다[20]. 본 논문에서는 그래핀의 나노스케일 마찰 및 표면 특성에 대한 기존 연구결과를 조사하고 정리하였으며, 특히 전자-포논 산란(electron-phonon scattering), 점착 특성(adhesion characteristics), 굽힘강성(flexural rigidity), 기판(substrate) 등이 나노스케일 마찰 특성에 미치는 영향에 대해 심도있게 논의하였다. 또한 최근 에너지 절약 및 부품 내구도 향상과 관련하여 이슈가 되고 있는 그래핀의 초윤활성(superlubricity)에 대한 기존 연구결과 및 동향을 조사하여 정리하였다. 이를 통하여 그래핀의 트라이볼로지 특성에 관심을 갖는 연구자들에게 요약된 정보를 제공하고, 향후 연구 방향 설정에 도움이 되고자 한다.

## 2. 그래핀의 표면 특성

그래핀은 탄소 원자층 한 층(single-atom-thick sheet)

으로 이루어져 있어 두께가 0.34 nm로 매우 얇기 때문에, 기계적 강도가 높음에도 불구하고 매우 유연하여 원하는 기판 표면에 다양한 전사방법으로 코팅될 수 있다 [20,21]. 그래핀이 코팅된 기판 표면은 기존 기판 표면과는 다른 물접촉각 및 표면에너지, 점착 특성을 보인다. 하지만 그래핀 두께가 원자층 한층이라는 구조적인 특징으로 인해 기판의 표면특성이 그래핀을 투과하여 나타나는 젖음 투과성(wetting transparency)이라는 매우 독특한 특성을 보이는 경우도 있다[22,23]. 또한 그래핀이 유연하긴 하지만 전사공정을 통해 기판 표면의 미세한 표면 형상에 따라 밀착되게 그래핀을 코팅하기는 매우 어려우며, 그로 인해 그래핀과 기판 사이의 계면에는 어느 정도의 공기와 수분이 존재하게 된다. 따라서 그래핀의 두께에 따른 굽힘 강성 및 기판의 표면 거칠기에 따라, 그래핀과 기판 사이의 밀착정도가 달라질 수 있으며, 이는 젖음투과성 및 표면에너지, 점착 및 마찰 특성에 영향을 미칠 수 있다. 현재 그래핀의 응용을 위해 활발히 연구가 진행되고 있는 연구주제로서 다양한 연구 결과가 보고되고 있으며, 상충된 결과가 보고된 경우도 종종 있다. 본 장에서는 그래핀의 독특한 젖음 투과성 및 전사 방법에 따른 표면에너지 변화, 마찰 및 점착 특성에 대해 지금까지 보고된 연구결과를 소개하고자 한다.

2-1. 그래핀의 젖음 투과성

그래핀의 표면 특성에 따라 그래핀의 표면 에너지나 기판과의 점착 특성이 바뀌므로 [24] 그래핀의 점착 및 마찰에 관한 연구를 수행하기 앞서 그래핀의 표면 특성에 대해 이해하는 것이 필요하다. 그래핀의 표면 특성 중 그래핀의 매우 얇은 두께로 인해 젖음 투과성(wetting transparency)이 발생하며 이에 대해 다양한 의견이 제시되고 있다[22-26]. 젖음 투과성 현상은 그래핀이 코팅되기 전의 샘플의 접촉각과 그래핀이 코팅된 후 그래핀/기판 샘플의 접촉각의 차가 10° 이내로 그래핀 코팅 전 후의 접촉각이 유사한 현상을 가리킨다[22]. 그래핀이 코팅된 기판의 전기 및 열적인 특성은 변화되지만 그래핀/기판의 접촉각은 유지된다고 보고된 바가 있다[22]. 이때 advancing과 receding 접촉각 차를 통해 금속 거칠기(metallic roughness)와 화학적 이질성(chemical heterogeneities)을 확인할 수 있는데 이 때 접촉각 차가 10도 이하이면 거칠기 또는 화학적 이질성의 영향을 무시할 수 있다고 보고되었다[27]. Rafiee 등[22]과 Shih 등[23]은 그래핀의 젖음 투과성은 기판의 접촉각에 따라 달라질 수 있음을 보고하였다. 즉, 기판의 접촉각이 30°보다 크고 90°보다 작은 기판에 대해서는 젖음 투과성이 나

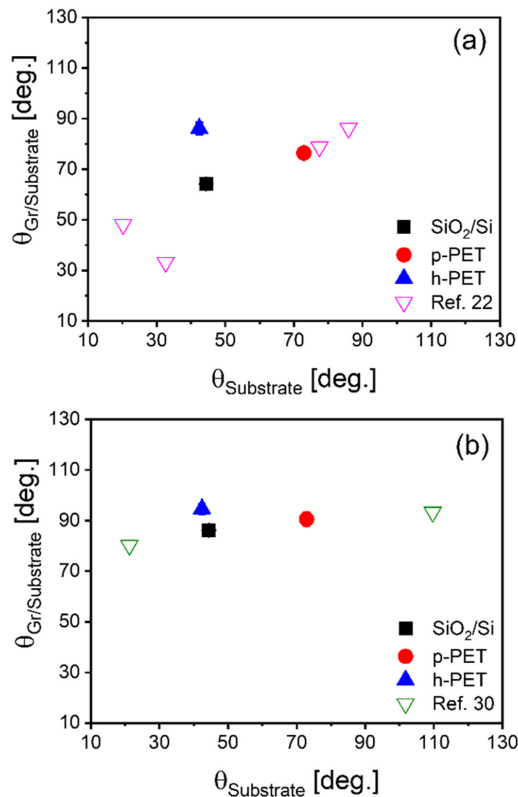


Fig. 1. Water contact angles of (a) wet and (b) dry transferred graphene on substrates as a function of water contact angles of substrates[21].

타나지만, 30° 보다 작거나 90° 보다 큰 기판은 젖음 투과성을 보이지 않는다고 보고하였다. 반면, Shih 등[25]은 그래핀은 반투명 물질이기 때문에, 그래핀이 기판 위에 전사된 경우 물과 기판 사이에서 작용하는 반데르발스 상호작용이 30% 정도만 그래핀을 투과한다고 보고하였다. 또한 기판 위에 그래핀이 층별로 코팅될 때 Rafiee 등은 기판에 따라 3층까지는 물접촉각이 서서히 증가하나 단계적으로 증가하고, 4층 이상부터는 급격하게 증가하여 6층 이상에서는 그래파이트 (Highly oriented pyrolytic graphite, HOPG)와 유사한 접촉각을 보인다고 보고하였다[26]. Raj 등[26]은 그래핀이 기판에 코팅되면 기판에 관계없이 advancing 접촉각은 HOPG의 접촉각과 유사한 반면, receding 접촉각은 3층일 때 HOPG의 접촉각과 유사한 값을 나타낸다고 보고하였다. Yoon 등[21]은 그래핀을 기판에 코팅하는 방법에 따라 그래핀/기판의 접촉각이 달라진다고 보고하였다. 습식 코팅 방법의 경우, 그래핀이 코팅된 후 그래핀/기판의 접촉각은

기판의 접촉각과 선형적인 관계를 보이며, 이는 젖음 투과성이 존재함을 의미한다. 하지만 예외적으로 h-PET의 경우에는 물 접촉각이 약 45°로, 물 접촉각이 30° 보다 크고 90° 보다 작은 기판임에도 불구하고 기판 표면에 산화층이 존재하여 기판에 대한 그래핀의 젖음 투과성 현상이 관찰되지 않았다. (Fig. 1a). 반면, 건식 코팅 방법의 경우, 기판에 따라 물 접촉각이 다양하게 측정되었음에도 불구하고 그래핀/기판의 물 접촉각은 약 90°로 일정한 값이 측정된 것을 확인할 수 있다 (Figure 1b). 즉, 그래핀의 젖음 투과성은 기판의 표면 특성뿐만 아니라 그래핀을 코팅하는 방법에 따라서도 크게 달라질 수 있음을 확인하였다. 현재까지 그래핀의 젖음 투과성에 대해서는 세계 여러 그룹에서 연구를 진행하고 있지만, 아직까지 일치된 결론은 내리지 못한 상황이다.

## 2-2. 그래핀의 표면에너지

그래핀의 표면에너지는 측정가능한 그래핀의 표면 특성 중 하나로, 일반적으로 표면에너지가 높은 샘플은 점착력이 크게 측정되고[28], 이로 인해 마찰초기에 마찰력 및 마모량이 증가할 수 있다. 그래핀의 표면/계면 에너지를 측정하는 방법은 나노파티클을 이용한 에너지 측정 방법, 블리스터 (blister) 실험, 이중 캔틸레버 빔 (double cantilever beam, DCB) 실험, 원자힘 현미경 (atomic force microscopy, AFM)을 이용한 점착력 측정, 접촉각 측정을 이용한 표면에너지 측정 등이 존재한다 [21,29-40]. 그러나 위의 방법들은 그래핀 표면의 국소적인 부분의 표면에너지만 측정하거나 샘플 제작 시 사용하는 에폭시 등의 접착제의 영향이 결과에 반영될 수 있는 문제가 있다. 따라서 기판 및 그래핀/기판 샘플의 표면 에너지를 극성과 무극성으로 구분해서 측정하기 위해 접촉각 측정 방법이 주로 사용되었다[24,39,40]. Kozbial 등[24]은 화학기상 증착방법(chemical vapor deposition, CVD)으로 합성된 그래핀/구리 표면에 시간이 지남에 따라서 4가지 용액을 이용하여 접촉각을 측정하였고, 측정된 접촉각을 이용하여 Fowkes, Owens-Wendt, Neumann 모델을 사용하여 그래핀의 표면에너지를 계산하였다. 그래핀/기판에서 전체 표면에너지 중 극성 에너지는 약 10%의 비율로 측정되었는데 이는  $\pi$  수소 결합, 표면 손상 및 부분적인 젖음 투과성 때문이라고 보고하였다. Du 등[39]은 극성 용액인 물과 무극성 용액인 디요오드화메탄 용액을 사용하여 접촉각을 측정하였고 그래핀이 기판에 코팅되었을 때 극성 에너지의 투과율은 약 18.3%로 그래핀의 젖음 투과성은 기판과 용액의 극성에 의존적이라고 보고하였다. 또한 Yoon 등[40]은 3가지 용액을

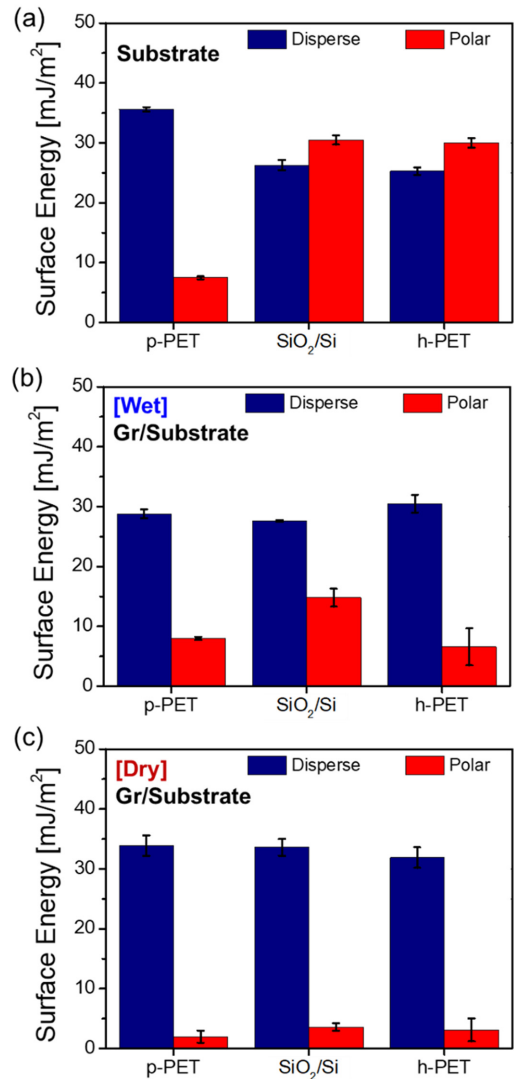


Fig. 2. Surface energies of p-PET, SiO<sub>2</sub>/Si, and h-PET substrates (a), wet-transferred graphene on the substrates (b), and dry-transferred graphene on the substrates (c) [40].

이용하여 그래핀/기판의 접촉각을 측정하였고, 그 결과를 토대로 그래핀을 기판에 코팅하는 방법에 따른 그래핀/기판의 표면에너지를 계산하였다. 서로 다른 세 기판 p-PET, SiO<sub>2</sub>/Si 및 h-PET의 표면에너지는 각각 43, 57, 55 mJ/m<sup>2</sup>으로 측정되었으며, p-PET의 극성과 무극성 에너지는 8과 35 mJ/m<sup>2</sup>, SiO<sub>2</sub>/Si의 극성과 무극성 에너지는 31과 26 mJ/m<sup>2</sup>, h-PET의 극성과 무극성 에너지는 30과 25 mJ/m<sup>2</sup>으로 측정되었다(Fig. 2a). 각 기판에 습식 코

팅 방법으로 그래핀을 코팅한 경우, 무극성 기판인 p-PET에 그래핀을 코팅하면 표면에너지 중 무극성 에너지는 20% 감소한 반면, 극성 에너지는 거의 변화가 없었다. 하지만, 극성 기판인 SiO<sub>2</sub>/Si, h-PET에 그래핀을 전사하면 무극성 에너지는 거의 유사하거나 오히려 약간 증가한 반면, 극성 에너지는 50~78% 감소하였다. 즉, 무극성 특성의 그래핀이 무극성 기판에 코팅되면 무극성 에너지는 감소하고, 극성 기판에 그래핀이 코팅되면 극성 에너지가 크게 감소하여 그래핀/기판의 표면에너지가 전체적으로 감소하는 것을 확인하였다(Fig. 2b). 건식 코팅 방법으로 그래핀을 기판에 코팅한 경우, 그래핀/기판의 표면에너지는 기판에 상관없이 무극성 에너지는 32~34 mJ/m<sup>2</sup>로 유사해지고, 극성에너지는 4 mJ/m<sup>2</sup> 이하로 크게 감소함을 확인하였다(Fig. 2c).

위의 연구결과들을 통해 그래핀의 젖음 투과성은 몇몇 용액과 기판의 조합에서만 나타나며, 그래핀을 기판에 코팅하는 방법에 따라라도 표면에너지가 달라질 수 있음을 알 수 있다. 또한 기판에 건식 코팅방법으로 코팅된 그래핀과 같이 기판과의 밀착성이 좋지 않은 경우, 기판에 관계없이 그래핀/기판의 표면에너지가 35~37 mJ/m<sup>2</sup>로 일정한 값을 갖으며, 그래핀 층 수가 증가할수록 표면에너지가 감소하는 것을 확인하였다.

### 2-3. 마찰과 점착 사이의 상관관계

점착력은 일반적으로 접촉하는 두 표면사이에 작용하는 모세관력, 반데르발스력, 정전기력, 화학적 결합에 의해 발생하며[28], 나노스케일의 마찰 거동에 영향을 미치는 중요한 요인으로 고려되고 있다 [29,41]. 점착력은 마찰 성능을 바꿀 수 있고 고착, 신뢰성 하락, 마모의 가속 등의 원치 않는 효과를 유발하기 때문이다 [42,43]. 특히, 마이크로전기기계시스템 (micro-electromechanical system, MEMS) 및 나노전기기계시스템 (nano-electromechanical system, NEMS)의 경우, 점착 및 마찰 문제는 MEMS와 NEMS의 구동 및 수명에 지대한 영향을 미치기 때문에 매우 중요한 문제로 다뤄지고 있다[44-46]. 그래핀과 같은 2차원 물질의 경우, 두께가 원자층 1층으로 매우 얇기 때문에, 그래핀의 점착력은 그래핀과 기판의 접촉 상태와 접촉면적에 영향을 줄 수 있으며, 그래핀이 놓여져 있는 기판의 표면 특성에 따라서도 그래핀의 마찰 특성에 영향을 미칠 수 있다[18,47-49]. 그래핀과 기판 사이의 점착력이 상대적으로 약한 경우, 그래핀의 마찰력은 접촉 하중에 대해 선형적으로 증가하였다. 그러나 그래핀과 기판 사이의 점착력이 강한 경우에는 접촉 하중에 대한 마찰력의 변화가 비선형적으로 변할 수

있다. 즉, 그래핀과 기판 사이의 점착력이 증가하여 밀접한 접촉을 할수록 그래핀과 상대 물질의 마찰력이 감소하고 그래핀의 두께가 증가하여 그래핀의 굽힘 강성이 증가한 경우에도 그래핀의 마찰력은 감소하는 것으로 보고되고 있다[50]. 반면, PDMS (polydimethylsiloxane)와 같은 소프트한 기판 위에 그래핀이 코팅되어 있는 경우, 푸커링 (puckering effect)에 의해 상대물질과 그래핀 사이의 탄성 변형을 증가시키므로 그래핀과 상대물질과의 마찰력이 증가하고, 이러한 경우에도 그래핀의 두께가 증가하면 변형이 감소하여 마찰력이 감소한다[48]. 즉, 그래핀이 코팅되는 기판의 기계적 물성 및 기판과 그래핀 사이의 점착 특성, 그래핀의 두께로 인한 굽힘 강성 등을 변화시키면 기판 위에 코팅된 그래핀의 마찰 특성을 조절할 수 있게 된다[51].

## 3. 그래핀의 마찰 특성

그래핀 마찰의 근본적 메커니즘에 대한 연구는 현재 진행형이다. 실제 매크로 스케일의 미끄럼 시스템에서는 다양한 메커니즘들이 서로 영향을 미치며 마찰 특성으로 나타날 것이다. 윤활공학자들은 각각의 메커니즘을 이해하고 미끄럼 시스템에 영향을 미치는 주된 인자를 찾아내어 이를 제어함으로써 시스템을 설계해야 한다. 현재까지 알려진 그래핀 마찰 메커니즘에는 전자-포논 산란, 점착 특성, 굽힘강성, 기판의 영향, 초윤활성 등이 있다. 본 장에서는 상기 메커니즘들에 대한 연구 보고를 요약하여 기술하고자 한다.

### 3-1. 나노스케일 마찰

매크로스케일에서 다중돌기 접촉(Multi-Asperity Contact)에 의해 발생하는 마찰 및 마모 현상은 매우 복잡하다. 다양한 물리/화학적 현상들이 동시에 발생하기 때문이다. 따라서 단일돌기 접촉(Single-Asperity Contact)의 미끄럼 상황을 구현하여 미끄럼 실험을 수행하면 특정 트라이볼로지 현상을 예측하고 관찰하기 용이하다. 또한 단일돌기 접촉이 다중돌기 접촉에 비해 이론에 기초한 계산과 예측에도 용이하다. 주로 탐침 기반의 현미경(Tip-Based Microscopy)을 이용한 실험적 연구와 밀도범함수 이론과 분자동역학 시뮬레이션을 이용한 이론적 연구가 병행되고 있다[18,52].

탐침 기반 현미경 중에서 나노스케일 마찰을 연구할 때 가장 많이 사용되는 장비는 원자힘현미경이다. 특별한 경우를 제외하고, 보통 5-100 nm의 반경을 갖는 팁을 이용하여 0.1 nN-500nN의 하중과 0.02-2 μm/s의 속도를

부여하여 시험을 수행한다[53]. 다만 AFM을 이용한 나노스케일 마찰시험에서 접촉압력이 기가파스칼(gigapascal) 영역에 보통 한정되는 것이 AFM을 이용한 실험의 한계점으로 지적되기도 한다[54]. 또한 접촉압력 및 속도와 같은 미끄럼 조건뿐 아니라 상대접촉 물질들의 종류와 그 조합에 의해 트라이볼로지적 현상이 달라질 수 있다. 원자힘현미경을 이용한 연구의 경우, 한쪽 재료가 규소(Si) 또는 규소 탐침에 코팅할 수 있는 물질로 제한되는 것도 한계점이 된다. 그러나 원자힘현미경을 이용하면 표면 형상변화 및 표면 포텐셜과 같은 전기적 특성도 관찰이 가능하여 마찰에 관여하는 여러가지 원인을 탐색할 수 있다. 그래핀 마찰에서도 AFM을 이용한 여러 실험들이 수행되었으며, 그래핀의 두께나 기관의 영향 그리고 이방성 마찰 등이 대표적으로 관찰된 특별한 현상이다[16,17,55].

### 3-2. 전자-포논 산란의 영향

그래핀 두께가 마찰에 미치는 영향은 2009년 2월 Filleter 등에 의해 최초로 보고 되었다[56]. 탄화 규소(SiC)의 열분해(thermal decomposition)를 이용하여 단일층(single-layer) 및 이중층(double-layer) 그래핀을 합성한 후, 원자힘현미경을 이용하여 마찰력을 비교하였다. 그 결과, 약 25 nN에서 200 nN의 하중에서 단일층 그래핀의 마찰력이 이중층 그래핀의 마찰력의 두배에 근접함을 발견하였다[56]. 단일층과 이중층 그래핀의 마찰을 동시에 측정함으로써 원자힘현미경 탐침의 형상 및 화학적 변화에 의한 변인을 통제하고, 원자힘현미경으로부터 측정된 원자스케일 스틱-슬립 마찰(atomic-scale stick-slip friction) 이미지로부터 측정에 사용된 단일층 및 이중층 그래핀의 격자방향(lattice orientation)이 같음을 확인함으로써 격자방향이 측정 결과에 미치는 영향을 배제하였다. 또한 탐침과 그래핀 사이의 상호작용력(interfacial force) 또한 단일층과 이중층에서 발생한 마찰력 차이에 영향이 없음을 스틱-슬립 마찰 결과로부터 확인하였다. 이러한 결과로부터 Filleter 등은 전자-포논 산란에 의해 단일층에서 이중층에 비해 2배에 가까운 마찰이 발생한다고 가정하였다. 각도 분해 광 방출 분광법(angle-resolved photoemission spectroscopy)을 이용하여 키크(kink)에 의한 전자-포논 커플링이 단일층에 비해 이중층에서 급격히 약해짐을 발견하였다[56,57]. 즉 단일층에서 탐침의 미끄럼 운동에 의해 발생하는 그래핀의 격자 진동이 전자-포논 커플링에 의한 전기적 여기(electronic excitation)에 의해 뚜렷하게 감쇠되는 것이다. 이는 미끄럼 운동 중 에너지가 소산되는 메커니즘이고, 마찰에 의

한 에너지 손실과 관련이 있다. 그러나 이들의 측정에서 흑연의 마찰이 이중층의 마찰보다 훨씬 크게 측정된 것은 다른 보고들과는 다르며, 이를 설명하기 위해 제시된 흑연과 원자힘현미경 탐침 사이의 강한 점착력 역시 다른 실험 결과들과는 상이한 결과를 보였다[17].

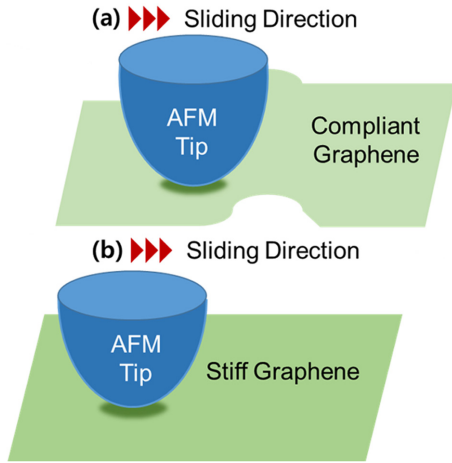
### 3-3. 점착 효과

전자-포논 산란이 그래핀 마찰에 미치는 영향이 발표된 이후 같은 해 7월 Lee 등에 의해 단일층 그래핀의 마찰이 다중층(multi-Layer) 그래핀 또는 흑연에 약 5배 수준으로 높음을 관찰하였다[58]. 그래핀은 점착 테이프(adhesive tape)를 이용한 기계적 박리법을 이용하여 이산화규소(SiO<sub>2</sub>) 기관 위에 준비하고, 질화규소(SiN) 탐침을 이용하여 마찰력을 측정하였다. 또한 원자힘현미경의 압입모드를 이용하여 탐침과 그래핀 그리고 흑연 사이의 반데르발스력을 측정한 결과, 그래핀의 두께가 증가할수록 점착력이 감소하였다. 따라서 그래핀 두께가 증가할수록 마찰이 감소하는 것은 탐침과 그래핀 사이의 점착력이 두께가 증가함에 따라 감소하기 때문이라고 주장하였다. 이러한 결과는 전자-포논 산란이 그래핀 마찰에 미치는 영향을 관찰한 Filleter 등이 관찰한 점착력 결과와는 상반되는 결과였다[56]. 그래핀을 합성하는 방법이 Filleter 등이 사용한 탄화 규소의 열분해를 이용한 방법과 상이함을 고려한다고 하더라도, 같은 기계적 박리법으로 그래핀을 준비하여 실험한 후후 연구들에서는 그래핀 두께에 따른 탐침과의 점착력 변화는 관찰되지 않았다[54].

### 3-4. 그래핀 감성 효과

그래핀 두께에 따른 마찰력의 변화는 2010년 Li 등에 의해 학술지 Physica Status Solidi (b)에 다시 한번 소개되었다[59]. 그래핀은 점착 테이프를 이용한 기계적 박리법이 사용되었으며, 그래핀은 이산화규소 기관 위에 준비되었다. 규소, 질화규소 그리고 다이아몬드 탐침을 포함하여 1-10 μm/s의 미끄럼 속도, 1-50 nN의 하중, 그리고 30%에서 5%이하의 습도환경에서 원자힘현미경을 이용한 마찰 시험이 수행되었다. 결과에 따르면, 상기 언급한 환경변화와 상관없이 그래핀의 마찰은 두께가 증가할수록 감소하는데, 5층(quintuple-layer)까지 경향이 뚜렷하다가 그 이상에서는 비슷한 수준의 마찰력이 유지되는 것으로 관찰 되었다. 전자-포논 커플링이 그래핀 마찰에 미치는 영향을 서술한 보고와는 다르게 그래핀 두께에 따른 탐침과의 점착력 변화는 관찰되지 않았다. Li 등은 수 나노의 얇은 두께에서 오는 그래핀 마찰과 두께

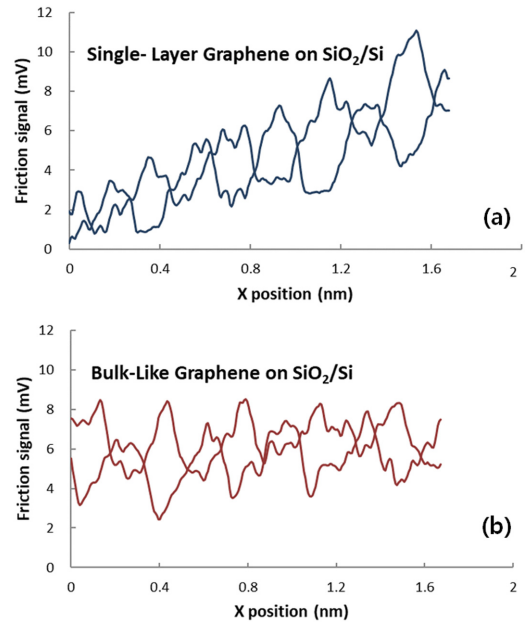




**Fig. 3. Schematic illustration of the puckering effect. (a) Out-of-plane deformation in the compliant graphene during sliding, (b) still graphene sliding with the suppressed deformation.**

의 연관성이 그래핀의 극미한 굽힘 강성과 관련이 있다고 생각했다(Fig. 3)[59]. 수 나노미터 두께의 극히 얇은 그래핀에 마찰력이 작용하면 극미한 굽힘강성으로 인해 마찰력이 작용하는 부분에서 면외방향(out-of-plane)의 변형이 발생하게 된다(Fig. 3). 마찰 운동 중 면외방향 변형이 유지되면, 변형을 유지하는데 에너지가 지속적으로 소모되게 되고 마찰력의 증가로 이어진다. 또한 변형에 의한 그래핀과 원자현미경 탐침과의 실접촉면적(real area of contact)의 증가 역시 마찰력 상승의 원인이 된다. 이러한 면외방향의 변형은 재료의 굽힘강성이 감소할수록 커지므로 그래핀의 마찰력은 두께가 감소할수록 커지게 된다. 이러한 현상을 푸커링 효과라 명명하였다 [17,59].

그래핀의 마찰을 원자단위에서 측정하면 푸커링 효과를 간접적으로 확인할 수 있다(Fig. 4). Figure 4a는 단일층 그래핀의 마찰을 원자현미경을 이용해 측정된 결과이다. 오중층 이상의 충분히 두꺼운 그래핀 마찰 결과와 비교했을 때(Figure 4b), 미끄럼 거리가 길어질수록 슬립이 발생하는 순간의 마찰력이 증가하는 것을 관찰할 수 있다. 슬립이 발생하는 순간의 마찰력 증가는 원자현미경의 마찰 시험에서 전방 및 후방 신호(forward and backward signals)에서 모두 관찰할 수 있으며, Figure 4에 나타난 마찰 신호의 기울기에서 쉽게 알 수 있다. 해당 현상은 푸커링 효과에 의해 발생하는 단일층 그래핀의 면외 방향 변형이 미끄럼 거리에 따라 계속 발달하기 때문에 나타난다. 면외 방향 변형의 증가는 원자현미



**Fig. 4. Atomic stick-slip friction profile for forward and backward scans. (a) single-layer graphene and (b) bulk-like graphene on SiO<sub>2</sub>/Si.**

경 탐침과 그래핀 사이의 접촉 면적의 증가를 의미하므로 마찰력 상승의 원인이 된다. 또한 미끄럼 운동 중 면외 방향의 변형을 유지하기 위한 에너지가 증가하는 것 역시 마찰력 상승의 원인이 된다. 미끄럼 거리가 계속 증가하면, 면외 방향 변형의 발달이 포화상태에 이르게 되고, 스틱(Stick)에서 슬립(Slip)으로 전이하는 순간의 마찰력의 크기가 증가하지 않는 시점이 생긴다. 즉 면외 방향 변형의 발달이 포화상태에 이르게 되면 Figure 4a에서 관찰할 수 있는 마찰력과 거리 사이의 비례적인 관계가 사라지고 Figure 4b와 같이 마찰력이 일정한 수준을 유지하게 된다[17,59]. 이와 같은 푸커링 효과는 ABAQUS를 이용한 시뮬레이션에서도 확인이 되었다 [59]. 그래핀이 두꺼워질수록 굽힘 강성은 증가하는데, 굽힘강성의 증가에 따라 면외방향의 변형이 감소하므로 푸커링 효과는 감소하고, 마찰력도 따라서 감소하게 된다 (Fig. 3b and 4b).

2010년 학술지 Science에 발표된 C. Lee 등의 보고는 그래핀 두께가 마찰에 미치는 영향이 전자-포논 산란이나 그래핀과 미끄럼 탐침 사이의 점착력의 영향보다는 푸커링 효과에 의한 것임을 강하게 뒷받침 한다[17]. 먼저 원자 수준의 두께와 적층 구조를 갖는 다양한 소재들의 마찰력을 두께에 따라 관찰하였다. 사용된 소재들은

도체, 반도체, 절연체 특성을 모두 포함하여 이들의 전기적 특성과는 무관하게 원자 수준 두께의 적층구조를 갖는 물질들의 마찰특성은 소재의 두께에 영향을 받는 것으로 나타났다. 이는 포논-산란 효과가 그래핀의 마찰과 두께의 관계를 설명하는데 완전치 않음을 반증한다. 또한 각각의 소재들이 두께에 따라 점착력 변화를 보이지 않았으므로, 그래핀과 미끄럼 탐침 사이의 점착력 변화와 두께에 따른 그래핀 마찰을 연결 짓는 것은 상대적으로 적절치 않은 것으로 보인다. 현재까지 보고된 소재의 종류와 상관없이 관찰할 수 있는 두께 변화에 따른 그래핀의 마찰적 특성은 Figure 4와 같은 슬립 순간 마찰력 크기의 변화뿐이다[17].

### 3-5. 기판의 영향

원자층 두께의 그래핀은 극미한 수준의 강성을 가진다[59,60]. 따라서 그래핀이 어떤 기판에서 다른 기판으로 전사하거나, 기계적 박리법을 이용하여 특정 기판 위에 전사하면, 그래핀 표면의 형태는 기판의 형태를 반영하게 된다[16,62,63]. 단일층 및 이중층 그래핀이 SiO<sub>2</sub>/Si 기판으로 기계적 박리법에 의해 전사될 경우, 제곱평균제곱근 표면 거칠기(RMS Surface Roughness)는 0.15 nm에서 0.2 nm 수준이다[16]. 이는 SiO<sub>2</sub>/Si 기판의 제곱평균제곱근 표면 거칠기와 유사한 수준이다[64,65]. 또한 기계적으로 박리한 운모(Mica) 기판 위의 그래핀과 운모의 제곱평균제곱근 표면 거칠기는 모두 25 pm 수준이다[62]. 이러한 결과들은 모두 그래핀의 극미한 강성으로 인해 전사 후 그래핀의 표면 형태가 기판의 형태를 반영함을 보여준다.

운모 위에서 단일층 그래핀의 마찰을 측정하면, 5층 이상의 두꺼운 그래핀에서 발견되는 낮은 마찰력을 관찰할 수 있다[16,17]. 운모 표면에 존재하는 K<sup>+</sup> 이온이 강한 인력을 발생시켜 그래핀을 구속 시키기 때문이다. 한편, 상기 언급한 운모 위의 그래핀과 운모의 표면 거칠기가 거의 유사하다는 점에서 운모 위의 그래핀 표면은 운모 표면을 형태적으로 모방한다고 할 수 있다. 이는 그래핀과 운모 사이의 공백이 적다는 것을 의미하며, 그래핀과 운모 사이의 실접촉면적에 의한 반데르발스력이 푸커링 효과를 억제할 만큼 충분함을 의미한다 [16,17].

푸커링 효과가 억제되는 것은 그래핀이 흑연이나 육방정질화붕소(hexagonal boron nitride) 와 같이 원자수준으로 평탄한 기판 위에 전사되면 관찰이 가능하다. 이들은 운모와는 다르게 이온에 의한 인력의 영향이 미미하다[16]. 표면에 강한 인력을 발생시키는 이온은 없지만, 원자 수준으로 평탄한 흑연이나 육방정 질화붕소위에 그

래핀이 박리 증착된 경우, Figure 4b와 같이 푸커링 현상이 억제되는 것은 실험적으로 관찰 된 바 있다[16].

푸커링 효과가 원자수준으로 평탄한 기판 위에서 억제되는 것은, 그래핀과 기판 사이의 충분한 실접촉면적이 확보되어 그래핀이 기판에 강한 점착력으로 붙어 있기 때문이다. 즉, 강한 점착력으로 인해 원자현미경 팁으로 마찰을 일으켜도 푸커링 효과를 억제시킬 수 있는 것이다. 따라서 기판의 종류뿐만 아니라 기판의 평탄도 및 기판과 그래핀 사이의 점착력이 그래핀의 나노스케일 마찰특성에 지대한 영향을 미칠 수 있다. 기계적 박리법으로 SiO<sub>2</sub>/Si 증착된 단일층 그래핀의 제곱평균제곱근 표면 거칠기는 상기 언급한 바와 같이 SiO<sub>2</sub>/Si 기판 수준인 0.15 nm에서 0.2 nm 수준이다[56]. SiO<sub>2</sub>/Si 기판 위의 단일층 그래핀이 접히게 되어 원자 수준으로 평탄한 일정 두께 이상의 그래핀 위에 올라갔을 때, 접힌 그래핀의 표면 거칠기는 감소하지 않고, 원래의 거친 표면을 유지하게 된다. 즉, 그래핀과 기판의 형태적 상이함이 나타나고, 마찰력을 측정했을 때, 충분한 수준의 접촉면적을 확보하지 못해, 푸커링 효과가 억제되지 않은 높은 마찰력이 나타나는 것이다[16].

## 4. 그래핀의 초윤활성

초윤활성은 마찰력이 거의 사라져 마찰계수가 0.01 이하로 낮아진 상태로 마찰로 인한 에너지 손실 및 기계요소 손상, 환경오염을 최소화할 수 있는 방법 중 하나이다. 1990년대에 Hirano 등이 두개의 깨끗한 결정질 고체표면에서 초윤활성이 나타날 수 있음을 이론적으로 제안하였고, 그 후 UHV-STM을 이용하여 깨끗한 Si(001) 표면을 텅스텐 팁으로 마찰시킬 때 초윤활성이 관찰됨을 실험적으로 보고하였다[66-69]. 초윤활성이 발휘되는 메커니즘은 접촉하는 두 고체표면의 원자 격자 구조의 불일치(incommensurate)로 인해 미끄럼에 대한 에너지 장벽(energy barrier)이 크게 감소하는 미끄럼 방향이 존재하게 되며, 이 방향으로 미끄러질 때 마찰력이 거의 작용하지 않는 초윤활성이 나타나는 것으로 보고되고 있다. 이로 인해 접촉하는 두 고체표면의 원자격자 및 미끄럼방향에 따라 마찰력의 증가 및 감소가 뚜렷이 나타나며 이러한 현상을 구조 윤활성(structural lubricity)이라고 언급하기도 한다[70]. 따라서 나노스케일에서의 초윤활성은 굉장히 평평하고 깨끗한, 즉 접촉하는 표면의 원자 격자가 마찰특성에 영향을 미칠 정도로 잘 정의된 표면에서 관찰되는 것으로 알려져 있다.

동일한 원리로 육각형 구조로 탄소원자들이 배열되어



있는 HOPG 표면에서도 초윤활성이 보고 되었다[71]. 상대습도 10% 이하의 건조한 분위기에서 HOPG 기판과 텅스텐 팁 끝에 전이된 HOPG 조각사이의 마찰력을 측정한 결과, 샘플을 60도 회전시킬 때마다 마찰력이 급격히 증가하였다. 즉, 회전각도가 HOPG 원자 격자의 60도 대칭성과 일치하는 경우 마찰력이 크게 증가하였고, 그 이외의 각도에서는 마찰력이 크게 감소하는 초윤활성을 보인 것이다. 그 이후, 2012년 Liu 등은 대기중에서도 HOPG의 초윤활성이 발현될 수 있으며, 접촉면적의 크기가  $100 \mu\text{m}^2$  이하이면 초윤활성이 나타나지만 접촉면적의 크기가 증가함에 따라 초윤활성이 나타나지 않는다고 보고하였다 [72]. 2013년 Feng 등은 STM을 이용하여 그래핀-그래핀 마찰에서의 초윤활성을 보고하였다 [73]. STM 팁을 이용하여 그래핀 기판 위에 놓여진 작은 그래핀 조각을 격자 불일치(incommensurate) 상태로 이동시키면, 그래핀 조각이 상호작용 에너지가 최소화 되는 격자 일치(commensurate) 상태로 순간적으로 이용하는 것을 실험적으로 관찰하였다. 이러한 현상은 77 K의 저온에서 관찰되었으며, 5 K과 같이 극저온일수록 그래핀 조각이 격자 일치 상태가 될 때까지 미끄러지는 거리가 증가하였다.

그래핀 또는 HOPG의 격자 불일치에 의해 나타나는 초윤활성은 나노스케일 또는 마이크로스케일 접촉과 같이 매우 미시적인 접촉에서만 나타나며, 매크로스케일에서의 그래핀 과HOPG의 마찰계수는 일반적으로 0.1 이상을 갖는 것으로 알려져 있다. 또한 그래핀과 HOPG의 마찰특성은 마찰조건 및 환경조건에 매우 민감하게 변하는 것으로 알려져 있다. 따라서 실제 매크로스케일의 엔지니어링 기계요소에서 좀더 안정적이고 견고한 그래핀의 초윤활성을 구현하기 위해서는 다른 방식이 적용되어야 한다. 2015년 Berman 등은 그래핀 패치가 코팅되어 있는 표면에 나노다이아몬드 입자를 넣고 DLC(diamond-like carbon) 코팅된 볼로 문지르면 마찰에 의해 나노다이아몬드가 그래핀 패치로 코팅되면서 마치 그래핀나노다이아몬드 입자가 나노스크롤(nanoscroll)이라는 매우 작은 구름 볼 베어링 역할을 해줌으로써 마찰 계수가 0.004 까지 감소할 수 있음을 확인하였다[74]. 이러한 현상은 건조한 질소 분위기에서만 나타나며, 습기가 있는 대기 환경에서는 수분이 나노다이아몬드 입자 표면에 그래핀이 코팅되는 작용을 방해하여 나노스크롤이 형성될 수 없기 때문에 마찰계수가 0.2 이상으로 증가함을 보고하였다. 그 후 Liu 등은 다층 그래핀이 코팅된 마이크로 볼을 이용하여 그래핀 기판 및 육방정계 붕화질소(h-BN) 기판과 마찰시험을 수행하여, 미끄럼 방향과 습도(상대

습도 51%까지)에 상관없이 마찰계수가 0.003으로 낮아지는 초윤활성을 보고하였다[75]. 이러한 마이크로스케일 및 매크로스케일에서 나타나는 초윤활성은 다중돌기 접촉(multi-asperity contact)에 의해 격자 불일치(incommensurate)가 지속적으로 유지되기 때문이며, 이러한 저마찰 메커니즘은 다양한 2차원 층상구조 소재에서도 동일하게 작용할 것으로 예측했다. 지금까지의 결과를 바탕으로 최근 Zhang 등은 금속 촉매 없이 그래핀 코팅이 가능한 PECVD(plasma-enhanced chemical vapor deposition) 공정을 이용하여, 쿼츠 플레이트와 수 밀리미터 직경의 쿼츠 볼, 수 마이크로미터 직경의  $\text{SiO}_2$  파우더에 모두 다층 그래핀을 증착한 후, 매크로스케일의 마찰시험을 수행하였다[76]. 다층 그래핀이 코팅된 세가지 소재를 동시에 사용할 경우 대기환경에서도 초윤활성이 구현될 수 있음을 보고하였다. 즉, 접촉면에 모두 다층 그래핀을 코팅하고, 나노스크롤 역할을 하는 작은 입자가 접촉면에 존재하면 매크로스케일 마찰에서도 초윤활성을 구현할 수 있음이 확인된 것이다.

층상구조의 그래핀 및 2차원 소재의 초윤활성은 접촉면적, 표면 결함, 오염, 수분, 온도, 대기환경 등 마찰조건 및 시험환경조건에 매우 의존적이므로, 실제 엔지니어링 기계요소에서도 안정적으로 초저마찰 특성을 유지하기 위해서는 이와 관련된 심도있는 연구가 지속적으로 진행되어야 할 것이다.

## 5. 결 론

단일층 그래핀이 발견된 이후 그래핀의 우수한 물리/화학적 물성을 이용한 유휴공학적 응용은 오래기간 동안 학계의 관심사이다. 현재도 그래핀의 새로운 특성들이 학계에 보고되고 있으며, 이를 기반으로 그래핀 마찰 및 표면 특성의 근원적 메커니즘을 탐구하는 연구들 또한 폭발적으로 수행되고 있다. 그래핀 마찰 및 표면 특성의 근원적 원인을 이해하려는 주된 이유 중 한가지는 유휴공학적으로 그래핀을 응용하는데 있으며, 응용에 관한 보고도 현재 꾸준히 발표되고 있다. 본 논문에서는 지난 수년간 학계에 보고된 그래핀의 표면특성과 마찰력 사이의 상관관계에 대해 기술하였고 그래핀의 표면 특성(젖음성 및 표면 에너지)을 기판의 영향과 그래핀의 코팅 방법, 그래핀 코팅 층 수에 따라 정리하였다. 또한, 그래핀의 기초적인 마찰메커니즘(전자-포논 산란, 점착 특성, 굽힘강성, 기판의 영향)을 정리하였고, 최근 주목받는 그래핀의 초윤활성에 관한 연구 성과들을 요약하였다. 그래핀의 표면 특성이 마찰 거동에 영향을 미치기 때

문에 그래핀의 마찰 특성을 심도 있게 이해하기 위해서는 그래핀의 표면 특성의 이해가 필요하다. 그러나 그래핀의 젖음성 및 표면 에너지에 대한 연구가 다양한 연구자들에 의해 수행되고 있음에도 불구하고 일치된 결론이 도출되지 않은 상황으로 앞으로 많은 연구가 필요할 것으로 판단된다. 또한 나노스케일에서 매크로스케일까지 그래핀의 초윤활성 구현은 그 메커니즘은 다르지만 다양한 방법으로 구현할 수 있음이 지속적으로 보고되고 있으며, 향후 엔지니어링 기계요소에도 적용할 수 있는 고내구성의 그래핀 기반 초윤활성 구현 기술이 개발되기를 기대해 본다.

### Acknowledgements

이 성과는 2018년도 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(No. NRF-2018R1C1B3008634). 또한 한국기계연구원 기본사업(NK230D)의 연구비 지원으로 수행되었음.

### References

- [1] Holmberg, K., Matthews, A., *Coatings Tribology*, 2<sup>nd</sup> Edition, Chap.1, pp.1-3, Elsevier Science, Amsterdam, NL, 2008.
- [2] Lee, C., Wei, X., Kysar, J. W., Hone, J., "Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene", *Science*, Vol.321, pp.385-388, 2008.
- [3] Allen, M. J., Tung, V. C., Kaner, R. B., "Honeycomb Carbon: A Review of Graphene", *Chem. Rev.*, Vol.110, No.1, pp.132-145, 2010.
- [4] Bhushan, B., *Introduction to Tribology (Second Edition)*, Chapter 3, WILEY, 2013.
- [5] Berman, D., Erdemir, A., Sumant, A. V., "Graphene: A New Emerging Lubricant", *Mater. Today*, Vol.17, No.1, pp.31-42, 2014.
- [6] Bundy, F. P., Bassett, W. A., Weathers, M. S., Hemley, R. J., Mao, H. K., Goncharov, A. F., "The Pressure-Temperature Phase and Transformation Diagram for Carbon; Updated through 1994", *Carbon*, Vol.34, No.2, pp. 141-153, 1996.
- [7] Joly-Pottuz, L., Dassenoy, F., Vacher, B., Martin, J. M., Mieno, T., "Ultralow Friction and Wear Behaviour of Ni/Y-Based Single Wall Carbon Nanotubes (SWNTs)", *Tribol. Int.*, Vol.37, pp.1013-1018, 2004.
- [8] Kim, C., Kim, D. E., Kim, H. J., "Tribological Properties of Carbon Nanotube Thin Films by Using Electrodynamic Spraying Method", *Tribol. Lubr.*, Vol.34, No.6, pp.313-317, 2018, <https://doi.org/10.9725/kts.2018.34.6.313>
- [9] Rui, L., "Tribological Behaviour of Multi-Walled Carbon Nanotube Films", *AIP Adv.*, Vol.4, No.3, pp.031309, 2014.
- [10] Lee, H. W., Kim, K. S., Lee, J. H., Kim, H. S., Kim, J. H., Oh, D. H., Ryu, S. H., Jang, Y. C., Kim, J. H., Lee, H. J., Kim, K. S., "Evaluation of MWCNT Exposure and the Wear Characteristics of MWCNT-Containing PC/ABS Composites", *J. Korean Soc. Tribol. Lubr. Eng.*, Vol.30, No.5, pp.279-283, 2014, <https://doi.org/10.9725/kstle.2014.30.5.279>
- [11] Jeong, Y. W., Kim, K. S., Lee, H. W., Jeong, M. W., Lee, J. H., Kim, J. H., Lee, H. J., Kim, K. S., "Effects of Multi-Walled Carbon Nanotubes on Electrical and Wear Characteristics of High Impact Polystyrene Composites", *J. Korean Soc. Tribol. Lubr. Eng.*, Vol.31, No.3, pp.95-101, 2015, <https://doi.org/10.9725/kstle.2015.31.3.95>
- [12] Kim, I. Y., Lee, J. H., Lee, G. S., Baik, S. H., Kim, Y. J., Lee, Y. Z., "Friction and Wear Characteristics of the Carbon Nanotube-Aluminum Composites with Different Manufacturing Conditions", *Wear*, Vol 267, pp.593-598, 2009.
- [13] Kang, Y. J., Kim, D. H., Ryu, H., Kim, J., Jang, Y. J., "Effects of Process Temperature on the Tribological Properties of Tetrahedral Amorphous Carbon (Ta-C) Coating", *Tribol. Lubr.*, Vol.35, No.6, pp.362-368, 2019, <https://doi.org/10.9725/kts.2019.35.6.362>
- [14] Gong, Z., Bai, C., Qiang, L., Gao, K., Zhang, J., Zhang, B., "Onion-like Carbon Films Endow Macro-Scale Superlubricity", *Diam. Relat. Mater.*, Vol.87, pp.172-176, 2018.
- [15] Rani, R., Kumar, N., Kozakov, A. T., Googlev, K. A., Sankaran, K. J., Das, P. K., Dash, S., Tyagi, A. K., Lin, I. N., "Superlubrication Properties of Ultra-Nanocrystalline Diamond Film Sliding against a Zirconia Ball", *RSC Adv.*, Vol.5, pp.100663-100673, 2015.
- [16] Cho, D. H., Wang, L., Kim, J. S., Lee, G. H., Kim, E. S., Lee, S., Lee, S. Y., Hone, J., Lee, C., "Effect of surface morphology on friction of graphene on various substrates", *Nanoscale*, Vol.5, pp.3063-3069, 2013.
- [17] Lee, C., Li, Q., Kalb, W., Liu, X. Z., Berger, H., Carpick, R. W., Hone, J., "Frictional Characteristics of Atomically Thin Sheets", *Science*, Vol.328, pp.76-80, 2010.
- [18] Kim, H. J., Chung, K. H., "Review on Molecular Simulation of Graphene from a Tribological Perspective", *Tribol. Lubr.*, Vol.36, No.2, pp.55-63, 2020, <https://doi.org/10.9725/kts.2020.36.2.55>
- [19] Wang, L., Zhou, X., Ma, T., Liu, D., Gao, L., Li, X., Zhang, J., Hu, Y., Wang, H., Dai, Y., Luo, J.,

- “Superlubricity of a Graphene/MoS<sub>2</sub> Heterostructure: A Combined Experimental and DFT Study”. *Nanoscale*, Vol.9, p.10846-10853, 2017.
- [20] Kim, C., Yoon, M. A., Jang, B., Kim, J. H., Kim, K. S., “Review on Transfer Process of Two-Dimensional Materials” *Tribol. Lubr.*, Vol.36, No.1, pp.1-10, 2020, <https://doi.org/10.9725/kts.2020.36.1.1>
- [21] Yoon, M. A., Kim, C., Jung H. J., Kim J. H., Kim, K. S., “Water contact angles of graphene transferred by wet and dry transfer methods”, *Tribol. Lubr.*, Vol.34, No.2, pp.60-66, 2018, <https://doi.org/10.9725/kts.2018.34.2.60>
- [22] Rafiee, J., Mi, X., Gullapalli, H., Thomas, A. V., Yavari, F., Shi, Y., Ajayan, P. M., Koratkar, N. A., “Wetting transparency of graphene”, *Nat. Mater.*, Vol.11, pp.217-222, 2012.
- [23] Shih, C. J., Wang, Q. H., Lin, S., Park, K. C., Jin, Z., Strano, M. S., Blankschtein, D., “Breakdown in the wetting transparency of graphene”, *Phys. Rev. Lett.*, Vol.109, 176101, 2012.
- [24] Kozbial, A., Li, Z., Sun, J., Gong, X., Zhou, F., Wang, Y., Xu, H., Liu, H., Li, L., “Understanding the intrinsic water wettability of graphite”, *Carbon*, Vol.74, pp.218-225, 2014.
- [25] Shih, C. J., Strano, M. S., Blankschtein, D., “Wetting translucency of graphene”, *Nat. Mater.*, Vol.12, pp.866-869, 2013.
- [26] Raj, R., Maroo, S. C., Wang, E. N., “Wettability of graphene”, *Nano Lett.*, Vol.13, pp1509-1515, 2013.
- [27] Costa, M. C. F., Sousa, M. R. M., Larrude, D. R. G., Fechine, G. J. M., “Adhesion between graphene and polymers: A surface analysis perspective”, *exPRESS Polymer Letters*, Vol.13, pp.52-64, 2019.
- [28] Butt, H. J., Cappella, B., Kappl, M., “Force measurements with the atomic force microscope: Technique, interpretation and applications”, *Surf. Sci. Rep.*, Vol.59, pp.1-152, 2005.
- [29] Elinski, M. B., Menard, B. D., Liu, Z., Batteas, J. D., “Adhesion and Friction at Graphene/Self-Assembled Monolayer Interfaces Investigated by Atomic Force Microscopy”, *J. Phys. Chem. C*, Vol.121, No.10, pp.5635-5641, 2017.
- [30] Choi, T., Kim, S. J., Park, S., Hwang, T. Y., Jeon, Y., Hong, B. H., “Roll-to-roll continuous patterning and transfer of graphene via dispersive adhesion”, *Nanoscale*, Vol.7, pp. 7138-7142, 2015.
- [31] Zong, Z., Chem, C. L., Dokmeci, M. R., Wan, K. T., “Direct measurement of graphene adhesion on silicon surface by intercalation of nanoparticles”, *J. Appl. Phys.*, Vol.107, pp.026104, 2010.
- [32] Huang, R., “Show of adhesive strength”, *Nat. Nanotechnol.*, Vol.6, pp.537-538, 2011.
- [33] Koenig, S. P., Boddeti, N. G., Dunn, M. L., Bunch, J. S., “Ultrastrong adhesion of graphene membranes”, *Nat. Nanotechnol.*, Vol.6, pp.543-546, 2011.
- [34] Yoon, T., Shin, W. C., Kim, T. Y., Mun, J. H.; Kim, T. S., Cho, B. J., “Direct measurement of adhesion energy of monolayer graphene as-grown on copper and its application to renewable transfer process”, *Nano Lett.*, Vol.12, pp.1448-1452, 2012.
- [35] Jiang, T., Zhu, Y., “Measuring graphene adhesion using atomic force microscopy with a microsphere tip”, *Nanoscale*, Vol.7, pp. 10760-10766, 2015.
- [36] Engers, C. D., Cousens, N. E. A., Babenko, V., Britton, J., Zappone, B., Grobert, N., Perkin, S., “Direct measurement of the surface energy of graphene”, *Nano Lett.*, Vol.17, pp.3815-3821, 2017.
- [37] Tsoi, S., Dev, P., Friedman, A. L., Stine, R., Robinson, J. T., Reinecke, T. L., Sheehan, P. E., “van der Waals Screening by Single-Layer Graphene and Molybdenum Disulfide”, *ACS Nano*, Vol.8, pp.12410-12417, 2014.
- [38] Liu, X. Z., Li, Q., Egberts, P., Carpick, R. W., “Nanoscale adhesive properties of graphene: The effect of sliding history”, *Adv. Mater. Interfaces*, Vol.1, pp.1300053, 2014.
- [39] XDu, F., Huang, J., Duan, H., Xiong, C., Wang, J., “Wetting transparency of supported graphene is regulated by polarities of liquids and substrates”, *Appl. Surf. Sci.*, Vol.454, pp.249-255, 2018.
- [40] Yoon, M. A., Kim, C., Won, S., Jung, H. J., Kim, J. H., Kim, K. S., “Surface energy of graphene transferred by wet and dry transfer methods”, *Tribol. Lubr.*, Vol.35, No.1, pp.9-15, 2019, <https://doi.org/10.9725/kts.2019.35.1.9>
- [41] Ando, Y., Tanaka, T., Ino, J., Kakuta, K., “Relationships of friction, pull-off forces and nanometer-scale surface geometry”, *JSME Int. J., Ser. C*, Vol.44, pp.453-461, 2001.
- [42] Carkner, C. J., Haw, S. M., Mosey, N. J., “Effect of Adhesive Interactions on Static Friction at the Atomic Scale”, *Phys. Rev. Lett.*, Vol.105, pp.056102, 2010.
- [43] Pawlak, R., Kawai, S., Meier, T., Glatzel, T., Barattoff, A., Meyer, E., “Single-molecule manipulation experiments to explore friction and adhesion”, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, Vol.50, pp.113003, 2017.
- [44] Kwok, D. Y., Neumann, A. W., “Contact angle interpretation in terms of solid surface tension”, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, Vol.161, pp.31-48, 2000.
- [45] Kim, S. H., Asay, D. B., Dugger, M. T., “Nanotribology and MEMS”, *Nano Today*, Vol.2, pp.22-29, 2007.
- [46] Bhushan, B., “Nanotribology and nanomechanics of MEMS/ NEMS and BioMEMS/BioNEMS materials and devices”, *Microelectron. Eng.*, Vol.84, pp.387-

- 412, 2007.
- [47] Spear, J. C., Custer, J. P., Batteas, J. D., "The influence of nanoscale roughness and substrate chemistry on the frictional properties of single and few layer graphene", *Nanoscale*, Vol.7, pp.10021-10029, 2015.
- [48] Peng, Y., Zeng, X., Liu, L., Cao, X., Zou, K., Chen, R., "Nanotribological characterization of graphene on soft elastic substrate", *Carbon*, Vol.124, pp.541-546, 2017.
- [49] Elinski, M. B., Liu, Z., Spear, J. C., Batteas, J. D., "2D or not 2D? The impact of nanoscale roughness and substrate interactions on the tribological properties of graphene and MoS<sub>2</sub>", *J. Phys. D: Appl. Phys.*, Vol.50, pp.103003, 2017.
- [50] Zeng, X. Z., Peng, Y. T., Lang, H. J., "A novel approach to decrease friction of graphene", *Carbon*, Vol.118, pp.233-240, 2017.
- [51] Zeng, X., Peng, Y., Lang, H., Liu, L., "Controllable Nanotribological Properties of Graphene Nanosheets", *Sci. Rep.*, Vol.7, pp.41891, 2017.
- [52] Tran-Khac, B. C., Chung, K. H., "Frictional Properties of Two-Dimensional Materials against Spherical and Flat AFM Tips" *Tribol. Lubr.*, Vol.35, No.4, pp.199-205, 2019, <https://doi.org/10.9725/kts.2019.35.4.199>
- [53] Bhushan, B., Introduction to Tribology (Second Edition), Chapter 10, WILEY, 2013.
- [54] Urbakh, M., Meyer, E., "Nanotribology: The Renaissance of Friction", *Nat. Mater.*, Vol.9, pp.8-10, 2010.
- [55] CHOI, J., Kim, J.-S., Byun, I.-S., Lee, D. H., Lee, M. J., Park, B. H., Lee, C., Yoon, D., Cheong, H., Lee, K. H., Son, Y.-W., Park, J. Y., Salmeron, M., "Friction Anisotropy-Driven Domain Imaging on Exfoliated Monolayer Graphene", *SCIENCE*, Vol.333 pp.607-610, 2011.
- [56] Filleter, T., McChesney, J. L., Bostwick, A., Rotenberg, E., Emtsev, K. V., Seyller, T., Horn, K., Bennewitz, R., "Friction and Dissipation in Epitaxial Graphene Films", *Phys. Rev. Lett.*, Vol.102, pp.1-4, 2009.
- [57] Bostwick, A., Ohta, T., Seyller, T., Horn, K., Rotenberg, E., "Quasiparticle Dynamics in Graphene", *Nat. Phys.*, Vol.3, pp.36-40, 2007.
- [58] Lee, H., Lee, N., Seo, Y., Eom, J., Lee, S., "Comparison of Frictional Forces on Graphene and Graphite", *Nanotechnology*, Vol.20, pp.325701, 2009.
- [59] Li, Q., Lee, C., Carpick, R. W., Hone, J., "Substrate Effect on Thickness-Dependent Friction on Graphene", *Phys. Status Solidi Basic Res.*, Vol.247, pp.2909-2914, 2010.
- [60] Chen, X., Yi, C., Ke, C., "Bending Stiffness and Interlayer Shear Modulus of Few-Layer Graphene", *Appl. Phys. Lett.*, Vol.106, pp.1-5, 2015.
- [61] Sajadi, B., van Hemert, S., Arash, B., Belardinelli, P., Steeneken, P. G., Alijani, F., "Size- and Temperature-Dependent Bending Rigidity of Graphene Using Modal Analysis", *Carbon*, Vol.139, pp.334-341, 2018.
- [62] Lui, C. H., Liu, L., Mak, K. F., Flynn, G. W., Heinz, T. F., "Ultraflat Graphene", *Nature*, Vol.462, pp.339-341, 2009.
- [63] Yu, J., Namba, Y., "Atomic Surface Roughness", *Appl. Phys. Lett.*, Vol.73, pp.3607-3609, 1998.
- [64] Britt, D. W., Hofmann, U. G., Möbius, D., Hell, S. W., "Influence of Substrate Properties on the Topochemical Polymerization of Diacetylene Monolayers", *Langmuir*, Vol.17, pp.3757-3765, 2002.
- [65] Ohsawa, K., Hayashi, Y., Hasunuma, R., Yamabe, K., "Roughness Increase on Surface and Interface of SiO<sub>2</sub> Grown on Atomically Flat Si(111) Terrace", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol.48, pp.8-11, 2009.
- [66] Hirano, M., Shinjo, K., "Atomistic locking and friction", *Phys. Rev. B*, Vol.41, No.17, pp.11837-11851, 1990.
- [67] Hirano, M., Shinjo, K., Kaneko, R., Murata, Y., "Anisotropy of frictional forces in muscovite mica", *Phys. Rev. Lett.*, Vol.67, No.19, pp.2642-2645, 1991.
- [68] Shinjo, K., Hirano, M., "Dynamics of friction: Superlubric state", *Surf. Sci.*, Vol.283, No.1-3, pp.473-478, 1993.
- [69] Hirano, M., Shinjo, K., Kaneko, R., Murata, Y., "Observation of superlubricity by scanning tunneling microscopy", *Phys. Rev. Lett.*, Vol.78, No.8, pp.1448-1451, 1997.
- [70] Müser, M. H., "Structural lubricity: role of dimension and symmetry", *EPL Europhys. Lett.*, Vol.66, No.1, pp.97-103, 2004.
- [71] Dienwiebel, M., Verhoeven, G. S., Pradeep, N., Frenken, J. W. M., Heimberg, J. A., Zandbergen, H. W., *Phys. Rev. Lett.*, Vol.92, No.12, pp.126101, 2004.
- [72] Liu, Z., Yang, J., Grey, F., Liu, J. Z., Liu, Y., Wang, Y., Yang, Y., Cheng, Y., Zheng, Q., "Observation of Microscale Superlubricity in Graphite", *Phys. Rev. Lett.*, Vol.108, 205503, 2012.
- [73] Feng, X. F., Kwon, S., Park, J. Y., Salmeron, M., "Superlubric Sliding of Graphene Nanoflakes on Graphene", *ACS Nano*, Vol.7, No.2, pp.1718-1724, 2013.
- [74] Berman, D., Deshmukh, S. A., Sankaranarayanan, S. K. R. S., Erdemir, A., Sumant, A. V., "Macro-scale superlubricity enabled by graphene nanoscroll formation", *Science*, Vol.348, No.6239, pp.1118-1122, 2015
- [75] Liu, S.-W., Wang, H.-P., Xu, Q., Ma, T.-B., Yu, G., Zhang, C., Geng, D., Yu, Z., Zhang, S., Wang, W.,

- Hu, Y.-Z., Wang, H., Luo, J., “Robust microscale superlubricity under high contact pressure enabled by graphene-coated microsphere”, *Nat. Commun.*, Vol.8, pp.14029, 2017.
- [76] Zhang, Z., Du, Y., Huang, S., Meng, F., Chen, L., Xie, W., Chang, K., Zhang, C., Lu, Y., Lin, C.-T., Li, S., Parkin, I. P., Guo, D., “Macroscale Superlubricity Enabled by Graphene-Coated Surfaces”, *Adv. Sci.*, Vol.7, pp.1903239, 2020.