

그래핀 제작법

중앙대학교 화학신소재공학부
김수영

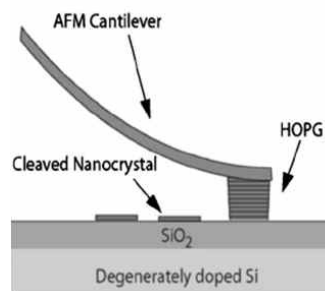
그래핀(Graphene)이란 흑연을 의미하는 graphite와 탄소의 이중결합을 가진 분자를 뜻하는 접미나 -ene을 결합해서 만든 용어로서 육각형의 결자를 가진 탄소의 2차원적인 동소체를 의미한다. 그래핀의 무한한 평면은 원자가띠와 전도띠가 만나는 전자가 없는 에너지 영역을 보인다. 그래핀의 성질을 살펴보면 아래와 같다.^[1]

- (1) 뛰어난 물리적 강도 : 강철의 200배 이상인 1,100 GPa로 알려지고 있다. 이것은 단단한 탄소 결합이 있고 단층에 결합이 존재할 수 없기 때문이다.
- (2) 우수한 열 전도성 : 실온에서 약 500 W/m K으로 알려지고 있다. 이는 탄소나노튜브보다 50% 이상 높은 값이며, 구리나 알루미늄 같은 금속보다는 10배정도 큰 값이다. 이것은 그래핀이 원자진동을 쉽게 전달할 수 있기 때문이다. 이러한 우수한 열 전도성은 전자의 긴 평균 자유 행로에도 영향을 준다.
- (3) 빠른 전자이동도와 전자의 긴 평균 자유행로 : 상온에서 그래핀의 최대 전자 이동도는 200,000 cm/V s이다. 이것은 그래핀의 경우 전자가 움직일 때 방해를 주는 산란의 정도가 매우 작기 때문으로 알려지고 있으며 이로 인하여 긴 평균 자유 행로를 가지게 된다. 따라서 저항이 매우 낮은 구리보다도 35 % 이상 저항이 낮은 값을 지닌다.
- (4) 반정수적인 양자 홀 효과 : 그래핀에서 빠른 전자 이동도를 이용하면 양자 홀 효과를 관찰할 수 있다. 양자 홀 효과란 조건과 물질에 관계없이 홀 저항이 일정한 값을 가지게 되는 현상을 의미하는데 보통은 정수나 분수로 나타나지만 그래핀은 란다우 준위가 특이하게 형성되기에 반정수 ($n+1/2$) 계단 형태로 나타난다. 이러한 양자 현상은 극저온이나 고자기장과 같은 상황에서 관측되는데 그래핀의 경우는 낮은 자기장과 상온에서도 관측이 가능하다는 특징을 지닌다.
- (5) 매우 얇은 두께와 뛰어난 유연성 : 그래핀의 경우 10 % 이상 면적을 늘리거나 접어도 전기전도성을 잃지 않는다. 이러한 유연성으로 인하여 그래핀을 휘게하여 플러린과 같은 공모양의 물질이나 탄소나노튜브 등을 만들어 낼 수도 있고 플렉서블 디스플레이의 투명 전극으로도 활용이 가능하다.

이러한 우수한 특징 때문에 그래핀은 현재 전 세계가 주목하는 물질로 각광을 받고 있다. 그렇다면 이러한 그래핀을 만드는 방법에는 어떠한 것들이 있는지 살펴보자.

(1) 기계적 박리법

기계적 박리법은 반데르발스 결합의 약한 결합으로 이루어져 있는 흑연 결정에서 기계적인 힘으로 떼어내는 것이다. 마치 연필심에서 얇은 막이 부드럽게 벗겨져 나오면서 글씨가 써지듯이 마찰을 이용해 흑연 결정으로부터 그래핀을 만드는 것이다. 그래핀의 π -궤도함수의 전자가 표면에 넓게 퍼져 분포하면서 매끈한 표면을 가지기 때문에 가능하다. 이러한 특성을 이용하여 초창기에는 주사탐침에 마이크로미터 크기의 흑연 결정을 붙인 후에 기판 위에서 미끄러뜨리면서 단층 그래핀을 만들고자 했다.^[2] 다른 연구단에서는 스킨치테이프의 접착력을 이용하여 단층 그래핀을 분리하는 방법을 개발하였다.^[3] 이후 이론으로만 예측되어 왔던 반정수 양자홀 효과를 측정하여 보고하면서 그래핀은 전 세계적인 주목을 받기 시작했다.^[4] 이렇듯 기계적 박리법은 시료준비의 간단함으로 인해 그래핀 연구를 빠르게 확산시키는데 매우 결정적인 역할을 하였지만 그 크기가 마이크로미터 수준에 불과하기 때문에 실제 응용적인 측면에서는 많은 제약이 있다.



[From ref. 2]

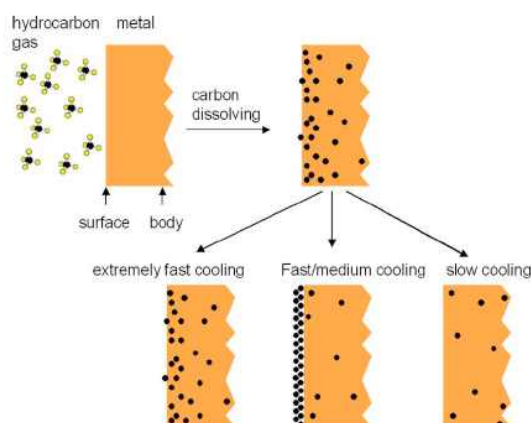
(2) 화학적 박리법

화학적 박리법은 흑연결정으로부터 박리된 그래핀 조각들을 화학적 방법을 통해 용액 상에 분산시키는 것을 의미한다. 흑연을 산화시킨 후에 초음파 등을 통해 파쇄하면 수용액 상에 분산된 산화 그래핀을 만들 수 있으며 이를 하이dra진 등의 환원제를 이용하여 다시 그래핀으로 되돌릴 수 있다.^[5] 이렇게 분산된 그래핀 용액은 자기조립 과정을 통해 넓은 면적의 필름을 형성할 수 있다. 그러나 산화 그래핀

이 완전히 환원되지 못하고 결함을 많이 남기기 때문에 전기적 성질이 떨어진다는 단점이 있다. 이에 비해 산화과정을 거치지 않고 계면활성제 등을 이용하여 바로 분산시키는 방법을 통해 제조된 그래핀 필름은 개선된 전기적 특성을 보여준다. 그러나, 이 경우에도 마이크로미터 크기의 작은 그래핀 조각들 사이의 층간 저항으로 인해 실용적인 수준의 면저항 특성을 보여주지 못한다.^[6] 한편, 화학적 박리법에 의해 만들어진 그래핀 분산용액은 다른 물질과의 복합체 형성을 통해 매우 다양한 용도로 사용될 수 있는 장점이 있다.^[7] 또한 산화 그래핀을 적층하여 만든 종이는 탄소나노튜브에 버금가는 놀라운 기계적 강도를 보여주므로 대량 생산시 구조재료로서의 활용 또한 가능할 것으로 보인다.^[8]

(3) 화학증기 증착법

화학증기 증착법은 고온에서 탄소를 잘 흡착하는 전이금속을 촉매층으로 이용하여 그래핀을 합성하는 방법이다.^[9] 촉매층으로 활용할 니켈/구리 등을 기판 위에 증착하고 약 1000 °C의 고온에서 메탄, 수소 혼합가스와 반응시켜 적절한 양의 탄소가 촉매층에 녹아 들어가거나 흡착되도록 한다. 이후 냉각을 통하여 촉매 층에 포함되어 있던 탄소원자들을 표면에서 결정화시킴으로서 그래핀 결정구조를 형성하게 된다. 이렇게 합성된 그래핀은 촉매층을 제거함으로써 기판으로부터 분리시킨 후 원하는 용도에 맞게 사용할 수 있다. 촉매의 종류와 두께, 반응시간, 냉각속도, 반응가스의 농도 등을 조절함으로써 그래핀 층수를 조절하는 것이 가능하다.



[From ref. 9]

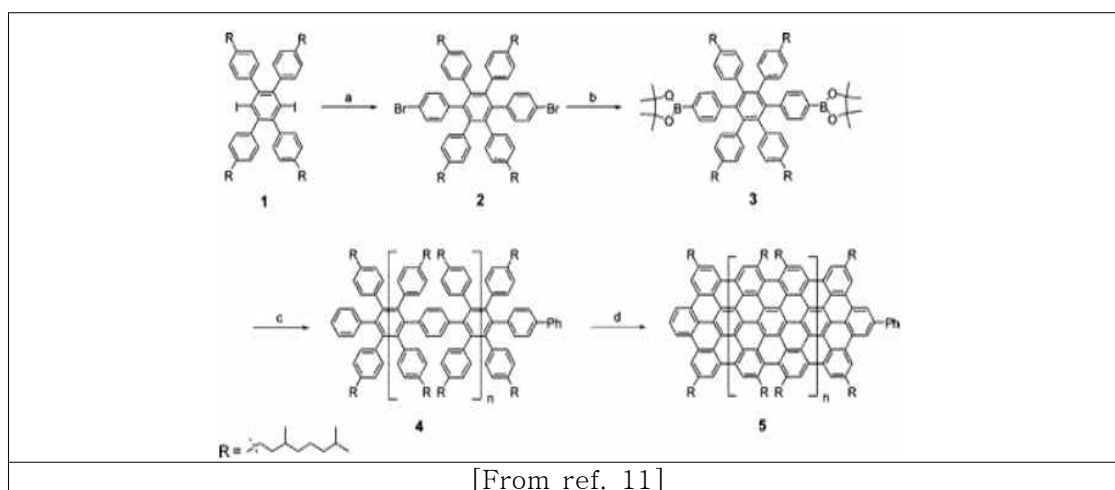
(4) 에피택시 합성법

이 방법은 고온에서 결정에 흡착되어 있거나 포함되어 있던 탄소가 표면의 결을

따라 그래핀으로 성장하는 것이다. SiC의 경우는 고온에서 결정 내에 포함되어 있던 탄소가 표면으로 분리되면서 그래핀으로 성장하며 Ru 등에서는 흡착된 그래핀이 표면에서 확산되면서 그래핀 고유의 벌집모양의 구조를 형성한다.^[10] 두 경우 모두 결정표면의 패턴이 그래핀의 결정구조와 비교적 잘 맞는 것을 확인할 수 있다. 이 방법을 이용하면 결정성이 웨이퍼 크기정도까지 균일한 그래핀 필름을 합성할 수 있지만 기계적 박리법이나 CVD 방법에 의해 성장한 그래핀보다 상대적으로 전기특성이 좋지 못할 뿐 아니라 기판이 매우 비싸고 소자를 제작하기가 매우 어렵다는 단점이 있다.

(5) 유기 합성법

이 방법은 테트라페닐 벤젠을 이용한 것이다.^[11] 테트라페닐벤젠에 탄소-탄소 결합을 이용하여 두 개의 방향족을 결합시켜 헥사페닐벤젠으로 만든다. 염화철을 산화제로 사용하면 헥사페닐벤젠의 축합 중합이 가능하다. 이렇게 되면 폴리페닐벤젠이 만들어지고, 이들 탄소 사이에 결합들이 각각 생기면서 그래핀이 만들어 진다. 이 방법은 안전하면서도 쉽게 그래핀을 만들 수 있다는 장점이 있다. 또한 아세트알데히드 분해 조절법을 이용한 그래핀 형성법도 보고가 되고 있다.^[12]



References

- [1] S. Park and R. S. Ruoff, "Chemical methods for the production of graphenes", *Nature Nanotech.* **4**, 217 (2009).
- [2] Y. Zhang, J. P. Small, W. V. Pontius, and P. Kim, "Fabrication and

- electric-field-dependent transport measurements of mesoscopic graphite devices", *Appl. Phys. Lett.* **86**, 073104 (2005).
- [3] K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. Booth, V. V. Khotkevich, S. V. Morozov, and A. K. Geim, "Two dimensional atomic crystals", *PNAS* **102**, 10451 (2005).
- [4] K. S. Novoselov, Z. Jiang, Y. Zhang, S. V. Morozov, H. L. Stormer, U. Zeitler, J. C. Maan, G. S. Boebinger, P. Kim, and A. K. Geim, "Room-temperature quantum hall effect in graphene", *Science* **315**, 1379 (2007).
- [5] H. A. Becerril, J. Mao, Z. Liu, R. M. Stoltenberg, Z. Bao, and Y. Chen, "Evaluation of solution-processed reduced graphene oxide films as transparent conductors", *ACS Nano* **2**, 463 (2008).
- [6] Y. Hernandez et al. "High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite", *Nature nanotech.* **3**, 563 (2008).
- [7] S. Stankovich et al. "Graphene-based composite materials", *Nature* **442**, 282 (2006).
- [8] D. A. Dikin, S. Stankovich, E. J. Zimney, R. D. Piner, G. H. B. Dommett, G. Evmenenko, S. T. Nguyen, and R. S. Ruoff, "Preparation and characterization of graphene oxide paper", *Nature* **448**, 457 (2007).
- [9] Q. Yu, J. Lian, S. Siriponglert, H. Li, Y. P. Chen, and S.-S. Pei, "Graphene segregated on Ni surfaces and transferred to insulators", *Appl. Phys. Lett.* **93**, 113103 (2008).
- [10] C. Berger et al. "Electronic confinement and coherence in patterned epitaxial graphene", *Science* **312**, 1191 (2006).
- [11] S. Müller and K. Müllen, "Expanding benzene to giant graphenes : towards molecular devices", *Phil. Trans. R. Soc. A* **365**, 1453 (2007).
- [12] F. Muller et al. "How does graphene grow? Easy access to well-ordered graphene films", *Small* **5**, 2291 (2009).