

Graphene based Transparent Conductive Film: Status and Perspective

Seung-Ki Lee and Jong-Hyun Ahn*[†]

School of Advanced Materials Science and Engineering, Sungkyunkwan University, Suwon 440-746, Republic of Korea

*School of Electrical and Electronic Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Republic of Korea

(Received September 13, 2013; Accepted September 23, 2013)

그래핀 기반 투명전극 : 현황과 전망

이승기 · 안중현*[†]

성균관대학교 신소재공학부

*연세대학교 전기전자공학부

(2013년 9월 13일 접수 ; 2013년 9월 23일 채택)

ABSTRACT

Graphene has attracted considerable attention since its first production from graphite in 2004, due to its outstanding physical and chemical properties. The development of production methods for large scale, high quality graphene films is an essential step toward realizing graphene applications such as transparent, conductive film. Chemical deposition methods, using metal catalysts and gaseous carbon sources, have been extensively developed for large area synthesis. In this paper, we review recent progress in graphene production, and survey the role of graphene electrodes in various electronic devices such as touch panels, solar cells, solid state lighting and microelectronic devices.

Key words: Graphene, Chemical vapor deposition, Transparent conductive film, Touch panel, Solar cell

1. 서 론

그래핀은 탄소원자의 강한 공유결합으로 형성된 단원자층으로 이루어진 2차원 평면 구조를 갖는 탄소 나노소재이다. 이러한 그래핀은 적층되면 3 차원의 흑연 (graphite) 구조를, 말리면 1 차원 탄소나노튜브 (carbon nanotubes) 와 0 차원의 공 모양(buckyball)을 이루는 물질로 다양한 저차원 나노 현상을 연구하는데 그동안 중요한 모델이 되어왔다. 그래핀에 대한 이론적 연구는 이미 70년전부터 시작되었고 2차원 구조의 그래핀 내에서의 전하이동이 대부분의 물질들에서 적용되는 양자역학적 Schrödinger 방정식보다는 오히려 Dirac 방정식으로 설명 가능함이 밝혀졌다. 그러나 그래핀을 실험적으로 제조하는데 어려움으로 인해 주로 이론적 연구에 머물러왔다. 2004년 영국 맨체스터대학의 Geim과 Novoselov 교수 그룹에서 흑연으로부터 그래핀을 추출하는데 성공하여 이를 통해 실험적으로 다양한 이론적 현상들을 설명하는데 성공하였으며, 이

후 세계적으로 수많은 연구 그룹이 그래핀 연구를 시작하게 되었고 그래핀이 갖고 있는 다양한 물리, 화학적 특성들이 밝혀지게 되었다. 그래핀은 높은 전하 이동도 ($\sim 200,000 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$)와 열전도도 ($\sim 5000 \text{ W/mK}$) 및 뛰어난 내화학성뿐만 아니라, 다양한 화학적 기능화가 가능한 특성을 소유하고 있다.¹⁻³⁾ 이러한 독특한 특성들로 인해 그래핀을 초고속 전계효과트랜지스터, 방열소재, 가스/바이오 센서 등 다양한 응용분야에 적용하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다.⁴⁻⁶⁾ 또한, 그래핀은 밴드갭이 없어 전과장 영역대의 빛을 고르게 흡수하지만, 두께가 탄소원자 한층에 불과하여 투명도가 97.7%에 달하고 좋은 전기전도도와 뛰어난 기계적 강도 (Young's modulus $\sim 1.0 \text{ TPa}$) 및 높은 유연성 ($\epsilon \sim 25\%$)을 소유하고 있어 투명전극소재로 응용하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다.^{7,8)} 특히 투명전극소재로의 그래핀 응용은 높은 시장 가치성으로 인해 학계뿐만 아니라, 정부/기업이 중심이 되어 전세계적으로 활발한 상업화 연구가 진행되고 있는 상황이다. 이러한 배경에는 현재 투명전극소재 시장 상황과 맞물려 있다.

현재 대표적으로 사용되고 있는 투명전극소재인 Indium-tin-oxide (ITO)는 높은 제조 공정 비용 외에도 터치패널이나 플렉서블 디스플레이와 같이 기계적인 충격을 지속

[†]Corresponding author : Jong-Hyun Ahn

E-mail : ahnj@yonsei.ac.kr

Tel : +82-2-2123-2776 Fax : +82-2-313-2879

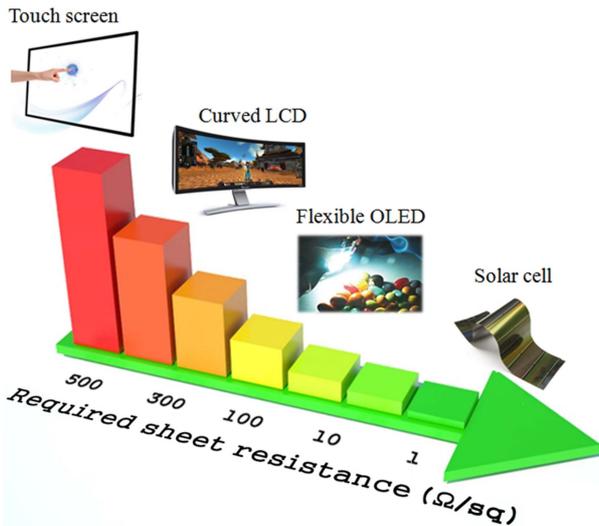


Fig. 1. The applications of transparent electrode and their required sheet resistance.

적으로 받는 응용분야에 사용될 경우 부서지기 쉬운 특성으로 인해 내구성이 취약한 문제점과 인듐의 고갈로 인하여 향후 전극용 ITO 필름 공급의 어려움이 예상되기 때문에, 이를 대체할 고투명, 저저항의 투명전극 재료 및 박막기술을 확립하는 것이 상당히 요구되고 있다. 이러한 문제점들로 인해 주요 선진국가에서는 ITO를 대체하기 위해 탄소나노튜브, 전도성 고분자, 은나노선, Cu 메쉬 등 새로운 투명전극소재 개발에 박차를 가하고 있다.⁹⁻¹¹⁾ 투명전극 재료는 광학적으로 가시광선 영역에서의 투과율이 80% 이상의 광학적 특성을 만족시켜야 하며, 전하를 운반할 수 있는 캐리어가 충분하고 이들 캐리어가 쉽게 움직일 수 있는 구조를 가지고 있는 것이 중요하다. Fig. 1은 전도특성에 따른 투명전극의 응용분야를 나타낸다. 투명전극은 면저항 10 Ω/sq 미만 영역에서 OLED 디스플레이 및 태양전지 등에, ~100 Ω/sq 영역에서 PDP 광학필터 및 전자차폐제에, ~500 Ω/sq 인 경우에는 저항막 터치패널 등의 응용분야에서 사용될 수 있다. 특히, 최근 세계 시장이 확대되고 있는 정전압 방식 터치패널의 경우 200 Ω/sq 영역 미만의 면저항값을 요구하고 있다. 최근 ITO를 대체하기 위한 플렉서블 투명전극재료로 탄소나노튜브, PEDOT: PSS 계열의 전도성 고분자 등의 새로운 소재를 이용한 투명전극이 연구·개발되고 있으나 탄소나노튜브의 경우 합성시 공존하는 반도체성 나노튜브에서 금속성 나노튜브만을 분리해내는 공정의 어려움과 투명도 대비 전도도가 좋지 않은 문제점이 있으며, 전도성 고분자의 경우 내구성이 약하고, 400 nm 이상 가시광선 파장대의 빛 흡수로 인한 투과도 저하 등의 문제점을 내재하고 있다. 이런 상황속에서 2004년 그래핀의 등장은 기초과학분야와 반도체소재 응용분야뿐만 아니라, 투명전극 소재개발분야에

큰 반향을 가져오기에 충분했다. 본 논문에서는 그래핀의 대면적 제조를 위한 최근 연구 개발 동향과 함께 그래핀 투명전극의 다양한 응용분야에 대한 연구 결과와 향후 연구 발전 방향에 대해 살펴보고자 한다.

2. 고품질 그래핀 합성

영국 맨체스터대학의 Geim 그룹에 의해 2004년 흑연으로부터 기계적으로 박리된 그래핀이 실리콘 반도체의 한계를 뛰어넘을 새로운 나노소재로서의 가능성이 제시된 후 물리, 화학, 재료 분야의 많은 연구자들에 의해 그래핀의 응용분야 개척을 위한 집중적인 연구가 진행되고 있다. 현재 그래핀과 관련된 세 가지의 중요 연구 분야는 초고속 전계효과 트랜지스터, 투명전극 그리고 이 두 응용분야를 실현하기 위한 고품질의 대면적 그래핀 필름의 합성법 개발 등이다. 실리콘 반도체는 고주파 작동영역에서 상당한 열이 발생하여 안정적으로 작동할 수 있는 속도 범위가 제한되고 기존 포토리소그래피 공정을 통해 채널 크기를 줄이는데 기술적 한계에 도달한 상황이다. 반면, 그래핀은 전하 이동시 산란이 거의 발생하지 않아 전하 이동 속도가 매우 빠르며 우수한 열전도 특성으로 발열 문제를 함께 해결할 수 있어 밴드갭 엔지니어링을 통해 반도체 특성을 확보할 경우 기존 반도체의 단점을 극복할 수 있는 차세대 반도체 재료로 주목 받고 있다. 삼성전자, 미국 IBM 연구소, 콜롬비아 대학, 영국 맨체스터 대학을 중심으로 반도체 소재로서 응용을 위한 그래핀 연구가 현재 활발히 수행되고 있다.¹²⁻¹⁴⁾ 한편, 그래핀의 전도 특성 자체를 이용한 투명전극으로의 응용연구분야에서는 독일 Max Planck 연구소가 2008년 그래핀을 염료감응형 유기 태양전지의 투명전극에 적용한 연구결과를 보고한 이래로 플렉서블 터치패널, 태양전지, OLED 조명 등 다양한 전자소자에 적용한 결과들이 발표되고 있다.¹⁵⁾ 그래핀이 실제 응용분야에 적용되기 위해서는 고품질의 대면적 그래핀 필름이 필수적이다. 그러나, 초기 그래핀 제조방법은 스카치테이프를 이용해 흑연 결정을 한층씩 벗겨 수 ~ 수십 μm 크기의 단일층 그래핀 조각을 이용해 만드는 것이었다.¹⁾ 그러나, 이러한 방식은 대량 생산이 어렵고 크기가 작아 상업적 응용분야에 적용하기 어렵다. 이 때문에 많은 연구자들이 대면적 그래핀을 제작하기 위한 연구를 진행하고 있으며 최근 다양한 합성 방법들이 발표되고 있다. 그래핀 제조 방법은 다음과 같이 크게 네 가지로 분류할 수 있다. -- (1) 고품질 흑연으로부터의 기계적 박리, (2) SiC wafer로부터 Si의 선택적 승화를 이용한 그래핀 필름의 제작, (3) 흑연의 화학적 산화/환원 반응에 의한 그래핀 필름 제작, (4) 화학증기증착법 (Chemical vapor deposition, CVD)을 이용한 그래핀 필름 합성.¹⁶⁻¹⁸⁾ 이중 투명전극 분야로의 응용을 위한 상

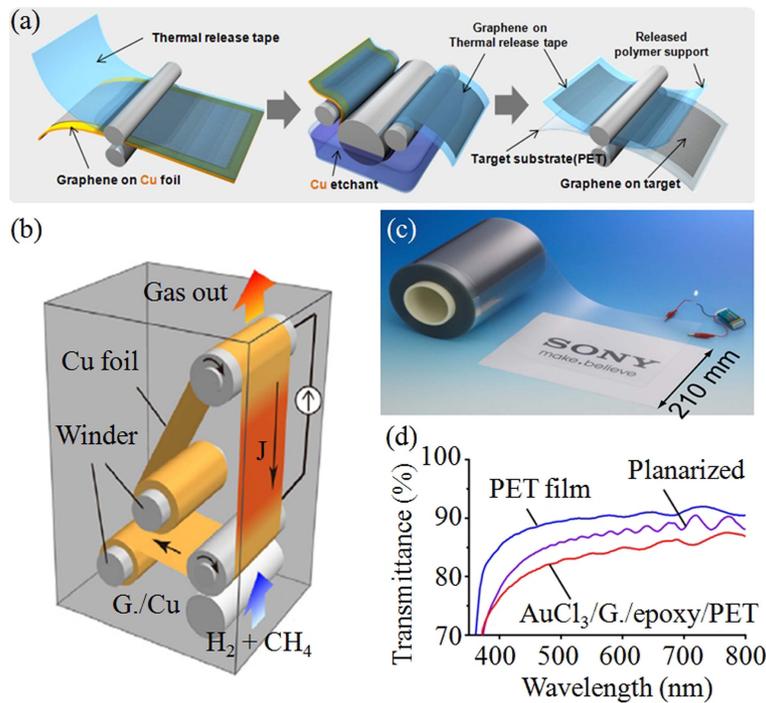


Fig. 2. (a) Roll-to-Roll based CVD growth method of large scale graphene,²²⁾ (b) Joule heating based production method of graphene, (c) Optical image of graphene films transferred to PET substrates, and (d) Optical transmittance of graphene on PET substrates.²⁵⁾

업적 의미의 대면적 그래핀 제조가 가능한 방법은 세번째의 흑연 산화환원법과 네번째의 CVD 합성법을 들 수 있다. 그러나, 산화/환원 반응을 통한 흑연으로부터의 그래핀 필름 제조법은 저가격으로 대면적 그래핀 필름을 생산할 수 있는 장점은 있으나 제조된 그래핀 조각의 크기가 작아 필름 형성시 각 조각들간의 접촉저항이 크게 발생하여 투명전극으로 적용가능한 범위내의 전기전도도를 확보하기 어려운 단점이 있다. 그러므로, 현재 전자소자에 적용을 위한 투명전극용 그래핀 제조는 CVD법을 이용한 대면적 합성법에 초점이 맞추어지고 있다.

CVD 그래핀 합성법은, 탄소공급가스 (CH₄)와 니켈 금속 박판을 촉매로 사용하여 2008년 첫 논문이 발표되었다.¹⁹⁾ 1000°C 이상의 고온에서 탄소 라디칼들이 Ni 금속으로 확산, 용해된 후 냉각과정에서 탄소 용해도가 낮아짐에 따라 고용된 탄소원자가 니켈 표면으로 석출되고 탄소원자간 안정화를 위해 sp² 결합을 이루어 그래핀을 만들 수 있게된다. 이러한 합성 메커니즘은 Co, Pt, Ir, Ru, Cu 등 다양한 전이금속에 적용될 수 있다.^{20,21)} 그러나, 니켈의 경우 탄소 용해도가 높아 8~10층 가량의 다층 그래핀이 주로 합성되며, 단일막 그래핀을 합성하기 어려운 단점이 있다. 반면 Cu의 경우 탄소용해도가 전혀없어 고온에서 탄소 원자의 흡수가 일어나지 않고 표면에 흡착되어 단층의 그래핀이 비교적 쉽게 합성되는 장점이 있어 현재 대면적 그래핀 합성은 Cu 촉매를 중심으로 한

연구가 활발히 이루어지고 있다. 특히, 2010년 성균관대 그룹에서 25~35 μm 두께의 동박 호일과 롤투롤 공정을 이용하여 30인치 크기의 대면적 그래핀 필름 제조에 성공한 바 있다(Fig. 2(a)).²²⁾ 이러한 롤투롤 공정의 장점은 크기의 제약없이 고품질의 그래핀을 연속적으로 대량 생산할 수 있어 제조 비용을 대폭 낮출 수 있는 장점이 있다. 이 결과는 연구 단계에 머물던 그래핀 연구를 상업적 의미를 갖도록 해준 혁신적 연구 성과로 받아들여지고 있다. 이후, 그래핀 대면적 합성 연구는 성장온도를 낮추기 위해 microwave, surface wave, inductively coupled plasma (ICP) 등의 플라즈마를 이용한 CVD법과 구리 호일의 내부저항에 의한 줄히팅 (Joule heating)법을 활용한 CVD 합성법 등 다양한 방향으로 진화되고 있다.²³⁻²⁵⁾ 앞선 플라즈마 법은 그래핀을 300°C 이하의 저온에서 합성할 수 있어 플라스틱 기판상에서 별도의 전자공정없이 그래핀 막을 형성시킬 수 있는 장점은 있으나, 합성된 그래핀 내에 비정질 탄소 등 결합이 다수 분포하여 전기적 특성이 좋지않은 단점이 있다. 후자의 줄히팅법은 일본의 Sony 전자 연구소에서 제안된 그래핀 제조법으로 별도의 전기없이 구리호일에 직접 전류를 흘려주어 구리 내부저항에 의해 호일 온도를 높여 메탄 가스와의 반응을 유도하여 그래핀을 합성하는 방법이다(Fig. 2(b)). 특히 Sony는 2013년 이 방법을 롤투롤 공정과 결합하여 폭 21 cm, 길이 100 m에 달하는 그래핀 투명 필름 제조 결과를 발표하여

Table 1. The Sheet Resistance of Graphene due to Doping Process

Ref	Material	Sheet resistance (Ω/sq)	Transmittance (%)
* Chemical doping			
[22]	HNO_3	50 \rightarrow 30	90
[26]	AuCl_3	448 \rightarrow 150	87
[27]	FTS	\rightarrow 65	-
[28]	TCNQ	\rightarrow 80	88
[29]	Nitrogen	\rightarrow 300	80
[30]	Polyvinyl alcohol	\rightarrow 400	98
[31]	TFSA	184 \rightarrow 129	86.5
* Electrostatic doping			
[32]	PZT	\rightarrow 80	-
[33]	P(VDF-TrFE)	1440 \rightarrow 120	95

세계를 놀라게 한 바 있다(Fig. 2(c)).

현재 CVD 기술로 획득할 수 있는 그래핀은 90% 이상의 광투과도에서 면저항값 300 Ω/sq 수준이다. 그러나, 그래핀의 실제 상업적 응용을 위해서는 현재 널리 사용되고 있는 ITO 투명전극 수준의 광투과도와 면저항값에 근접할 필요가 있다. 이러한 문제점을 극복하기 위해서 많은 연구가 진행 중이다. 현재 알려진 대표적 방법은 2.3% 광흡수도를 갖는 그래핀을 3-4층의 다층으로 적층하는 방법과 물리/화학적 도핑법이다. 유리 혹은 플라스틱 기판으로 전사된 단층의 그래핀은 합성, 구리 식각, 전사 공정 중 결함이 발생될 수 있고, 0.34 nm 두께에 불과한 그래핀에 비해 상대적으로 표면 굴곡이 심한 기판으로 전사시 접착을 완벽히 이루지 못해 그래핀내에 응력이 불균일하게 분포하게 되어 결국 전기적 특성이 감소하는 문제가 있다. 다층으로 그래핀을 적층하게 되면 각 층내의 결함을 상호 보완할 수 있고 하부층의 그래핀이 버퍼층 역할을 하여 상부층의 그래핀이 본래의 전기적 특성을 잘 발휘하여 향상된 전기전도도를 나타낼 수 있게 된다. 물리/화학적 도핑법은 그래핀 필름위에 nitric acid (HNO_3), gold chloride (AuCl_3), bis(triuroromethanesulfonyl)-amide [$(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NH}$] (TFSA), tetracyanoquinodimethane (TCNQ) 등의 화학물질들을 그래핀과 반응시켜 전기전도도를 향상시키는 방법과, poly(vinylidene flouride-co-triuroroethylene) (P(VDF-TrFE)와 PZT와 같은 강유전체 물질을 전기장으로 분극시킨 후 그래핀을 그 위에 전사하여 정전기적으로 도핑시켜 전도도를 향상시키는 방법으로 크게 나눌 수 있다.^{22,26-33}) Table 1은 현재까지 보고된 CVD 법에 의해 합성된 그래핀 필름의 특성을 나타낸다. 이러한 도핑법으로 특성이 향상된 그래핀은 초기 전기적 특성은 우수하나 수분 등 외부 환경요건에 의해 특성이 쉽게 변화하는 문제점을 노출하고 있어 이를 향상 시키기위한 연구가 현재 크게 요구되고 있다.

3. 그래핀 투명전극의 응용분야

3.1. 터치패널

애플사에서 아이폰이 출시된 이후 기존 통화중심의 휴대폰이 정보전달 중심의 스마트폰으로 변화가 급격히 진행되어 왔으며, 특히 정보입력 수단이 터치패널로 전환되면서 터치패널의 방식과 사용 소재에서 많은 변화가 뒤따랐다. 특히, 스마트폰 등장 이후 터치패널은 단순한 원터치 방식의 저항막 방식에서 멀티터치가 가능한 정전용량 방식으로 전환되며 투명전극소재의 요구 면저항 값이 500 Ω/sq 영역에서 200 Ω/sq 영역으로 내려가게 되었다. 이러한 상황 속에서 최근 몇년간 고투명도, 저면저항, 고유연성을 함께 갖춘 새로운 개념의 투명전극 소재 개발에 대한 요구가 증대되어 왔으며, 이 시기에 등장한 그래핀은 불과 9년이란 짧은 기간에 수십인치 크기의 대면적 합성 기술이 개발되어 30 Ω/sq 이하의 면저항값과 90% 이상의 광투과도를 달성했다. 특히, 그래핀 필름을 합성 기판에서 분리하여 소자가 구현될 기판으로 전사 (transfer printing)하는 방법을 이용하여 플라스틱 기판뿐만 아니라, 고무기판위로도 전사하여 5% 이상의 변형에서도 전기적 특성을 잃지 않는 신축 가능한 투명 전극으로의 응용 가능성에 관한 결과도 최근 발표되었다.³⁴) 현재까지 개발된 그래핀 필름은 ITO에 비해 산업적 양산성 측면에서 취약한 면이 있으나, 우수한 기계적 특성, 높은 열전도도, 낮은 재료 소모량 등 여러 측면에서 장점들을 가지고 있다.

첫번째 터치패널용 투명전극에 그래핀을 적용한 결과는 2010년 성균관대 그룹에서 이루어졌다(Fig. 3(a)).²²) 30인치 이상의 대면적 그래핀을 PET 기판으로 전사한 후 기존 제조 공정 기술을 그대로 활용하여 상하부 전극을 접착한 후 3.1인치 크기의 저항막 방식의 터치패널을 제작하였다. 이 터치패널의 장점은 기존의 ITO 투명전극이 제한된 기계적 물성으로 2% 범위의 외부 응력에도 쉽게 부서져 전기적 특성을 잃어버리는 반면 그래핀은 플라스틱 기판의 기계적 한계 구간까지 안정된 특성을 보여주어 플렉서블 전자소자로의 응용 가능성을 열어주었다(Fig. 3(b)). 최근에는 산화그래핀을 이용하여 제작된 유연한 정전용량방식의 터치센서가 발표되기도 하였다(Fig. 3(c)). 특히, 이러한 기술은 여러 산업체를 중심으로 상업화를 위해 현재 활발히 연구가 진행 중이다. 최근 중국의 Powerbooster사와 미국 Bluestone Global Tech사가 그래핀 기반 터치패널 개발에 대규모 투자를 발표하였다.

3.2. 태양전지

신재생에너지원으로 빼놓을 수 없는 중요한 소자인 태양전지는 태양광을 전기에너지로 전환하는 반도체부와 발생된 전하의 수집을 위한 투명전극을 주 구성 요소로 이루고 있다. 기존의 태양전지의 투명전극은 앞에서 설명

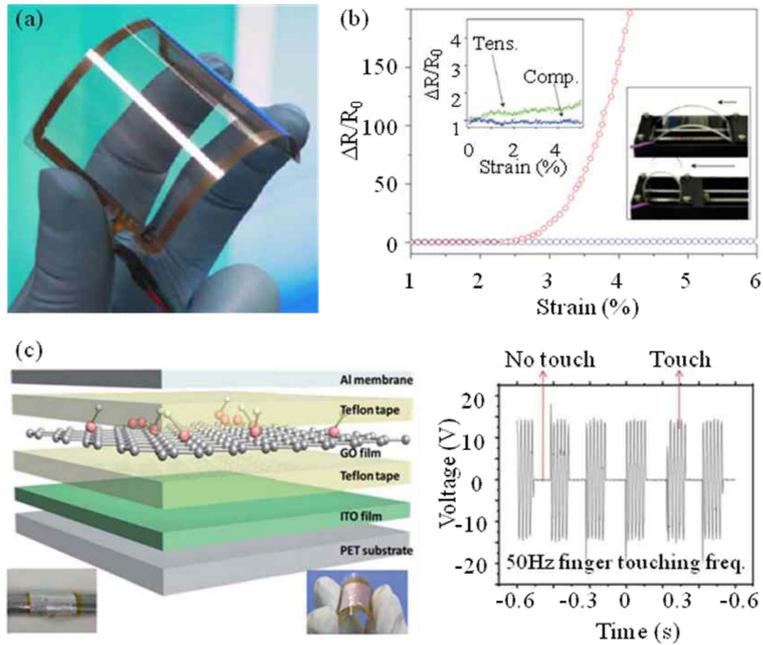


Fig. 3. (a) Optical image of flexible, graphene based touch panel, (b) Resistance change of graphene (blue line) and ITO (red line) based touch panels with respect to applied strain,²²⁾ and (c) Capacitive touch panel fabricated with graphene oxide film and its electrical performance by mechanical touch.³⁴⁾

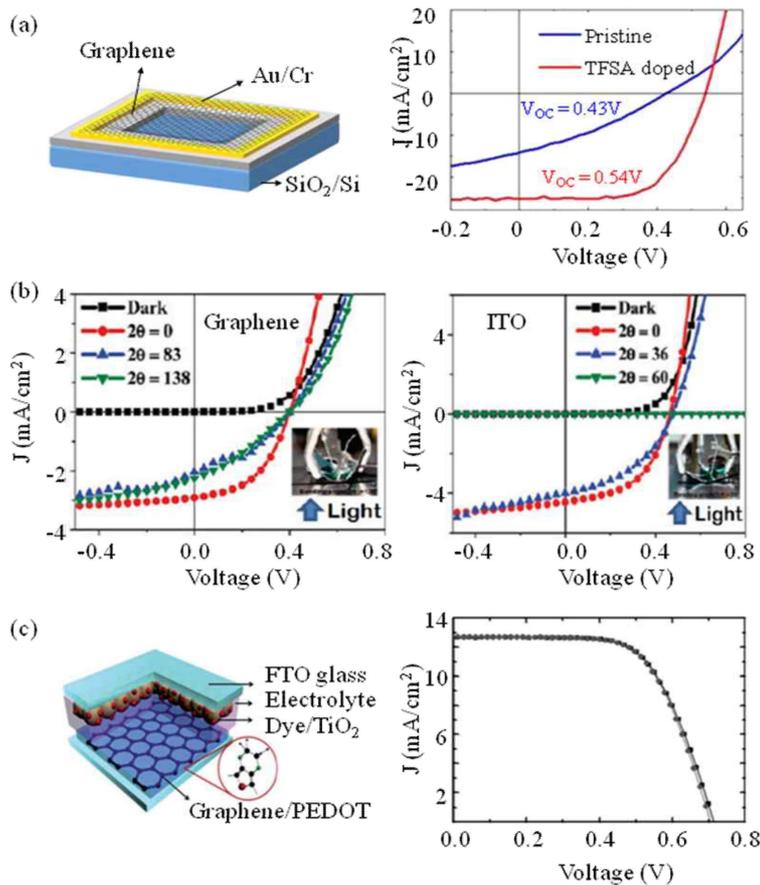


Fig. 4. (a) Schematic illustration of Si/graphene junction solar cell (left) and current-voltage output characteristics before and after TFSA doping (right),³⁵⁾ (b) Mechanical bending test of graphene (left) and ITO (right) based organic solar cells,³⁸⁾ and (c) DSSC enabled with graphene/PEDOT electrode.⁴¹⁾

된 터치패널과 마찬가지로 주로 ITO가 주된 소재다. 그러나, ITO 소재 공급의 문제점과 플렉서블 태양전지 개발의 중요성이 대두되면서 유연하면서도 ITO 수준의 광투과도와 면저항값을 갖는 소재 개발이 요구되었고 최근 그래핀을 이용한 다양한 응용사례가 발표되고 있다.

현재 사용되는 태양전지의 대부분은 좋은 안정성과 비교적 높은 광전환효율, 원재료의 풍부성 등으로 인해 실리콘 반도체를 기반으로 하고 있다. 하지만, 이러한 실리콘계 태양전지는 P, N 형 접합을 만들어주기 위해 복잡한 도핑과정이 필요하고 재료 소모가 많은 단점을 가지고 있다. 최근 N 형 실리콘 기판에 그래핀을 접합시킨 단순한 구조의 실리콘/그래핀 접합 태양전지에 대한 연구결과가 발표되었다(Fig. 4(a)).³⁵⁾ 그래핀 전극을 통해 흡수된 빛은 그래핀/실리콘 접합면에서 전자와 정공으로 분리되어 N형의 실리콘쪽으로 전자가 흐르고 P 형 특성을 보이는 그래핀쪽으로 정공이 흘러 전하를 생성하고 생성된 전하는 그래핀 투명전극과 실리콘 하부 전극을 통해 포집된다. 그래핀 필름이 투명전극 역할뿐만 아니라, P 형 반도체 역할까지 동시에 수행하여 소자 구조를 단순화할 수 있는 장점이 있다. 태양전지 효율은 실리콘/그래핀의 접합면 특성과 그래핀 면저항값에 크게 좌우되기 때문에, 현재 그래핀의 전도도를 향상시키고 접합 특성을 개선하여 광전환 효율을 극대화하는 연구가 활발히 진행되고 있다. 2010년 태양전지 효율이 1.5%대에 불과했으나, 최근 Hebard그룹에서 TFSA로 도핑된 그래핀을 활용하여 광전환 효율 ~8% 대의 태양전지를 개발하는 등 효율이 계속적으로 향상되고 있다(Fig. 4(a)).³⁶⁾

또 다른 중요한 그래핀 기반 태양전지는 유기태양전지 분야이다. Arco *et al.*은 광전환효율 1.18%를 갖는 P3HT:PCBM 기반 bulk heterojunction 유기태양전지를 유연한 PET 기판에 구현하여 발표한 바 있으며, Park *et al.*은 ~70 Ω/sq 의 면저항과 89%의 광투과도를 갖는 그래핀 전극을 이용하여 1.51%의 효율을 갖는 태양전지를 구현한 바 있다.^{37,38)} 이들 그래핀 기반 유기태양전지는 우수한 기계적 물성을 소유하고 있어 플렉서블 태양전지 구현에 용이하다는 장점이 있다. Park *et al.*의 실험에서 ITO 기반 유기태양전지는 60° 구부림 각도에서 결함 발생에 의해 전지 효율이 크게 감소하나, 같은 구조의 그래핀 기반 태양전지의 경우 138° 까지 안정된 구동을 보여주었다(Fig. 4(b)). 현재 그래핀 투명전극은 ITO와 유사하게 4.4~4.6 eV 범위의 낮은 일함수를 소유하고 있어 5 eV 이상의 일함수를 필요로 하는 유기태양전지 음극소재로 사용되기 위해서는 반드시 일함수 변환폭을 완화시켜줄 수 있는 완충층(buffer layer)의 도입이 필요하다. 현재 사용되고 있는 주된 소재는 PEDOT:PSS 전도성 고분자이다. 하지만 이 전도성 고분자는 수용액상에 용해되어 있어 소수성인 그래핀 전극 표면위에 도포하기 어려운 문제가 있다. 이러

한 문제를 해결하기 위해 그래핀 표면을 자외선 처리하여 친수성을 향상시키거나, 전도성 고분자내에 그래핀과의 접합력을 향상시킬 수 있는 물질을 함유시키는 방법 등이 도입되고 있다.³⁹⁾ 또 다른 방법으로는 수 nm 두께의 MoO₃를 PEDOT:PSS와 그래핀 전극 사이에 증착하는 방법 등이 연구되고 있다.⁴⁰⁾ 유기태양전지의 또 다른 유형으로 제조가격대비 상대적으로 우수한 광전환효율 특성으로 최근 활발한 연구가 진행되고 있는 염료감응형전지(Dye-sensitized solar cells, DSSCs)에 그래핀 전극을 적용하기 위한 연구가 큰 관심을 받고 있다. 염료감응형전지의 counter electrode로 Pt 촉매가 도포된 ITO 투명전극이 널리 사용되고 있다. 하지만, Pt의 높은 가격과 ITO의 나쁜 기계적 특성으로 인한 연속인쇄공정 적용의 어려움 등으로 인해 제조비용이 높아지는 단점이 있어, 이를 대체하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다. 최근 Lee *et al.*은 Pt/ITO를 대신하여 PEDOT 전도성 고분자와 그래핀 전극을 적용하여 저비용으로 유연한 특성을 지니는 염료감응형전지를 발표하였다(Fig. 4(c)).⁴¹⁾ 본 소자는 광전지 효율이 6.26% 대로 Pt/ITO 전극(~6.68%)에 근접하는 우수한 특성을 보여주고 있다.

3.3. 조명소자

그래핀을 light-emitting diode (LED), organic LED (OLED) 등 다양한 조명 소자의 음극용 투명전극으로 활용하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다. LED 소자 제작을 위해서는 사파이어 기판위에 MOCVD를 이용해 진공 챔버상에서 에피 층을 형성해야하므로 ITO 대신에 그래핀 투명전극을 적용하기 위해서는 MOCVD 공정과 분리된 상압하에서의 별도 전사공정이 필요하게 된다. Jo *et al.*은 청색 LED 내에 그래핀 전극을 삽입하여 우수한 효율을 보이는 LED 조명 소자를 발표하였다(Fig. 5(a,b)).⁴²⁾ 또한, Chung *et al.*은 그래핀 기판상에 ZnO 와이어를 수직 성장시켜 LED 발광소자를 형성한 후 그래핀 기판과 상부 활성층을 모재로부터 분리하여 플라스틱 기판으로 전사시킨 유연 발광소자를 구현하는데 성공한 바 있다.⁴³⁾

이와 함께, 최근 차세대 조명소자로 각광받고 있는 OLED 소자에 그래핀 투명전극을 적용하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다. 비록 그래핀이 우수한 기계적 물성과 패턴 형성이 용이하지만, 비교적 낮은 일함수로 인해 그래핀과 상부 활성 유기층과의 접촉면에서 1 eV 이상의 높은 에너지 벽이 형성되고 ITO 대비 좋지않은 면저항 특성으로 인해 OLED 소자 효율이 낮아지는 문제가 있다. 이러한 문제들로 인해 초기 보고된 OLED는 ITO 기반 OLED 소자대비 낮은 발광효율을 보여주었다. 최근 Han *et al.*은 그래핀의 일함수와 면저항 값을 획기적으로 향상시켜 OLED 소자의 발광효율을 기존 결과대비 2 등급(order of magnitude) 이상 향상시킨 결과를 발표하였

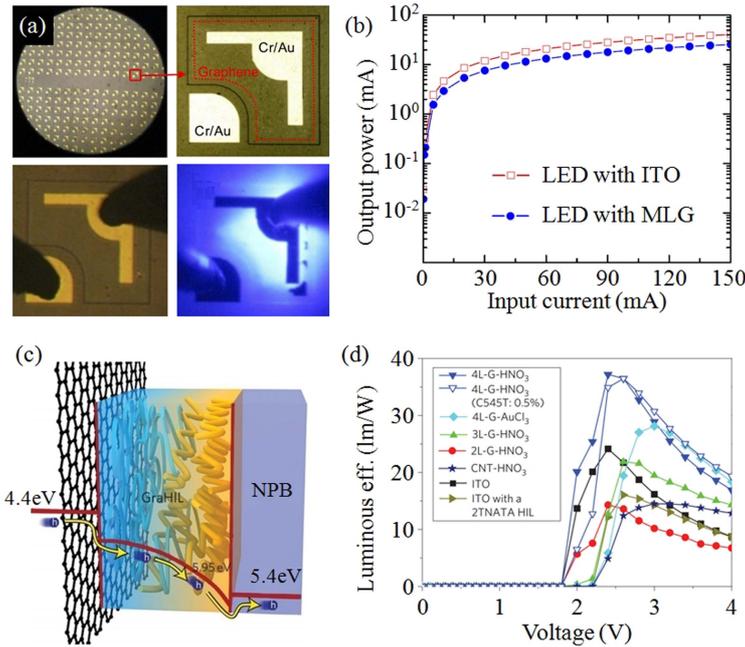


Fig. 5. (a) Graphene based LED device, (b) Output power of LEDs with ITO and multilayered graphene (MLG) as a function of input current,⁴²⁾ (c) Schematic illustration of graphene based OLED device, and (d) Luminous efficiency of devices as a function of voltage.⁴⁴⁾

다.⁴⁴⁾ 질산용액을 이용한 화학적 도핑법과 다층 적층법으로 90%의 광투과도하에서 40 Ω/sq 대의 면저항을 갖도록 하여 그래핀의 높은 면저항 문제를 해결하였으며, PEDOT 완충층을 대신하여 점진적 일함수 변화를 줄 수 있는 완충층을 도입하여 그래핀 전극과 발광층 사이의 일함수 괴리를 완화시킬 수 있었다. Fig. 5(c)은 그래핀 전극으로부터 일함수 완충층을 거쳐 정공 전도층인 NPB: N,N'-bis(naphthalen-1-yl)-N,N'-bis(phenyl) benzidine 까지의 정공 주입 과정을 도식화한 이미지이다. Fig. 5(d)에서 볼 수 있듯이, 그래핀 전극을 사용한 형광 OLED 소자의 발광효율 (luminous efficiency)은 37.2 lm/W으로 같은 발광구조를 갖는 ITO 기반 소자의 발광효율 24.1 lm/W 보다 우월한 특성을 보여주고 있다. 이러한 이유는 앞에서 밝힌 두 가지 한계문제의 극복과, 유사한 분자구조를 이루고 있는 그래핀과 유기물 간의 강한 결합력으로 인한 접촉 계면 특성 향상 때문인 것으로 판단되고 있다.

3.4. 박막트랜지스터

터치패널, 태양전지, 조명소자 분야외에도 그래핀이 가지고 있는 고유한 특성인 투명도와 유연성을 활용하여 플렉서블, 투명 박막트랜지스터를 제작하기 위한 연구도 활발히 진행되고 있다. 최근 Lee *et al.*은 인쇄공정을 이용하여 그래핀 전계효과 트랜지스터를 플라스틱기판에 구현하는데 성공하였다.⁴⁵⁾ 특히 좋은 유연성을 갖는 이온젤을 트랜지스터의 절연막으로 사용하여 고무기판상에서도

신축성이 뛰어난 그래핀 기반 트랜지스터 제작이 가능하였으며, 상온 인쇄/전사 공정으로 전 공정이 이루어져 고무 풍선 표면과 같은 다양한 기판위에 소자를 제작할 수 있는 장점이 있다(Fig. 6(a)). 실리콘 반도체와 접합 특성이 가장 좋은 절연막은 이산화실리콘 (SiO₂)이다. 이와 유사한 개념으로 그래핀의 산화를 통해 생성되는 산화그래핀 (graphene oxide)은 이산화실리콘과 같이 절연특성을 띠게된다. Lee *et al.*은 CVD법으로 제조된 그래핀을 채널 소재와 전극 소재로 사용하고, 산화법으로 제조된 산화그래핀을 Langmuir-Blodgett법을 통해 밀도 높은 절연막으로 형성한 후 이를 그래핀 층과 접합시켜 모든 박막 트랜지스터 구성 소재를 그래핀으로 형성시킨 플렉서블 그래핀 기반 소자 결과를 발표하였다.⁴⁶⁾ 특히 산화그래핀의 광투과도가 산화도에 따라 향상되는 특성으로 인해 소자 전체의 광투과도가 80%에 달하여 기존 산화물 기반 투명 박막 트랜지스터에 근접하는 우수한 광투과도를 보여주었다. 최근 그래핀이 갖고 있는 또 다른 특성인 가스 배리어 특성을 활용한 결과가 발표되어 큰 주목을 받고 있다.⁴⁷⁾ sp² 공유결합으로 이루어진 육각벌집모양의 그래핀은 He 원자도 투과할 수 없는 우수한 가스 배리어 특성을 소유하고 있다. 이러한 가스 배리어 특성은 산화물 반도체 소자의 전극으로 사용되고 있는 Al, Cu, Mo 등의 금속 소재들이 산화물반도체 내에서 확산되어 배출되는 산소와 반응하여 계면내 생성된 산화금속막이 박막트랜지스터의 접촉저항을 크게 높여 소자 특성을 감소시키는

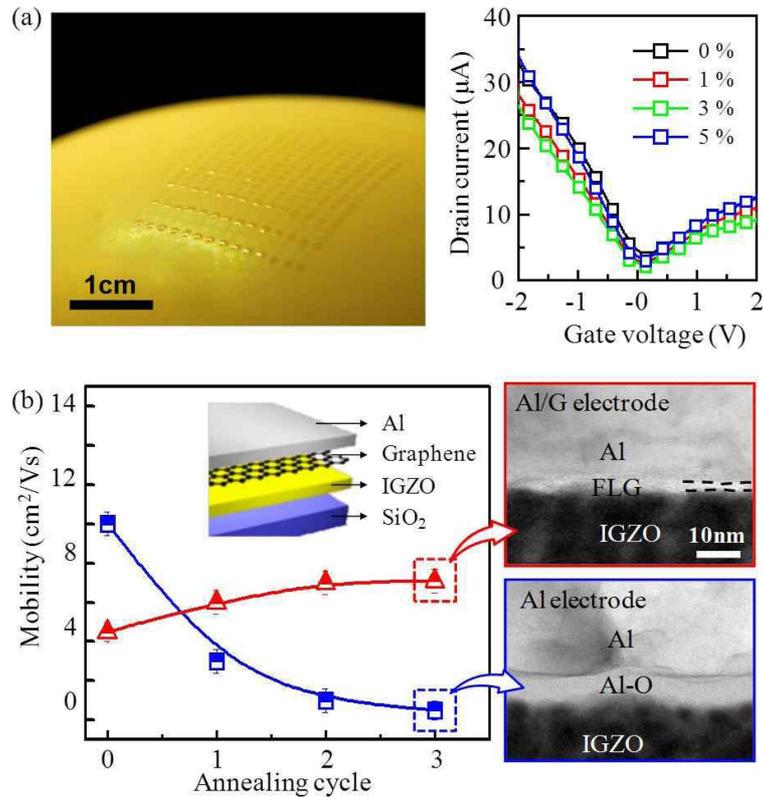


Fig. 6. (a) Ion gel gated graphene based transistors on a rubber balloon and current-voltage output characteristics of a representative device under different strain⁴⁵⁾ and (b) The change in mobility of devices with (red) and without (blue) graphene buffer layer with respect to the number of thermal annealing at 250°C.⁴⁷⁾

문제점을 극복하는데 적용할 수 있다. 한층에서 세층 사이의 그래핀 필름을 금속전극과 산화물반도체 계면에 삽입하게 되면 산화물로부터 방출되는 산소 가스를 그래핀이 효과적으로 막을 수 있고 결국 산화금속막 형성을 방지하는 효과를 낼 수 있다. Fig. 6(b)은 반복된 고온 열처리 후의 TFT 소자의 전하이동도의 변화와 계면의 TEM 이미지를 나타낸다. 그림에서 보듯 그래핀 버퍼층의 도입으로 고온 열처리후 알루미늄 전극과 산화물 사이 계면 내 산화알루미늄층 생성을 막고 전기적 특성을 유지할 수 있음을 확인할 수 있다.

4. 결 론

그래핀 기반 투명전극은 터치센서, 태양전지, 조명소자와 반도체소자 등 다양한 분야에서 기존 투명전극 소재인 ITO의 대체 소재로서 응용될 수 있으며, 그래핀이 갖고 있는 우수한 기계적 물성을 이용하여 차세대 정보화 기기로 등장할 플렉서블, 웨어러블 전자소자를 위한 플렉서블 투명전극 소재로의 활용이 기대된다. 그래핀이 학문적 연구 단계를 넘어서서 실제 상업화되기 위해서는 고품질의 그래핀 필름을 안정적으로 제조할 수 있는 기술

개발이 필수적으로 요구되고 있다. 현재 CVD 법을 중심으로 많은 연구개발이 진행되고 있으나, 공정시 발생하는 내부 결함과 grain 크기와 경계면 제어, 기관과의 접합에 의한 특성 저하 문제, 공기중 존재하는 습기와의 반응에 의한 특성 변화 문제, 기존 전자소자와의 공정 적합성 극복 등 다양한 문제점들의 극복이 필요하다. 비록 아직까지 산재한 여러문제들이 있지만, 그래핀이 세계적으로 시작된지 10년이 채 안된 새로운 소재임을 고려할 때, 연구가 진행됨에 따라 여러 문제점들이 극복되어 미래 전자소재로서 크게 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

REFERENCES

1. K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov, "Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films," *Science*, **306** 666-69 (2004).
2. A. A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldbrhan, F. Miao, and C. N. Lau, "Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene," *Nano Lett.*, **8** 902-07 (2008).
3. D. C. Elias, R. R. Nair, T. M. G. Mohiuddin, S. V. Morozov, P. Blake, M. P. Halsall, A. C. Ferrari, D. W. Boukhvalov, M.

- I. Katsnelson, A. K. Geim, and K. S. Novoselov, "Control of Graphene's Properties by Reversible Hydrogenation : Evidence for Graphene," *Science*, **323** 610-13 (2009).
4. R. Prasher, "Graphene Spreads the Heat," *Science*, **328** 185-86 (2010).
 5. J. D. Fowler, M. J. Allen, V. C. Tung, Y. Yang, R. B. Kaner, and B. H. Weiller, "Practical Chemical Sensors from Chemically Derived Graphene," *ACS Nano*, **3** 301-06 (2009).
 6. T. Kuila, S. Bose, P. Khanra, A. K. Mishra, N. H. Kim, and J. H. Lee, "Recent Advances in Graphene-based Biosensors," *Biosens. Bioelectron.*, **26** 4637-48 (2011).
 7. C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar, and J. Hone, "Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene," *Science*, **321** 385-88 (2008).
 8. R. R. Nair, P. Blake, A. N. Grigorenko, K. S. Novoselov, T. J. Booth, T. Stauber, N. M. R. Peres, and A. K. Geim, "Fine Structure Constant Defines Visual Transparency of Graphene," *Science*, **320** 1308 (2008).
 9. B. H. Lee, S. H. Park, H. Back, and K. Lee, "Novel Film-Casting Method for High-Performance Flexible Polymer Electrodes," *Adv. Funct. Mater.*, **21** 487-93 (2011).
 10. X. Y. Zeng, Q.-K. Zhang, R.-M. Yu, and C.-Z. Lu, "A New Transparent Conductor: Silver Nanowire Film Buried at the Surface of a Transparent Polymer," *Adv. Mater.*, **22** 4484-88 (2010).
 11. Y. Zhu, Z. Sun, Z. Yan, Z. Jin, and J. M. Tour, "Recent Rational Design of Hybrid Graphene Films for High-Performance Transparent Electrodes," *ACS Nano*, **5** 6472-79 (2011).
 12. H. Yang, J. Heo, S. Park, H. J. Song, D. H. Seo, K. Byun, P. Kim, I. Yoo, H. Chung, and K. Kim "Graphene Barristor, a Triode Device with a Gate-Controlled Schottky Barrier," *Science*, **336** 1140-43 (2012).
 13. Y.-M. Lin, C. Dimitrakopoulos, K. A. Jenkins, D. B. Farmer, H.-Y. Chiu, A. Grill, and Ph. Avouris, "100-GHz Transistors from Wafer-Scale Epitaxial Graphene," *Science*, **327** 662 (2010).
 14. I. Meric, M. Y. Han, A. F. Young, B. Ozyilmaz, P. Kim, and K. L. Shepard, "Current saturation in Zero-bandgap, Top-gated Graphene Field-effect Transistors," *Nature Nanotech.*, **3** 654-59 (2008).
 15. X. Wang, L. Zhi, and K.s Müllen, "Transparent, Conductive Graphene Electrodes for Dye-Sensitized Solar Cells," *Nano Lett.*, **8** 323-27 (2008).
 16. K. V. Emtsev, A. Bostwick, K. Horn, J. Jobst, G. L. Kellogg, L. Ley, J. L. McChesney, T. Ohta, S. A. Reshanov, J. Röhrl, E. Rotenberg, A. K. Schmid, D. Waldmann, H. B. Weber, and T. Seyller, "Towards Wafer-size Graphene Layers by Atmospheric Pressure Graphitization of Silicon Carbide," *Nature Mater.*, **8** 203-07 (2009).
 17. G. Eda, G. Fanchini, and M. Chhowalla, "Large-Area Ultrathin Films of Reduced Graphene Oxide as a Transparent and Flexible Electronic Material," *Nature Nanotech.*, **3** 270-74 (2008).
 18. 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*, **457** 706-10 (2009).
 19. 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).
 20. J.-U. Park, S. Nam, M.-S. Lee, and C. M. Lieber, "Synthesis of Monolithic Graphene-graphite Integrated Electronics," *Nature Mater.*, **11** 120-25 (2012).
 21. L. Gao, W. Ren, H. Xu, L. Jin, Z. Wang, T. Ma, L.-P. Ma, Z. Zhang, Q. Fu, L.-M. Peng, X. Bao, and H.-M. Cheng, "Repeated Growth and Bubbling Transfer of Graphene with Millimetre-size Single-crystal Grains Using Platinum," *Nature Commun.*, **3** 699 (2012).
 22. S. Bae, H. Kim, Y. Lee, X. Xu, J.-S. Park, Y. Zheng, J. Balakrishnan, T. Lei, H. R. Kim, Y. I. Song, Y.-J. Kim, K. S. Kim, B. Özyilmaz, J.-H. Ahn, B. H. Hong, and S. Iijima, "Roll-to-roll Production of 30-inch Graphene Films for Transparent Electrodes," *Nature Nanotechnol.*, **5** 574-78 (2010).
 23. Y.-J. Kim, S. J. Kim, M. H. Jung, K. Y. Choi, S. Bae, S.-K. Lee, Y. Lee, D. Shin, B. Lee, H. Shin, M. Choi, K. Park, J.-H. Ahn, and B. H. Hong, "Low Temperature Growth and Direct Transfer of Graphene/Graphitic Carbon Films on Flexible Plastic Substrates," *Nanotechnol.*, **23** 344016 (2012).
 24. G. D. Yuan, W. J. Zhang, Y. Yang, Y. B. Tang, Y. Q. Li, J. X. Wang, X. M. Meng, Z. B. He, C. M. L. Wu, I. Bello, C. S. Lee, and S.T. Lee, "Graphene Sheets via Microwave Chemical Vapor Deposition," *Chem. Phys. Lett.*, **467** 361-64 (2009).
 25. T. Kobayashi, M. Bando, N. Kimura, K. Shimizu, K. Kadono, N. Umezumi, K. Miyahara, S. Hayazaki, S. Nagai, Y. Mizuguchi, Y. Murakami, and D. Hobar, "Production of a 100-m-long High-quality Graphene Transparent Conductive Film by Roll-to-roll Chemical Vapor Deposition and Transfer Process," *Appl. Phys. Lett.*, **102** 023112 (2013).
 26. K. K. Kim, A. Reina, Y. Shi, H. Park, L.-J. Li, Y. H. Lee, and J. Kong, "Enhancing the Conductivity of Transparent Graphene Films via Doping," *Nanotechnol.*, **21** 285205 (2010).
 27. B. Lee, Y. Chen, F. Duerr, D. Mastrogiovanni, E. Garfunkel, E. Y. Andrei, and V. Podzorov, "Modification of Electronic Properties of Graphene with Self-Assembled Mono layers," *Nano Lett.*, **10** 242732 (2010).
 28. C.-L. Hsu, C.-T. Lin, J.-H. Huang, C.-W. Chu, K.-H. Wei, and L.-J. Li, "Layer-by-Layer Graphene/TCNQ Stacked Films as Conducting Anodes for Organic Solar Cells," *ACS Nano*, **6** 503139 (2012).
 29. J. O. Hwang, J. S. Park, D. S. Choi, J. Y. Kim, S. H. Lee, K. E. Lee, Y.-H. Kim, M. H. Song, S. Yoo, and S. O. Kim, "Workfunction Tunable, N-Doped Reduced Graphene Transparent Electrodes for High-Performance Polymer Light-Emitting Diodes," *ACS Nano*, **6**, 15967 (2011).
 30. P. Blake, P. D. Brimicombe, R. R. Nair, T. J. Booth, D. Jiang, F. Schedin, L. A. Ponomarenko, S. V. Morozov, H. F. Gleeson, E. W. Hill, A. K. Geim, and K. S. Novoselov, "Graphene-Based Liquid Crystal Device," *Nano Lett.*, **8** 170408 (2008).

31. S. Tongay, K. Berke, M. Lemaitre, Z. Nasrollahi, D. B. Tanner, A. F. Hebard, and B. R. Appleton, "Stable Hole Doping of Graphene for Low Electrical Resistance and High Optical Transparency," *Nanotechnol.*, **22** 425701 (2011).
32. X. Hong, J. Hoffman, A. Posadas, K. Zou, C. H. Ahn, and J. Zhu, "Unusual Resistance Hysteresis in n-layer Graphene Field Effect Transistors Fabricated on Ferroelectric $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$," *Appl. Phys. Lett.*, **97** 033114 (2010).
33. G.-X. Ni, Y. Zheng, S. Bae, C. Y. Tan, O. Kahya, J. Wu, B. H. Hong, K. Yao, and B. Özyilmaz, "Graphene/Ferroelectric Hybrid Structure for Flexible Transparent Electrodes," *ACS Nano*, **6** 393542 (2012).
34. H. Tian, Y. Yang, D. Xie, T.-L. Ren, Y. Shu, C.-J. Zhou, H. Sun, X. Liu, and C.-H. Zhang, "A Novel Flexible Capacitive Touch Pad Based on Graphene Oxide Film," *Nanoscale*, **5** 890-94 (2013).
35. X. Li, H. Zhu, K. Wang, A. Cao, J. Wei, C. Li, Y. Jia, Z. Li, X. Li, and D. Wu, "Graphene-On-Silicon Schottky Junction Solar Cells," *Adv. Mater.*, **22**, 2743-48 (2010).
36. X. Miao, S. Tongay, M. K. Petterson, K. Berke, A. G. Rinzler, B. R. Appleton, and A. F. Hebard, "High Efficiency Graphene Solar Cells by Chemical Doping," *Nano Lett.*, **12**, 2745-50 (2012).
37. L. G. D. Arco, Y. Zhang, C. W. Schlenker, K. Ryu, M. E. Thompson, and C. Zhou, "Continuous, Highly Flexible, and Transparent Graphene Films by Chemical Vapor Deposition for Organic Photovoltaics," *ACS Nano*, **4** 2865-73 (2010).
38. H. Park, J. A. Rowehl, K. K. Kim, V. Bulovicand, and J. Kong, "Doped Graphene Electrodes for Organic Solar Cells," *Nanotechnol.*, **21** 505204 (2010).
39. M. Vosgueritchian, D. J. Lipomi, and Z. Bao, "Highly Conductive and Transparent PEDOT:PSS Films with a Fluorosurfactant for Stretchable and Flexible Transparent Electrodes," *Adv. Funct. Mater.*, **22** 421-28 (2012).
40. Y. Wang, S. W. Tong, X. F. Xu, B. Özyilmaz, and K. P. Loh, "Interface Engineering of Layer-by-Layer Stacked Graphene Anodes for High-Performance Organic Solar Cells," *Adv. Mater.*, **23** 1514-18 (2011).
41. K. S. Lee, Y. Lee, J. Y. Lee, J.-H. Ahn, and J. H. Park, "Flexible and Platinum-Free Dye-Sensitized Solar Cells with Conducting Polymer-Coated Graphene Counter Electrodes," *Chem. Sus. Chem.*, **5** 379-82 (2012).
42. G. Jo, M. Choe, C.-Y. Cho, J. H. Kim, W. Park, S. Lee, W.-K. Hong, T.-W. Kim, S.-J. Park, B. H. Hong, Y. H. Kahng, and T. Lee, "Large-scale Patterned Multi-layer Graphene Films as Transparent Conducting Electrodes for GaN Light-emitting Diodes," *Nanotechnol.*, **21** 175201 (2010).
43. K. Chung, C.-H. Lee, and G.-C. Yi, "Transferable GaN Layers Grown on ZnO-Coated Graphene Layers for Optoelectronic Devices," *Science*, **330** 655-57 (2010).
44. T.-H. Han, Y. Lee, M.-R. Choi, S.-H. Woo, S.-H. Bae, B. H. Hong, J.-H. Ahn, and T.-W. Lee, "Extremely Efficient Flexible Organic Light-emitting Diodes with Modified Graphene Anode," *Nature Photon.*, **6** 105-10 (2012).
45. S.-K. Lee, B. J. Kim, H. Jang, S. C. Yoon, C. Lee, B. H. Hong, J. A. Rogers, J. H. Ch, and J.-H. Ahn, "Stretchable Graphene Transistors with Printed Dielectrics and Gate Electrodes," *Nano Lett.*, **11** 4642-46 (2011).
46. S.-K. Lee, H. Y. Jang, S. Jang, E. Choi, B. H. Hong, J. Lee, S. Park, and J.-H. Ahn, "All Graphene-based Thin Film Transistors on Flexible Plastic Substrates," *Nano Lett.*, **12** 3472-76 (2012).
47. J. E. Lee, B. K. Sharma, S.-K. Lee, H. Jeon, B. H. Hong, H.-J. Lee, and J.-H. Ahn, "Thermal Stability of Metal Ohmic Contact Tin Indium-gallium-zinc-oxide Transistors Using Graphene Barrier Layer," *Appl. Phys. Lett.*, **102** 113112 (2013).