

## 산화 그래핀 복합소자의 압력에 따른 전기적 특성 변화 연구

김용우, 노기연, 성형석, 최우진, 안용재, 이성의<sup>id</sup>

한국산업기술대학교 신소재공학과

### Electrical Characteristics of Pressure Device with Graphene Oxide Composite Structure

Yong Woo Kim, Gi Yeon Roh, Hyeong Seok Sung, Woo jin Choi, Yong Jae Ahn, and Seong Eui Lee  
 Department of Materials Engineering, Korea Polytechnic University, Siheung 15073, Korea

(Received September 28, 2018; Revised December 17, 2018; Accepted January 3, 2019)

**Abstract:** A pressure sensor is a device that converts an applied physical pressure into an electrical signal. Such sensors have a range of applications depending on the pressure level, from low to high pressure. Sensors that use physical pressure, when compared to those operating under air pressure, are not widely applied as they are inefficient. To solve this problem, graphene oxide, which exhibits good mechanical and electrical characteristics, was used to increase the efficiency of these pressure sensors. Graphene oxide has properties that control the movement of charges within the dielectric. Exploiting these properties, we evaluated the change in electrical characteristics when pressure was applied according to the ratio and thickness of the oxidation graph added to the pressure sensor.

**Keywords:** Graphene oxide, Dielectric, Reduced pressure, Capacitance, Electric characteristic, Pressure sensor

### 1. 서론

압력 센서는 인가되는 물리적인 압력을 전기적인 신호로 변환시켜 출력해 주는 변환기로 유량, 액면 및 온도 센서와 함께 프로세스 오토메이션을 지탱하는 4대 센서의 하나이다.  $10^5$  기압 단위부터  $10^{-10}$  Torr까지 압력 범위에 따라 응용되는 분야가 매우 다양하며 최근에는 헬스 케어, 의료기기, 가전 모바일 등과 같은 중소형 기기에도 활용되어 수요가 많다 [1]. 하지만 현재 사용되고 있는 압력 센서는 공기의 압력만을 이용한 센서가 주를 이루고 있고 물리적인 힘을 측정하는

방식의 FSR (force sensitive resistor) 압력센서는 10 g에서 수백 kg까지 측정할 수 있지만 정밀도가 많이 떨어지는 한계가 있고, capacitance를 이용한 압력 센서는 구조적으로 제작의 한계가 있으며, 사용하는 유전체의 변형 및 유전율에 따른 C 값 변화만 측정할 수 있어 한정된 측정 범위를 가지고 있다.

본 연구는 capacitance 압력센서 측정 범위 및 정밀도에 대한 문제를 보완하기 위해 유전체에 산화 그래핀을 첨가한 복합 막을 압력 센서의 소자로 사용하였다 [2]. 그래핀은 화학적·기계적 특성이 좋은 나노소재 [3-5]로 디스플레이, 이차전지, 조명, 자동차, 압력 등 다양한 분야에 쓰이는 연구소재이며 산화 그래핀은 그래핀에 비해 낮은 전기적 특성을 가진다. 이 같은 특성을 가지는 산화 그래핀은 탄성을 가진 유전체와 혼합함으로써 [6,7] 유전체 내의 전하 흐름을 방해하는 역할을 하고 유연하기 때문에 가해지는 압력에도 파괴되지 않는다. 이 특성을 이용하여 기존 유전체 막의 압

✉ Seong Eui Lee; selee@kpu.ac.kr

Copyright ©2019 KIEEME. All rights reserved.  
 This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

력에 따른 전기적 특성을 조절해 정밀한 측정이 가능하며, 구조적으로 단순한 압력센서 소자를 제작하였다.

본 논문에서는 Hummer's method [8]를 응용하여 graphene oxide를 제조한 뒤 유전물질과 혼합하여 박막을 형성하여 GO 첨가 비율 및 막 두께에 따른 재료의 감압 특성 연구를 진행하였다. 박막의 코팅은 spin coater를 사용하였고 막의 두께는 alpha step 장비를 사용하여 측정하였다. GO의 산화도와 첨가 비율에 따른 박막 변화 확인은 XRD와 SEM 장비를 사용하여 측정하였다. 전기적 특성 평가는 LCR meter 장비를 이용해 capacitance를 측정하였고, AC power supply와 oscilloscope로 인가전압에 따른 전류 변화를 확인하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1 Graphene oxide 제조

Graphite (Aldrich, <20  $\mu\text{m}$ )를 산화시켜 graphene oxide를 만드는 화학적 제조법으로 대표적인 Hummer's method를 응용한 실험 방법으로  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (>80 wt%) 150 ml이 든 삼각플라스크에 graphite 4 g을 첨가하여 10분간 200 RPM stirring을 통하여 분산시킨 뒤, 산화를 촉진시키는  $\text{KMnO}_4$  12 g을 첨가하여 200 RPM stirring을 1시간 진행하였다. 산화된 graphene 간의 결합을 약화시켜 층간의 박리를 위해 D.I water 400 g을 첨가한다. 이때, 반응열을 최소화하기 위해 1초당 한 방울씩 산에 떨어뜨린다. 그 후 반응하지 않고 남은 잔여 물질을  $\text{H}_2\text{O}_2$ 로 환원시켜 준다. 화학적 변화를 억제하고자 pH 7의 용액을 제조하는 데 증류수를 넣은 후 원심분리기를 통해 원심분리를 진행한다. 방법은 15분간 8,500 RPM의 속도로 원심분리 하였고 뭉쳐진 graphene oxide 덩어리를 제외한 용액을 교체해 주며 pH가 7이 될 때까지 원심분리를 반복한다. 중성이 된 graphene 덩어리들을 sonication을 통해 20분간 박리를 진행하였다. 박리된 graphene oxide를 얻기 위해 원심분리를 1회 진행하였다. 조건은 8,500 RPM 15분으로 설정하였다. 원심분리가 끝나면 박리된 graphene oxide [9]가 용액에 분산되어 나타난다. Graphene oxide의 wt%는 도가니에 용액을 5 ml 넣은 후 oven 80°C 분위기에 이틀간 건조하여 확인하였고, XRD를 통한 peak 분석으로 graphene의 산화 상태를 확인하였다.

### 2.2 Fluorine-graphene oxide composite device 제조

유전 물질인 fluorine resin 5 g을 용매인 Isophorone (회사) 15 g에 첨가하여 120°C에 4시간 150 RPM으로 4시간 stirring하여 fluorine resin을 용해하였다. 유전 물질에 분산시킬 graphene oxide는 용액에 분산되어 있기 때문에 isophorone에 1:1 비율로 넣은 뒤 hot plate 100°C의 온도로 2시간 동안 150 RPM stirring하여 물을 증발시킨 뒤 20분간 sonication하여 GO를 충분히 분산시킨 뒤 5분간 두 용액을 섞어 F-GO 유전 용액을 제조하였다. 제조한 용액을 20 ohm/sq.의 면저항을 갖는 ITO glass에 spin coating 하였다. Glass는 4×4 cm의 사이즈를 사용하였고, 복합소자는 3×3 cm의 사이즈로 형성하였다. Coating 조건은 500 RPM 5초, 1,500 RPM 30초 한 뒤 leveling 10분, 120°C의 오븐에 10분 건조하여 박막 단층을 제작하였고, 복층일 경우에는 위와 같은 조건을 반복하여 진행하였다.

표 1은 복합소자의 특성평가 조건을 나타내었다. 항목은 복합소자의 두께, GO 첨가량, 누르는 압력으로 나뉜다. Reference인 F와 GO를 1:0.5 비율로 혼합하여 만든 복합소자의 두께별 압력에 대한 전기적 특성 평가를 진행하기 위해 박막 두께를 각각 5, 15, 30  $\mu\text{m}$ 로 제작하였으며, 100, 300, 500 g의 무게 추를 이용하여 F와 F-GO 복합소자에 압력을 가하였다. 평가 장비로는 단차 측정기인 alpha step으로 막의 두께를 측정하였고, RLC meter (GenRad.사)를 이용하여 실험 조건에 따른 복합소자의 capacitance를 그림 1과

Table 1. Conditions for the evaluation of characteristics of F, F-GO.

Classification	Fluorine (1:0)	Fluorine - graphene oxide (1:0.5)
Thickness ( $\mu\text{m}$ )	5, 15, 30	
Press weight (g)	100, 300, 500	

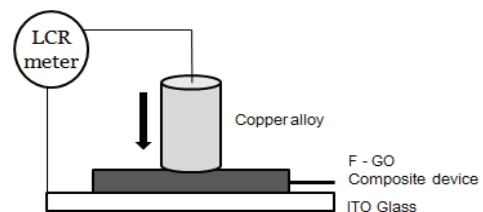


Fig. 1. Measurement method of capacitance of composite devices.

같이 측정하였다. Graphene의 산화를 확인하기 위해 XRD를 사용하였고, GO 첨가량에 따른 막질의 변화를 확인하기 위해 SEM을 이용하여 단면을 측정하였다. AC power supply (FT Lab.사)를 통해 인가전압별 전류 변화를 oscilloscope (Tektronix.사)로 관측하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 F, F-GO composite device 막 두께별 압력에 따른 전기적 특성 변화

그림 2는 graphene의 산화를 확인하기 위한 XRD patterns이다. Graphene oxide 용액을 건조하여 측정 한 값으로 그래프 내 12.6 peak를 확인하여 graphene 이 산화된 것을 확인하였다.

유전체 두께에 따른 capacitance 값 변화는 평행판 축전기의 전기용량에 대한 공식으로 알 수 있다. 복합소자의 특성 평가 결과는 공식에 대입하여 변화를 확인하였다. 압력을 가할수록 탄성을 가진 복합소자의 d 값이 줄어들기 때문에 C 값의 증가해야 한다. F-GO 복합소자의 측정값과 reference인 F의 값은 차이가 있었으며 그 결과는 아래의 그래프와 같다.

그림 3의 그래프 (a)는 F, F-GO 복합소자 두께가 5 um일 때 가해지는 압력에 따라 나타나는 capacitance 값이다. 그래프를 보면 F는 가해지는 압력에 비례하여 C 값이 증가하다가 300 g일 때부터 더 이상 증가하지 않아 압력에 따른 F의 변형이 더 이상 일어나지 않는 것을 알 수 있고 F-GO 복합소자는 300 g 이후 C 값이 감소하는 것을 볼 수 있다.

그래프 (b)는 F, F-GO 복합소자 두께가 15 um일 때 가해지는 압력에 따라 나타나는 C 값이다. 그래프

를 보면 압력에 따른 F의 C 값이 증가하는 것을 볼 수 있는데 복합소자의 변형률이 작아져 변화 폭은 점점 작아지는 것을 확인할 수 있다. F-GO 복합소자는 5 um 두께와 유사하게 C 값이 증가하다 일정 압력부터는 감소하는 것을 볼 수 있다.

그래프 (c)는 F, F-GO 복합소자 두께가 30 um일 때 가해지는 압력에 따라 나타나는 C 값이다. 그래프를 보면 F에 가해지는 압력에 따른 C 값이 균일하게 증가하는 것을 알 수 있다. F-GO 복합소자는 압력에 따라 증가하기는 하지만 증가폭은 감소하여 500 g의 압력을 가했을 때에는 F의 C 값과 비슷하게 나타나는 것을 확인하였다.

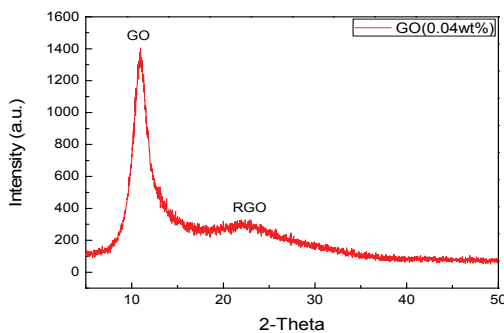


Fig. 2. XRD patterns of graphene oxide, and fluoro graphene oxide.

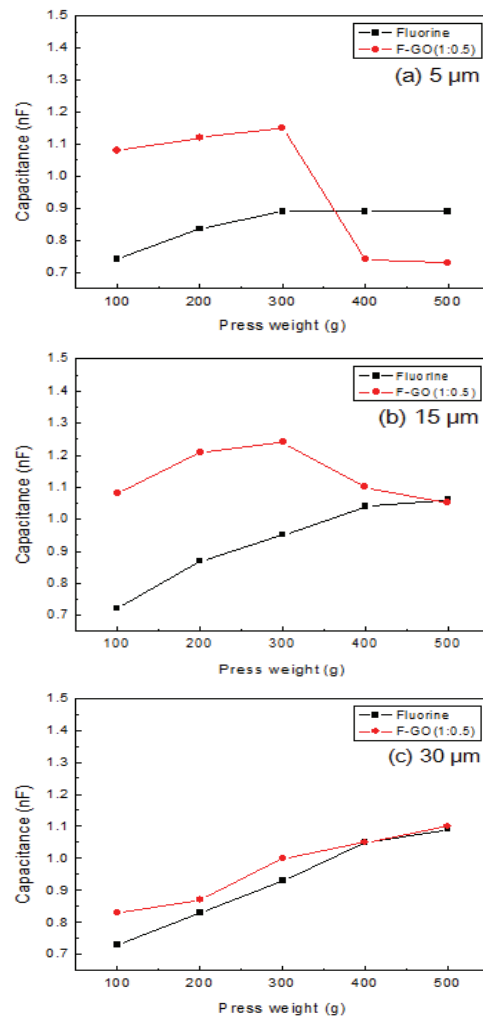


Fig. 3. Capacitance value according to pressure applied to composite devices [(a)-thickness 5 um, (b) thickness 15 um, and (c) thickness 30 um].

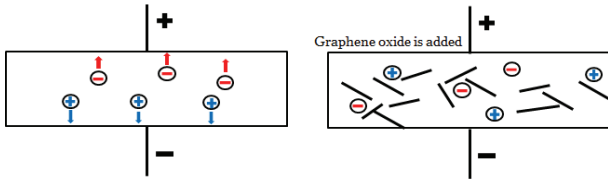


Fig. 4. The role of the graphene oxide in the dielectric substance.

이 결과, F-GO 복합소자 내 GO의 역할로 C 값 변화는 그림 4와 같이 설명할 수 있다. GO가 전하의 이동을 방해하여 C 값이 기존의 F보다 커지는 것을 확인하였다. 하지만 F-GO 복합소자 두께가 얇으면 압력에 따른 GO의 위치 및 형상의 변화가 생겨 일정 압력이 후에는 C 값이 감소하는 것으로 보이며 두꺼워질수록 GO 간의 거리가 멀어져 전하의 흐름을 제어하는데 큰 영향을 주지 못하며 F 간의 간격이 좁아지므로 C 값이 F와 차이가 근소하게 나는 것을 알 수 있어 두께에 따라 GO의 적정량이 존재할 것으로 예상하여 복합소자 내 GO 첨가 비율을 달리하여 압력에 따른 특성평가를 진행하였다.

### 3.2 감압에 따른 GO ratio별 전기적 특성

표 2는 F-GO 복합소자의 GO 첨가량 및 압력에 따른 특성 평가 조건표이다. F-GO (1:0.5) 비율의 복합소자 두께가 얇을 때에 일정 압력 이상 가할 시 전하의 흐름을 제어하지 못하였기 때문에 GO의 양에 따라 압력에 따른 특성 평가를 진행하였다.

그림 5는 F-GO 복합소자 내 graphene oxide의 첨가량별 감압에 따른 capacitance 값 그래프이다. 복합소자 두께는 5  $\mu\text{m}$ 로 하였다. 이는 GO의 양에 따른 복합소자 압력 특성을 평가해 보기 위함이다.

(a) 그래프는 100 g의 무게를 F-GO (1:n) 복합소자에 가했을 때 나타나는 C 값의 변화이다. GO의 첨가율이 증가할수록 전하 이동을 방해하기 때문에 C 값이 증가하는 것을 볼 수 있다.

(b) 그래프는 300 g의 무게를 F-GO (1:n) 복합소자

에 가했을 때 나타나는 C 값의 변화이다. 100 g의 무게를 가했을 때보다 C 값의 변화율보다 GO의 첨가율이 클수록 C 값 변화율이 더 큰 것을 확인하여 d 값의 감소로 인한 C 값 증가보다 GO의 전하 흐름 방해가 영향이 더 큰 것을 확인하였다.

(c) 그래프는 500 g의 무게를 F-GO (1:n) 복합소자에 가했을 때 나타나는 C 값 변화이다. 앞선 실험 결과에서 보았듯이 F-GO (1:0.5)와 같이 GO양이 적을 경우 C 값이 감소하는데 F-GO (1:1)는 증가하는 것을 확인하였고 F-GO (1:2)는 C 값의 증가폭이 커지는 것을 보아 GO의 양이 증가하면 C 값 또한 증가하는 것을 알 수 있어 GO의 양을 조절하여 가하는 압력에 따

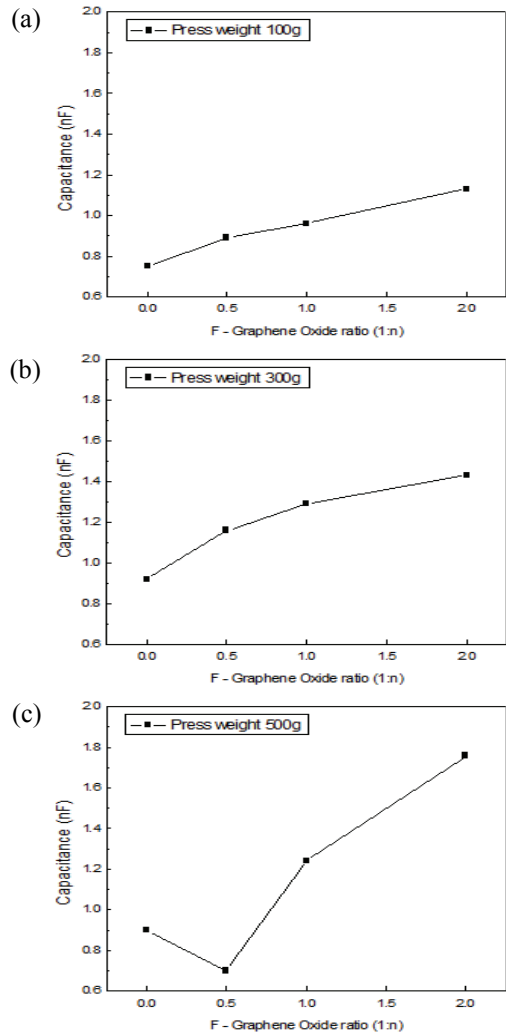


Fig. 5. Capacitance value as a result of depressurization by the amount of graphene oxide [(a) press 100 g, (b) press 300 g, and (c) press 500 g].

Table 2. Conditions for the evaluation of characteristics of F, F-GO.

Classification	Fluorine - graphene oxide			
	Thickness ( $\mu\text{m}$ )	5		
Mass ratio	1:0	1:0.5	1:1	1:2
Press weight (g)	100, 300, 500			

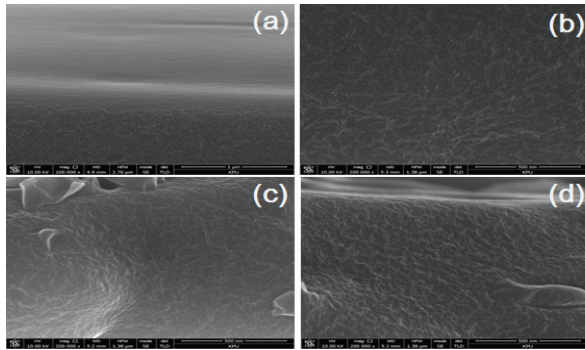


Fig. 6. SEM images of dielectric substance (a) fluorine, (b) F-GO (1:0.5), (c) F-GO (1:1), and (d) F-GO (1:2).

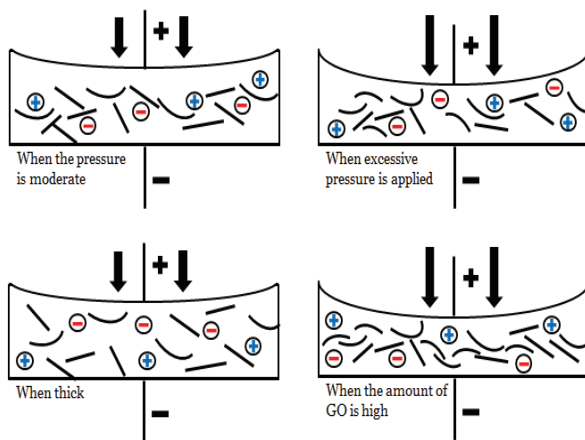


Fig. 7. Pressure limit characteristics according to film thickness.

큰 전하의 흐름을 제어하여 C 값의 조절이 가능하다는 것을 알 수 있다.

그림 6은 GO 첨가 비율에 따른 복합소자 단면 SEM image이다. 보이는 이미지의 배율은 10만 배이며, 스케일 바 사이즈는 1  $\mu\text{m}$ 이다. GO의 첨가 비율이 증가할수록 GO sheet의 영향으로 F-GO 복합소자 주름이 더 증가하는 것을 알 수 있다. 주름이 많다는 것은 GO가 그만큼 많이 존재하기 때문에 전하의 흐름을 방해한다는 것을 확인하였다.

그림 7은 F-GO 복합소자의 두께 및 GO의 첨가량이 다를 때 압력에 따른 F-GO 복합소자의 내의 GO 변화를 나타낸 것이다. 두께가 얇을 때 GO의 양이 충분치 않다면 일정 수준의 가해지는 압력에는 전하의 흐름을 제어하지만 일정 압력을 초과하였을 때에는 GO의 변형 및 이동에 의해 전하의 흐름을 제어하지 못하는 것을 알 수 있다 [10]. 두께가 두꺼울 때에도 GO의 양이 충분치 않다면 GO 간의 거리가 멀어져 전자 흐름의

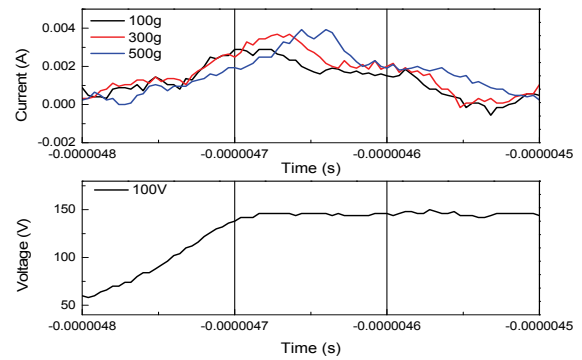


Fig. 8. Current variation of F-GO (1:2) with applied voltage.

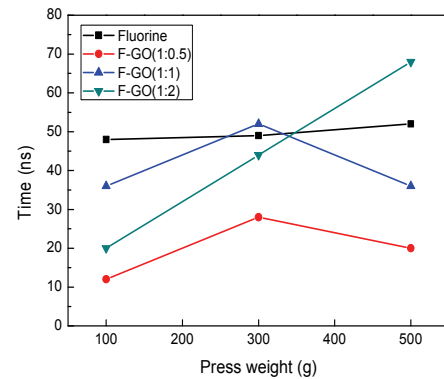


Fig. 9. Current response time for pressure and graphene oxide ratio.

제어가 되지 않는 것을 알 수 있다. GO양이 많을 때에는 GO 간의 간격이 좁으므로 압력에 의해 변형 및 이동이 오히려 전하의 통로를 더욱 막기 때문에 전하의 흐름을 제어하여 C 값을 조절할 수 있는 것을 확인하였다.

그림 8은 인가전압에 따른 F-GO (1:2)의 전류 변화 그래프이다. AC power supply를 사용하여 F-GO에 100 V를 인가하여 oscilloscope를 통해 전류 변화를 확인하였다. Capacitance 값이 클수록 전류의 흐름이 늦기 때문에 이를 통해 확인하며 GO의 전도성이 좋지 않지만 부도체가 아니므로 전압을 인가하였을 때 전기적 특성으로 인해 결과 값이 다르게 나올 수 있기 때문에 실험을 진행하였다. 무게를 가할수록 증가한 capacitance 값에 따라 전류의 흐름이 또한 늦어진 것을 확인하여 복합소자로서의 특성이 유효하다는 것을 알 수 있다.

그림 9는 전압을 인가하였을 때에 가해지는 무게별 복합소자의 전류 반응 시간이다. 앞선 실험의 결과와 비슷한 결과를 나타낸다. GO의 양이 적은 F-GO는

500 g의 힘을 가했을 때 낮아지던 C 값과 같이 반응 시간 또한 짧아졌다. 그러나 기존 fluorine보다 C 값이 높던 F-GO가 적은 압력 구간에서 F보다 빠른 반응 속도를 보였다. 이는 GO가 전기적으로 다른 특성이 나타날 수도 있을 것으로 보인다.

#### 4. 결론

Graphene oxide의 기계적·전기적 특성을 이용하여 capacitance 값이 조절 가능한 압력센서 소재에 대한 특성 연구를 진행하였으며, SEM, XRD, LCR meter, oscilloscope와 같은 장비를 사용하여 특성을 평가하였다.

Graphene oxide의 전기적 특성인 유전율과 크기에 따른 특성 변화 정도는 현재 정확히 나온 측정값이 없으므로 정확한 상관관계를 알 수 없어 유전체 막과 graphene oxide가 첨가된 복합 막의 전기적 차이를 평가한 결과이다.

구조적 특성 평가 결과로부터 fluorine 내 graphene oxide의 양이 증가함에 따라 주름이 많이 생기고 그에 따라 압력에 의한 GO의 움직임이 커진다는 것을 확인할 수 있었다.

전기적 특성 평가 결과 graphene oxide의 중량비가 증가할수록 압력에 따른 C 값 또한 증가하는 것을 확인하여 GO를 이용하여 C 값을 제어할 수 있는 것을 확인하였다. Reference인 fluorine resin의 100 g에서 500 g의 압력 차이에 따른 C 값 변화는 17%이다. Graphene oxide 복합소자 중량비 1:1, 5 um 기준으로 100 g에서 500 g의 압력 차이에 따른 C 값의 변화는 29%였으며, graphene oxide 중량비를 1:2로 중량비를 100% 증가시켰을 때에 C 값 변화는 42%로 graphene oxide가 증가할수록 C 값의 변화 폭이 넓어지는 것을 확인하였으며 터치 면적이 21% 증가하였을 때 C 값은 112%가 증가하여 인가되는 압력에 따라 터치 면적을 달리하면 C 값의 변화를 더 증가시킬 수 있는 것을 확인하였다. 압력에 따라 graphene oxide 복합소자의 C 값 변화 폭이 증가하였으며 일정 압력에서 graphene oxide의 중량비가 낮은 소자는 C 값이 감소하는 현상이 나타났다. 이러한 현상은 압력에 의해 변형하는 graphene oxide의 기계적 특성으로 graphene oxide가 적게 혼합된 복합소자에 압력을 가할 시 graphene oxide의 변형과 이동에 의해 전자의 흐름을 방해하지 못하는 것이다. 이러한 문제는 앞선 실험인 graphene oxide

의 중량비를 증가시키는 방법으로 개선할 수 있었다. Fluorine resin과 graphene oxide 비율 1:2가 압력에 따른 C 값 감소 없이 경향성 있게 증가하는 것을 확인하였다. 이러한 결과는 얇으면서도 정밀한 측정이 가능한 압력센서의 소재로 사용되기에 적합한 특성을 갖는다는 것을 확인할 수 있다.

위의 결과로부터 감압조건은 100~500 g으로 낮은 압력 범위에서도 C 값의 변화가 있었고, 막의 두께와 GO의 양이 증가할수록 C 값의 변화 폭이 커져 더욱 정밀하게 압력을 감지할 수 있어 센서의 정밀도를 높일 수 있는 특성을 확인할 수 있었다.

#### ORCID

Seong Eui Lee

<https://orcid.org/0000-0002-1396-8534>

#### 감사의 글

This work was supported by Priority Research Centers Program through the National Research Foundation of Korea (NRF) funded by the ministry of Education (NRF-2017R1A6A1A03015562).

#### REFERENCES

- [1] C. H. Je, C. A. Choi, S. Q. Lee, and W. S. Yang, *Electron. Telecommun. Trends*, **30**, 21 (2015).
- [2] T. Christen, L. Donzel, and F. Greuter, *IEEE Electr. Insul. Magazine*, **26**, 47 (2010). [DOI: <https://doi.org/10.1109/mei.2010.5599979>]
- [3] V. Sorkin and Y. W. Zhang, *J. Mol. Model.*, **17**, 2825 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.1007/s00894-011-0972-0>]
- [4] H. Tian, Y. Shu, X. F. Wang, M. A. Mohammad, Z. Bie, Q. Y. Xie, C. Li, W. T. Mi, Y. Yang, and T. L. Ren, *Sci. Rep.*, **5**, 8603 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1038/srep08603>]
- [5] A. D. Smith, F. Niklaus, A. Paussa, S. Vaziri, A. C. Fischer, M. Sterner, F. Forsberg, A. Delin, D. Esseni, P. Palestri, M. Östling, and M. C. Lemme, *Nano Lett.*, **13**, 3237 (2013). [DOI: <https://doi.org/10.1021/nl401352k>]
- [6] L. Donzel, F. Greuter, and T. Christen, *IEEE Electr. Insul. Magazine*, **27**, 18 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.1109/mei.2011.5739419>]
- [7] E. Martensson, B. Nettelbled, U. Gafvert, and L. Palmqvist, *Proc. ICSD'98. Proceedings of the 1998 IEEE*

- 6th International Conference on Conduction and Breakdown in Solid Dielectrics (Cat. No.98CH36132)* (IEEE, Vasteras, Sweden, 1998) p. 548.
- [8] V. Singh, D. Joung, L. Zhai, S. Das, S. I. Khondaker, and S. Seal, *Prog. Mater. Sci.*, **56**, 1178 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2011.03.003>]
- [9] D. R. Dreyer, S. Park, C. W. Bielawski, and R. S. Ruoff, *Chem. Soc. Rev.*, **39**, 228 (2010). [DOI: <https://doi.org/10.1039/b917103g>]
- [10] C. Gómez-Navarro, R. T. Weitz, A. M. Bittner, M. Scolari, A. Mews, M. Burghard, and K. Kern, *Nano Lett.*, **7**, 3499 (2007). [DOI: <https://doi.org/10.1021/nl072090c>]