



Atomic Force Microscopy를 이용한 그래핀의 미세구조 및 나노역학 특성 분석

글 _ 권상구, 박정영
한국과학기술원 EEWS 대학원, 기초과학연구원 (IBS)

1. 서론

2004년 Andre Geim과 Constantin Novoselov 교수에 의해 기계적 박리법이 발견된 그래핀은 이전의 물질에서 볼 수 없었던 매우 우수한 전기적, 기계적 특성을 갖고 있어 꿈의 물질로 여겨지고 있다.¹⁾ 그래핀은 원자 한 층으로 이루어진 2차원의 육각형 벌집구조를 갖는 탄소 물질로서 구리보다 약 100배 높은 전기 전도도를 가지며, 기계적으로는 잘 구부러지는 특성을 갖는다. 그래핀 나노박막은 높은 Young's modulus (~1000 GPa), fracture strength (~125 GPa), elastic modulus (~ 0.25 TPa), 열 전도도 (~5000 Wm⁻¹K⁻¹), 전하수송체의 mobility (~200000 cm²V⁻¹s⁻¹) 등의 놀라운 역학적 전기적 특성을 보여준다. 이로 인해 실리콘 반도체를 대체할 차세대 전자 소자, 휘어지는 디스플레이 및 배터리 등 다양한 분야에서 대체 물질로 각광받고 있다.²⁻⁴⁾ 하지만 밴드갭의 부재, 대면적 성장의 어려움으로 인해 소자로의 응용에는 한계를 보이고 있다. 이러한 한계를 극복하기 위한 많은 연구결과가 보고되고 있다. Potassium을 이용하면 그래핀의 mobility를 변화시키지 않으면서 밴드갭을 제어하는 것이 가능하여 반도체로 활용이 가능하게 해준다. 또한 그래핀을 수소화 (hydrogenation) 시키게 되면 전기전도도를 제어하는 것이 가능하여 화학 센서등으로 활용이 가능하다. 이와 같이 화학적 개질을 통해 그래핀의 응용 가능성을 획기적으로 넓혀줄 수 있다. 하지만 이런 특성을 이용하여 실제 소자화하기 위해서는 그래핀의 특성에

대한 근본적인 이해가 필요하며, 새로운 개념의 소자를 구현하는데 있어서 중요한 의미를 갖는다. 최근 그래핀의 전기적, 기계적, 구조적 특성의 이해 및 서로간의 상호관계 규명을 위한 많은 연구가 이루어지고 있다. 예를 들어 T. Filleter등은 그래핀에서 보이는 층의 개수에 따른 마찰력과 전기적 특성간의 상호관계를 규명하였으며⁵⁾, S. M. Choi등에 의해 기계적 변형에 의한 전기적 특성의 변화가 연구되었다.⁶⁾ 또한, N. Levy등에 의해 기계적 변형과 자기적 특성의 상호 연관관계가 규명되었다.⁷⁾ 이러한 그래핀 특성에 대한 이해는 그래핀의 한계를 극복하는데 매우 중요한 의미를 갖는다.

본 논문은 atomic force microscopy (AFM)를 이용한 그래핀의 특성 분석 및 특성간의 상호 연관관계에 대한 연구를 소개하고자 한다. AFM은 시편의 표면과 검침 (cantilever) 사이의 힘을 측정하고 이를 피드백하여 표면의 형상을 얻는 방식의 현미경으로써, 측정 방식에 따라서 표면의 형상뿐 아니라 재료의 다양한 전기적, 기계적 특성 (conductance, friction, adhesion, thermal electricity 등)을 동시 측정이 가능하며, 재료의 물리적 특성간의 상호관계 규명에 적합한 분석 장비로써 사용되고 있다.⁸⁻¹⁴⁾ 예를 들어 kelvin probe force microscopy를 이용하면 그래핀의 형상과 표면전위(surface potential)를 동시에 측정이 가능하다. 이를 통해 그래핀 층의 수를 정확히 알아낼 수 있다. 또한 도체가 코팅된 탐침 (cantilever)을 이용하여, 재료에 기계적 변형을 가함과 동시에 전류를 측정하여 변형과 전기적 특성간의 상호관계의 분석이 가능하



다. 이 외에도 원자단위의 해상도로 인해 구조적인 특성의 분석 또한 가능하다. 이와 같이 AFM은 다양한 특성을 동시에 관찰하는 것이 가능하며, 특성간의 상호관계의 이해에 매우 적합한 분석 장비이다.

2. 본론

2.1. Atomic force microscopy

AFM은 탐침(cantilever)을 이용하여 표면과 시료사이의 힘을 피드백을 통해 균일하게 유지시킴으로써 표면의 형상을 이미징하는 방식이다. 여기서 힘은 표면과 탐침의 접촉에 의해 발생하는 척력을 의미한다. AFM은 Fig. 1(a)에서 보이는 바와 같이 구성되어 있다. 탐침이 달려있는 탐침과 레이저, 탐침에 반사되는 레이저를 관측하기 위한 사분면의 포토다이오드(quadrant photodiode), 그리고 이를 피드백하여 탐침의 높이를 조절하는 piezo actuator로 이루어진다. 구동 원리는 Fig. 1(a)에서 보이는 바와 같이 탐침에 레이저를 조사하면 표면의 등고 변화에 따라 반사되는 빛의 수직 방향 deflection ($V_{(A+B)-(C+D)}$)이 달라지고, 이를 피드백함으로써 표면의 물리적 형상을 얻는다. 또한, 형상을 이미징하기 위한 탐침의 이동 중에는 표면과의 마찰력으로 인해 탐침의 뒤틀림이 발생하게 되는데 (Fig. 1(b)) 수평 방향으로의 레이저 deflection ($V_{(A+C)-(B+D)}$)을 이용하여 표면의 tribological한 특성이 동시에 측정 가능하다. 레이저의 deflection을 통한 물리적 형상 및 마찰 특성 외에도, 전기전도도가 좋은 물질이 코팅된 탐침을 이용하면, 전기적 특성 역시 동시에 측정이

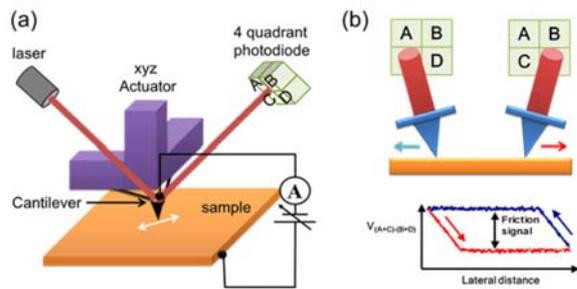


Fig. 1. (a) AFM의 측정 방식을 보여주는 모식도 (b) AFM을 이용한 마찰력 측정방법.

가능하다. 또한 높은 해상도로 인해 원자수준의 이미징이 가능하다. 이를 이용해 구조적 특성이 물리적 특성에 미치는 영향의 분석이 가능하다. 예를 들어 quasicrystal에서 일어나는 이등방성 마찰특성이 구조적 특성에 기인하였음을 AFM 분석을 이용하여 증명되었다.¹⁷⁾ 이와 같이 AFM은 재료의 다양한 특성을 동시에 측정함으로써 재료 특성간의 상호 관계를 이용하는데 매우 적합한 장치이다.

2.2. 물리적 변형에 따른 전하수송 특성 변화

나노 단위의 범위에서 그래핀의 기계적인 특성과 전기적인 특성의 관계는 많은 연구가 진행되고 있다. 최근의 이론 연구에서도 그래핀의 물리적인 변화 (strain)가 전자나 홀의 velocity를 감소시키거나, 그래핀의 일함수 (work function)를 변화시킬 수 있음을 보고하고 있다.^{6,15)} 2차원 물질인 그래핀은 기계적 변형에 의해 전기적 특성의 변화가 크게 일어난다. 최근 박정영 교수 연구팀은 AFM의 탐침을 이용하여 그래핀 표면에 등방성의 변형을 가함과 동시에 마찰력과 전기적 특성을 동시에 측정하는 방법으로 기계적인 변형과 전기적인 특성의 관계를 실험적으로 규명하였다.¹⁶⁾ AFM 탐침을 이용하여 그래핀에 변형을 가하고 이에 따른 전류의 변화를 관찰하는 방법을 통해 서로간의 관계를 분석하였다. Fig. 2는 AFM을 이용해 얻어진 그래핀의 토폴로지, 마찰력, 전기 전도도 이미지를 보여준다. 전도도가 좋은 TiN 물질이 코팅된 탐침을 이용하면 세 가지의 특성을 동시에 얻는 것이 가능하다. AFM 이미징을 통해서 균일한 층의 그래핀임을 확인할 수 있다. Fig. 2(a)에서 보이는 재료의 형상은 구리 기판에 의한 것인데, 이는 Fig. 2(b)의 마찰력 이미지를 통해 알 수 있다. 일반적으로 그래핀은 층의 수가 증가함에 따라 마찰력이 감소하게 된다. Fig. 2(b)에서 보이는 바와 같이 마찰력을 통해 시료가 일정한 층의 수를 갖는 그래핀임을 알 수 있다. 시료가 단일층(single layer)의 그래핀임을 라만 분광법등을 통하여 분석되었다.¹⁶⁾ Fig. 2(c)는 Fig. 2(a, b)와 동시에 얻어진 그래핀의 전기전도도를 보여주는 이미지이다. Fig. 2(d)의 라인 프로파일에서 보이는 바와 같이 전류가 잘 통하는 도메인과 잘 통

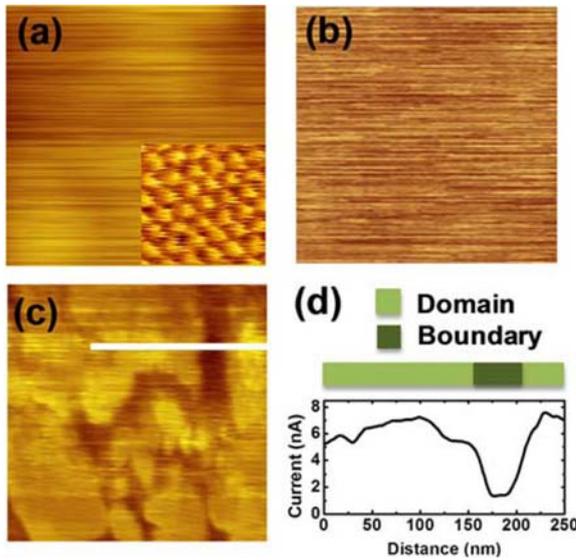


Fig. 2. AFM을 이용하여 측정된 그래핀의 (a) topography, (b) friction, (c) current 이미지 (400X400 nm) 및 (d) 도메인과 도메인 바운더리에서의 conductance 차이 (Fig. (c)의 하얀 선에서의 line profile).¹⁶⁾

하지 않는 도메인으로 구분되어 있음을 알 수 있다. 전기적 도메인이 생기는 이유는 화학기상증착법을 통해 합성된 그래핀은 성장 메커니즘상 그래인 바운더리 (grain boundary)를 수반하게 된다. 이러한 그래인 바운더리에서는 원자들의 불규칙적인 배열로 인해 전자 산란 (scattering)이 발생하여 전기전도도가 떨어지게 된다. 따라서 전기 전도도가 낮은 도메인 바운더리는 그래핀의 합성 중에 수반된 결함에 의한 것이며, 전기전도도가 높은 도메인은 결함이 없는 단일 그래인임을 알 수 있다.

그래핀의 기계적 변형과 전기적 특성간의 관계를 분석하기 위해 기계적으로 매우 단단한 TiN 탐침을 이용하여 그래핀의 표면에 힘을 가함과 동시에 마찰력과 전류의 변화를 관찰하였다. Fig. 3(a)은 Fig. 2(c)의 전기전도도가 높은 그래인에서 측정된 수직힘에 따른 그래핀의 마찰력과 전기전도도의 변화를 보여준다. 일반적으로 나노 단위의 단일 접촉 (single asperity contact)에서는 마찰력은 검침과 시료 사이의 shear stress와 접촉 면적에 비례하게 되며 ($\text{friction} = \tau A$, τ : shear stress of interface, A : contact area), 전도도 (conductance) 또한 접촉 면적에 비례하여 증가하게 된다. 따라서 마찰력과 전류 모두 같은 증가율로 변화하는 것이 일반적인데 반해, Fig. 3(a)에

서 보이는 바와 같이 그래핀에서는 마찰력과 전도도가 다른 증가율로 변하고 있음을 알 수 있다. 이는 그래핀의 전하수송특성이 변형에 영향을 받았음을 의미한다. 이를 분석하기 위해 마찰력의 shear stress와 current density의 변화를 분석하였다. 단위 접촉 면적당 통과하는 전류의 양을 분석함으로써, 그래핀의 intrinsic한 특성이 어떤 식의 변화를 보이는지 분석하였다. 이를 위해 검침과 그래핀 사이의 접촉 면적을 Derjaguin-Muller-Toporov (DMT) continuum mechanical model을 이용하여 계산하였다.¹⁷⁻¹⁹⁾ Fig. 3(a)에 보이는 바와 같이 마찰력은 계산된 접촉 면적과 유사한 증가 형태를 보임을 알 수 있다. 반면에 전기전도도는 작은 변형에서는 크게 증가하다가 일정 수준 이상의 변형에서는 완만해지는 경향을 보이고 있다. 접촉 면적을 이용하여 계산된 current density를 통해 보다 정확히 변화를 관찰 할 수 있다. 보이는 바와 같이 그래핀의 current density가 물리적 변형에 크게 영향을 받고 있음을 알 수 있다. 약 4 GPa의 힘 전 후로 증가하다가 감소하는 경향을 보인다. 4 GPa 이하에서 전류밀도가 증가하는 이유는 그래핀과 구리 기판 사이에 형성된 이

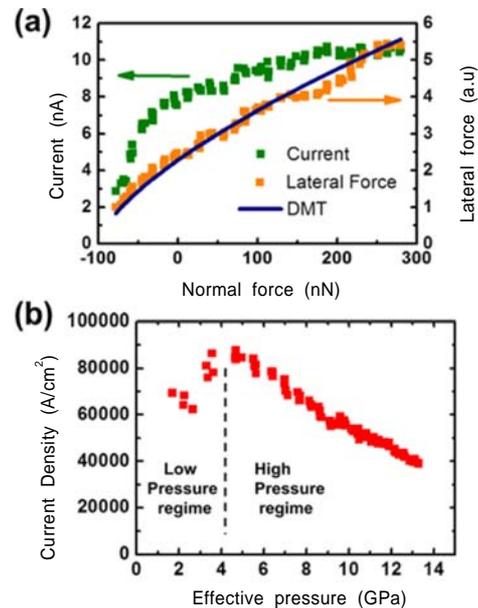


Fig. 3. (a) 수직힘에 따른 마찰력, 전류의 변화와 검침과 그래핀 사이의 접촉면적 (b) Pressure에 따른 그래핀의 전류밀도 변화.¹⁶⁾



중극장(dipole field)이 변화로 볼 수 있다. 최근 연구에서 그래핀에서의 기계적 변형이 일함수를 증가시킬 수 있음이 보고되었다. 변형이 없을 때는 그래핀과 구리기판의 일함수 차이에 의해 계면에 작은 전위 장벽 (built-in potential)이 형성되어 있는데, 이로 인해 전자의 이동이 방해받게 된다. 하지만 그래핀이 변형함에 따라 그래핀의 일함수가 증가하게 되고, 증가된 일함수는 그래핀과 구리기판 사이에 형성된 전위장벽을 감소시켜 전자의 이동을 원활하게 한다. 따라서 전류밀도가 증가하게 된다. 하지만 변형이 더 커지게 되면 다른 인자가 더 주도적인 역할을 하여, 전류밀도가 감소하게 된다. 첫 번째로는 단위면적당 상태 밀도 (density of state)의 감소이다. 그래핀은 선형적인 에너지 모멘텀관계를 갖고 있어서, 상태 밀도가 격자 상수 (lattice constant)에 반비례하게 된다. 그래핀에 가해지는 수직힘은 인장응력 (tensile stress)을 야기시키고, 팁과 접촉하고 있는 부분에서의 격자 상수는 증가하게 된다. 따라서 상태 밀도가 감소하게 되어 전류밀도가 줄어드는 현상을 보이게 된다. 두 번째는 결함에서의 전자 산란이다. 화학기상증착 방법(CVD method)을 통해 성장한 그래핀은 결함을 수반하게 된다.

결함에서는 전자 산란으로 인해 전자의 이동이 감소하게 되는데, 이러한 전자 산란이 수직힘에 따라 증가하여 전류 밀도 감소에 기여한다. 따라서 낮은 수준의 변형에서는 current density가 증가하는데 반해, 높은 수준의 변형에서는 감소하는 특성을 보이게 된다. 본 연구는 AFM 시스템을 이용하여 그래핀의 전하수송특성과 기계적 변형간의 상호관계를 분석하였으며, 수직힘의 범주에 따라 크로스오버 거동을 보임을 관측하였다.

2.3. 그래핀의 미세구조와 마찰력

그래핀이 층의 개수에 의해 매우 다른 마찰특성을 갖고 있음은 많은 연구를 통해 보고되었으며, 일반적으로 같은 수의 원자층을 갖는 그래핀은 동일한 마찰특성을 갖고 있는 것으로 알려져 왔다.^{5,20,21} 층의 개수가 달라지면, 전기적 특성(hole-phonon coupling)이나 구조적 특성(puckering)에 의해 마찰력이 달라진다. 하지만 같은 수의 원자층에서도 미세 구조에 따라서 다른 마찰특성을 보일 수 있음이 최근 AFM 연구를 통해 보고되었다.²² Fig. 4에서 보이는 바와 같이 AFM의 Topo graphy 이미지, 투과도, 라만 분광 측정으로부터 단일 원자층임이 확

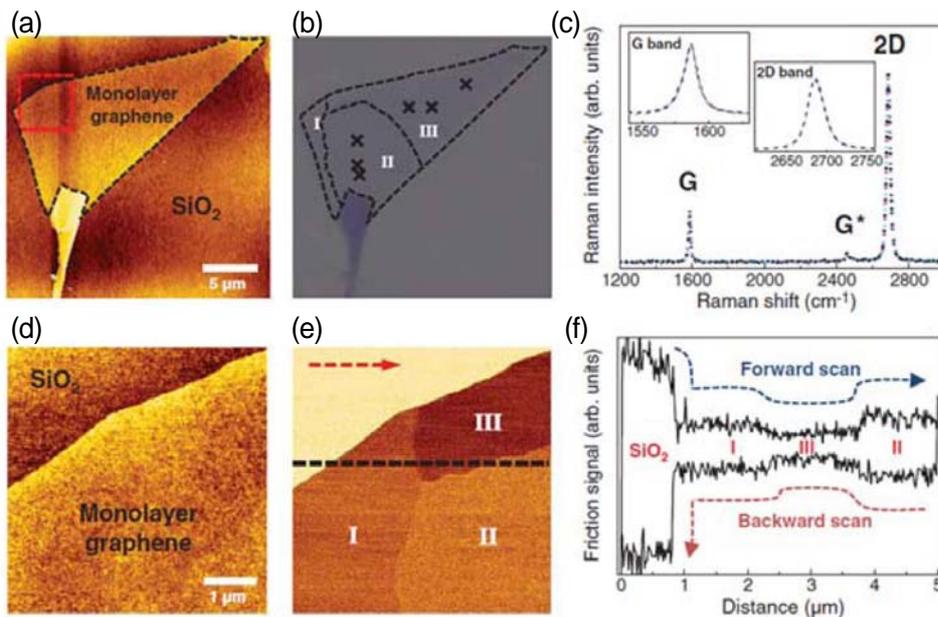


Fig. 4. (a-c) AFM 토포그래피, 투과도, 라만 스펙트럼을 통한 그래핀 분석, (d-f) 단일 원자층 그래핀의 이등방성 마찰특성.²²⁾



인된 그래핀이 세 가지의 도메인으로 구분되는 마찰특성을 가질 수 있음을 관찰하였다. Fig. 4(a)는 기계적 박리 (mechanical exfoliation)를 이용하여 실리콘 옥사이드 위에 증착된 그래핀의 AFM 토포그래피 이미지이다. 토포그래피와 Fig. 4(b)의 투과도 분석에서 보이는 바와 같이 시편은 균일한 높이고 투과도를 가지고 있으며, 이는 단일 원자 층의 그래핀에서 보이는 수치와 동일한 값을 갖는다. 일반적으로 균일한 원자층의 그래핀은 일정한 마찰력을 갖는다고 알려져 있는데 반해, Fig. 4(e)에서 보이는 바와 같이 단일 원자층의 그래핀에서 3가지 마찰력 도메인을 갖는 것이 관찰되었다. Fig. 4 (f)의 라인 프로파일에서 보이는 바와 같이 각각의 도메인들은 서로 다른 마찰력 특성을 보이고 있다. 반면에 마찰력을 제외한 다른 여러 가지 분석들에서는 다른 특성을 보이지 않는다. Fig. 4(c)는 각각의 마찰력 도메인에서 얻어진 라만 스펙트럼으로 모든 도메인에서 동일한 값을 보여주며, 이는 단일 원자층의 그래핀에서 보고된 결과와 일치한다. 따라서 그래핀의 마찰력 도메인이 층의 수나, 조성의 차이에 의한 것이 아님을 알 수 있다. 이를 분석하기 위해 스캔 방향에 따른 마찰력의 변화를 분석하였다. Fig. 5(a)는 스캔 방향에 따른 마찰력의 변화를 보여준다. 스캔 방향의 변화에 따라 마찰력 도메인 간의 상하 관계가 바뀔 수 있다. 마찰력이 가장 낮은 구역이 스캔 방향을 변화함에 따라서 어느 순간 가장 높은 도메인으로 변하게 된다. 반대로 마찰력이 가장 높던 구역은 어느 순간 가장 낮은 도메인으로 변하게 된다. 이를 통해 180°C의 주기로 마찰력 도메인간의 상하 관계가 변한다는 것을 관찰하였다. Fig. 5(b)에서 보이는 바와 같이 각각의 도메인의 마찰력 크기는 180°C의 주기를 갖고 변하게 된다.

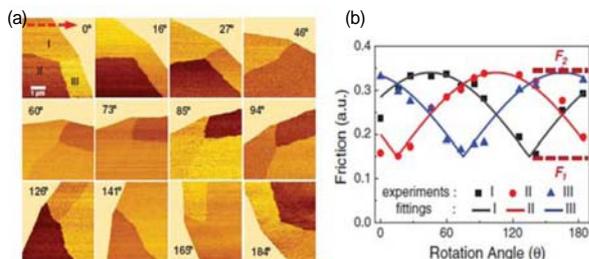


Fig. 5. 원자²²⁾ 현미경 탐침과 그래핀의 스캔 방향에 따른 마찰력 변화.

이는 그래핀이 세 가지 방향의 주름을 갖고 있으며, 주름의 방향과 수직 할 때 마찰특성이 최대치가 되며, 평행할 때 최소값을 갖는 것으로 해석된다. 주름의 진행 방향과 수직 방향으로의 그래핀의 굽힘강도(bending stiffness)가 높아 그래핀 층이 팁에 의해 밀리는 퍼커링 효과 (puckering effect)가 잘 일어나지 못한다. 반면에 주름 진행 방향은 굽힘강도가 낮아 퍼커링 효과에 의해 팁과 그래핀 사이의 접촉 면적이 증가하여 큰 마찰력을 갖는다. Fig. 5의 스캔 방향에 따른 마찰력 차이를 분석한 결과 각 마찰력 도메인이 Fig. 6과 같은 방향의 미세 주름을 갖고 있는 것으로 유추 가능하다. Fig. 5(a)의 94°C 스캔과 비교하여 관찰하면, 주름의 진행방향과 수직에 가까울수록 도메인에서의 마찰력이 커진다. 또한 수직힘 (팁을 이용하여 시편에 가하는 힘)에 따른 마찰력 변화를 통해서도 주름의 존재를 확인할 수 있다.²²⁾ 마찰력 차이를 보이던 도메인들이 수직힘이 일정 수준 이상으로 증가하게 되면 사라지게 되는데, 이는 일정 크기 이상의 힘에서는 주름 구조가 팁에 의해 퍼지게 되어, 주름에 의한 마찰력 증감 효과가 사라지게 된다는 것을 의미한다. 따라서 모든 도메인들에서의 마찰력이 같아지게 된다. 또한 원자단위에서의 stick-slip 현상을 이용하여 미세구조를 직접적으로 관찰하여 각 마찰력 도메인에서의 퍼커링의 크기를 비교하였다.²²⁾ 주름 진행방향과 스캔 방향의 각도가 수직에 가까울수록 퍼커링 효과가 일어나지 못한다는 것을 미세 구조 관찰을 통해 관측하였다. 이러한 주름구조는 열처리에 의해서 제거가 가능하다. 마찰력 도메인들은 열처리에 의해서 사라지게 되며, 이는 미세 주름구조가 열처리에 의해 제거되었다는 것을 의미한다. 주름 구조는 그

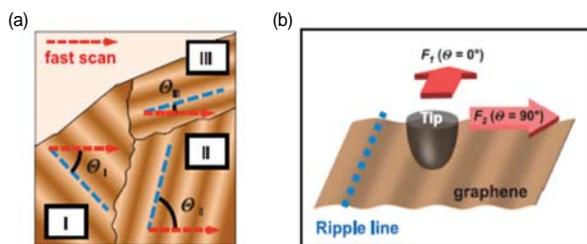


Fig. 6. (a) 각 도메인에서의 미세주름과 AFM의 스캔 방향 (b) 미세 주름과 스캔 방향간의 각도의 정의 및 모식도²²⁾



래핀이 실리콘 옥사이드 되는 과정에서 스트레스를 줄이기 위해 생기며, 이는 열처리를 통해 relaxation 시킴으로 인해 제거가 된다. 본 연구는 그래핀에서 주름구역이 존재 한다는 것을 AFM 실험을 통해 최초로 확인하였으며, 주름구조에 의한 마찰력 제어 가능성을 보임으로써 휘어지는 전자소자등에 응용 가능성을 확장시켰다는 의미를 갖는다.

2.4. 그래핀의 산화상태 제어 및 이를 이용한 스위칭소자 개발

산소를 이용한 그래핀의 개질은 전기적 성질을 제어하는데 매우 효과적인 방법으로 알려져 있다. 수소, 산소 등을 이용한 화학적 개질은 그래핀의 전기적 특성을 크게 변화시킨다. 예를 들어 그래핀을 산화시킴으로써 전기적으로 통하지 않는 절연체로 만드는 것이 가능하다. 또한 그래핀 옥사이드 내의 산소 양을 제어하여 전기적인 특성을 제어하는 것이 가능하다. 최근에 금속 코팅된 탐침을 이용한 AFM으로 그래핀의 산소 결합을 가역적으로 제어 할 수 있음이 보고되었다.²³⁾ 화학기상증착방법으로 구리 기판 위에 합성된 그래핀의 계면에는 수 나노미터 두께의 산화 구리(CuOx) 층이 존재하게 된다. 이 산화구리 층의 산소 이온을 외부 전압을 이용하면 그래핀을 쉽게 산화시키거나 환원시킬 수 있게 된다. (Fig. 7(a)) 산화구리 층의 산소 이온을 외부 전압을 이용하여 이동시켜 그래핀을 산화 및 환원하는 원리이다. Fig. 7(b)는 외부 전압을 이용한 그래핀을 산화 및 환원을 XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) 분석을 통해 관찰한 결과이다. 아래쪽 전극에 (-)전위를 가하게되면, 산소이온이 그래핀 쪽으로 이동하여 그래핀을 산화시켜서 탄소-산소 결합의 비율이 증가하게 된다. 반대로 (+)전위를 가하면, 그래핀과 결합하고 있던 산소 이온의 결합을 끊음으로써 그래핀을 환원시킨다. 따라서 탄소와 산소 결합의 비율이 감소하게 된다. 이러한 산화 및 환원을 통해 그래핀의 전기적 특성을 제어하는 것이 가능하다.

또한, 산소이온의 이동은 산화구리층에 산소 분포를 변화시켜 터널링 장벽 (tunneling barrier)의 형성 및 제거가 가능하며, 소자의 저항을 크게 변화시키는 것이 가능

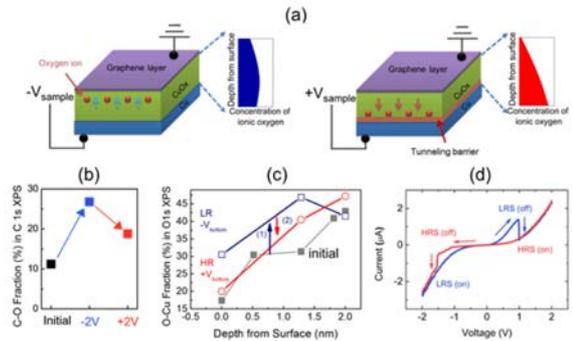


Fig. 7. (a) 산소 원자의 electromigration을 이용한 그래핀 oxygenation 및 reduction. (b) 산소원자의 이동에 의한 그래핀의 산화 및 환원 (c) Conductive-AFM을 이용하여 측정된 그래핀/산화구리/구리 적층의 저항 스위칭 현상 (d) 산화 구리층에서의 산소 원자 이동을 보여주는 x-ray photoelectron spectrum.^{23,24)}

하다.²⁴⁾ Fig. 7(d)는 금속이 코팅된 탐침을 이용한 AFM으로부터 측정된 그래핀/산화구리/구리 층의 스위칭 현상을 보여준다. 저항 스위칭 (resistance switching) 현상은 금속산화물 내에서 산소이온이나 정공 (vacancy)의 농도 변화에 의해 저항이 크게 증가하거나 감소하는 현상을 의미한다. 그래핀/산화구리/구리의 구조에서 아래쪽의 구리층에 (+)전압을 가하게 되면, 높은 산소 농도를 갖는 산화구리층이 형성되어 터널링 장벽이 형성된다. 이를 HRS (High resistance state)라 한다. 반대로 구리층에 (-) 전압을 가하게 되면 터널링 장벽을 형성하던 산소 이온들이 산화구리층으로 분산되어 터널링 장벽이 사라지고, 저항이 낮아지는 LRS (Low resistance state)가 된다. 이러한 외부 전압에 따른 산화구리층의 산소 이동은 Fig. 7(c)에서 보이는 바와 같이 XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) 표면 분석을 이용하여 관찰하였다. 전압의 방향에 의해 산소 이온의 분포도가 달라짐을 보여준다. 이러한 산소이온 분포의 변화로 인해 저항 스위칭 현상이 나타나게 된다. 본 연구는 그래핀의 합성 중에 형성된 금속산화물층을 이용하여 그래핀의 산화상태를 쉽고 간단하게 제어하는 것이 가능하며, 금속산화물을 이용하여 스위칭 소자의 제작 가능성을 보여준다.

2.5. 화학적 변이와 마찰력

화학적 변형은 그래핀의 특성을 개질시키는 매우 효율



적인 방법으로 알려져 있다. 화학적 변형에 따라 그래핀의 전기적, 역학적 특성은 매우 달라진다. sp² 결합을 하고 있는 그래핀이 sp³ 결합을 하게 되며 전자구조와 기계적, 역학적 특성에서 순수한 그래핀과 매우 다른 특성을 갖게 된다.²⁵⁻²⁸⁾ Fig. 8(a)에서 보이는 바와 같이 그래핀을 fluorination 시키게 될 경우 전기전도도가 크게 감소함과 동시에 약 2.9 eV 밴드갭이 열리게 된다. 또한 마찰력이 약 6배 가량 큰 폭으로 증가하게 된다.²⁹⁾ 화학적 개질에 의한 전기적 특성의 변화는 기존 연구에서 많이 보고 되어왔다. 수소, 산소, 플루오린 등을 이용하면 결합 농도에 따라 밴드갭을 조절하거나, 전기적으로 절연시키는 것이 가능하다고 알려져 있다.

그래핀을 소자화하기 위해서는 밴드갭의 조절뿐 아니라 패터닝된 그래핀을 얻는 것이 매우 중요하다. 그래핀의 수소화 (hydrogenation) 또는 산화 (oxidation) 등 화학적 변이를 통해서 그래핀의 특성을 개질 시키려는 노력은 많이 보고되었으나, 패터닝이 어렵거나, 고온이 필요한 등 특정 조건을 필요로 하여, 실제 소자화 하는데 사용되기에는 많은 어려움이 따른다. 이러한 점을 극복하기 위한 연구의 방향으로 최근에 AFM을 이용한 그래핀의 패터닝 기술이 보고되었다.³⁰⁾ AFM을 이용한 패터닝은 기존에 보고된 그래핀의 개질과 달리 특정한 조건 (고온, 고압, 특정 가스)을 필요로 하지 않아 소자화에 용이한 기술이다. 상압에서는 그래핀과 탐침 사이에는 물 분자들이 존재한다. 그래핀과 AFM 탐침 사이에 강한 전

위를 가하게 되면 탐침 주변의 물 분자들이 분해되게 된다. ($H_2O \rightarrow 2H^+ + O^2$) 이렇게 분해된 이온들은 전위의 방향에 따라서 그래핀 혹은 탐침 방향으로 이동하여 결합하게 된다. 예를 들어 그래핀에 (-) 전위가 가해지게 되면 수소이온 (H^+)이 그래핀쪽으로 이동하여 그래핀을 수소화시키고, 음이온들 (O^2 또는 OH)은 탐침쪽으로 이동하여 탐침을 산화시킨다. 반대로 그래핀에 (+)전위가 가해지면 산소이온이 그래핀쪽으로 이동하여 그래핀을 산화시키게 된다. 이러한 기술을 이용하게 되면 그래핀을 나노수준 단위 (~10 nm)의 패터닝을 매우 쉽고 빠르게 하는 것이 가능하며, 소자화에 매우 용이하게 사용될 수 있다.

수소, 산소, 불소 등을 이용한 그래핀의 화학적 변이는 전기적 특성 뿐 아니라 마찰력을 크게 변화시킨다고 알려져있다. 하지만 이러한 마찰력의 변화 메커니즘은 많이 밝혀지지 않았다. 최근에 AFM을 이용하여 그래핀의 화학적 변이와 마찰력의 관계가 규명되었다. 일반적으로 마찰력은 재료의 점착력(adhesion)이 작을 수록 작아지게 된다. 하지만 불소화에 의한 그래핀의 화학적 개질은 sp³ 결합으로 인해 점착력이 감소되는데도 불구하고 마찰력이 크게 증가하였다. (Fig. 8(b)) 또한 원자층간의 shear가 존재하지 않는 2차원 구조의 그래핀은 3차원 벌크 물질간의 접촉에서 일어나는 마찰력 이론을 적용 시키기에는 적합하지 않다. 따라서 그래핀의 마찰력 해석은 기존의 3차원 벌크 물질과는 케를 달리해야 하며, 새

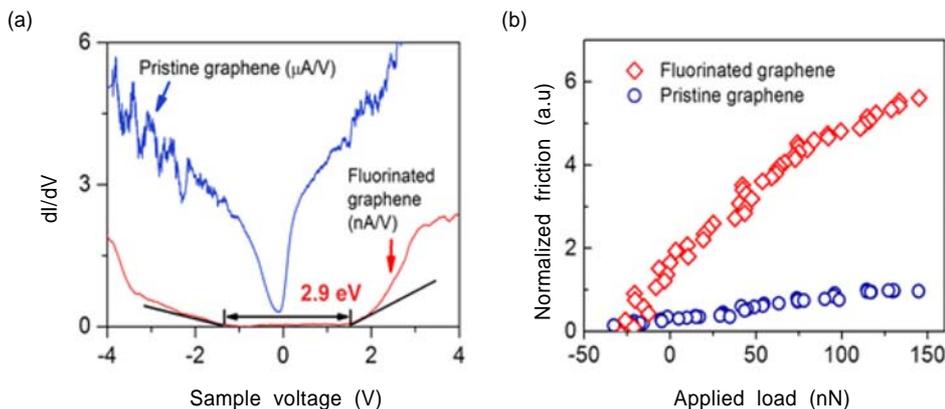


Fig. 8. Fluorinated 그래핀의 (a) 전기적과 (b) 마찰 특성과 pristine 그래핀과의 비교²⁹⁾



로운 해석 이론의 정립이 필요하다. 최근 연구에서 2차원 물질인 그래핀의 마찰력 해석을 위해 불소화과 그래핀의 기계적 성질의 관계가 AFM과 이론 연구를 통해 수행되었다. Fig. 9에는 불소의 양에 따른 in-plane stiffness 및 out-of-plane stiffness의 변화를 보여주고 있다. 계산 결과 불소 양이 증가함에 따라 in-plane stiffness는 작은 변화를 보이는 반면 out-of-plane stiffness는 크게 증가하는 것을 볼 수 있다. 이를 통해 마찰력의 양상이 out-of-plane stiffness의 변화에 더 크게 영향을 받는다는 것을 짐작할 수 있다. out-of-plane stiffness가 마찰력에 기여하는 현상을 분석하기 위하여 2차원 물질-3차원 물질 접촉에서의 스프링 모델을 도입하였다. (Fig. 9(a-c)) 본 모델에서는 AFM 팁이 가지는 lever stiffness에 비해 out-of-plane 방향으로의 굽힘 강도(bending stiffness) 값이 매우 작으므로 마찰력에 영향을 주는 total stiffness 값은 굽힘 강도에 지배받게 된다. 따라서 큰 굽힘강도를 갖는 2차원 물질일수록 마찰력이 증가하게 된다. Fig. 10(d)는 나노스케일에서의 AFM 스캔을 통한 total stiffness 값을 측정된 결과이다. 이론적으로 예상된 값과 매우 유사한 결과를 보여주고 있으며, 굽힘강도의 증가가 total stiffness의 증가로 나타난다는 것을 실험적으로 관찰하였다. 또한 위의 결과가 다른 그래핀 화합물의 결과

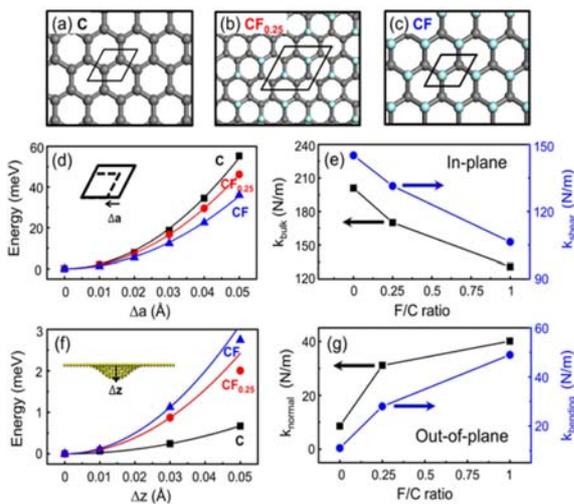


Fig. 9. (a)-(c) C, C-F_{0.25}, CF의 단위격자, in-plane과 out-of-plane 방향 변형에 대한 에너지 변화((d), (f))와 shear stress ((e), (g))의 계산 결과.

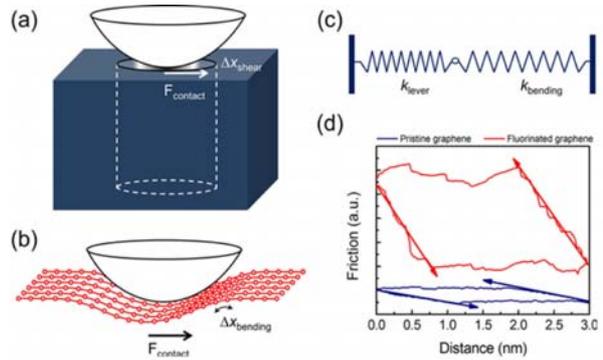


Fig. 10. (a) 3차원-3차원 물질 (b) 2차원-3차원 물질간의 접촉에서의 마찰력 측정 모식도 (c) 2차원-3차원 물질 접촉에서의 탐침에 의한 젖힘 강도와 그래핀의 굽힘 강도 간의 serial connection 을 보여주는 모식도 (d) AFM을 이용해 측정된 그래핀과 불소화 그래핀의 total stiffness.

에도 잘 적용될 수 있음이 보고되었다. 그래핀을 산화(oxidation) 또는 수소화(hydrogenation)를 시킬 경우 마찰력이 각각 7배 혹은 2배 가량 증가한다고 알려져 있다.³¹⁾ 위의 그래핀 화합물에서도 out-of-plane stiffness를 이용한 2차원-3차원 물질 접촉 이론을 이용하여 해석이 가능하다.³²⁾ 산화와 수소화에 의해 그래핀의 out-of-plane stiffness가 크게 증가하고, 이로 인해 마찰력이 변화하게 된다. 따라서 위의 마찰력 해석 이론은 2차원 물질의 마찰력 해석에 새로운 방향을 제시하고 있으며, 2차원 물질에서 일어나는 특이한 마찰특성에 대한 전반적인 이해를 가능하게 해 줄 것으로 판단된다.

3. 결론

본 논문은 AFM을 이용한 그래핀의 전기적, 기계적 특성의 상호관계 연구에 대한 고찰을 하였다. 그래핀의 변형과 전기전도도의 상호관계, 마찰력 이미징을 이용한 주름구조의 규명, 금속 산화물 기판을 이용한 산화상태의 가역적인 변화, 또한 화학적으로 변형된 그래핀의 전기전도도 특성 및 나노 역학적 특성에 대한 연구결과를 논의하였다. 그래핀의 전기적, 기계적, 구조적 특성간의 상호 관계 이해는 차세대 전자소자, 휘어지는 디스플레이 및 배터리, 센서 등의 분야에 그래핀을 적용하기 위해 매우 중요하다. 그래핀의 화학적 변형 및 도핑을 통한 밴

드래그의 제어는 이러한 그래핀의 응용가능성을 획기적으로 넓혀줄 것으로 기대된다. 그래핀의 원자적 규모의 결합의 생성 및 제어는 다양한 물성을 보여주는 그래핀 기반의 물질을 도출할 수 있고 이러한 방향은 그래핀의 응용성을 획기적으로 높여줄 수 있다. 이러한 통합적인 연구는 그래핀 자체의 특성을 좀 더 광범위하게 이해하고 이용할 수 있는 결과를 가질 수 있고, 기초과학과 응용성을 동시에 가질 수 있는 파장을 가질 것이라고 기대된다. 물성간의 관계를 이해함으로써 그래핀이 대체물질로써 가지는 한계를 극복하고, 더 우수한 물성을 갖는 재료의 디자인이 가능하다. 이러한 물성의 이해에 있어서 여러 가지 특성을 동시에 측정이 가능한 AFM은 매우 적합한 분석 장비로, AFM을 이용한 그래핀의 물성 이해를 통해 응용물질로서 가지는 한계를 극복하여, 다양한 분야에 적용이 가능할 것으로 기대된다.

감사의 글

본 연구는 연구재단의 WCU (World Class University) 과제 (R31-2008-000-10055-0) 및 도약과제 (2012R1 A2 A1A01009249), 및 기초과학연구원의 연구 프로그램 (CA1201)의 일환으로 수행하였습니다.

참고문헌

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. 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).
3. K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, and A. A. Firsov, "Two-dimensional Gas of Massless Dirac Fermions in Graphene," *Nature*, **438** 197-200 (2005).
4. Y. Zhang, Y. W. Tan, H. L. Stormer, and P. Kim, "Experimental Observation of the Quantum Hall Effect and Berry's Phase in Graphene," *Nature*, **438** 201-04 (2005).
5. T. Filleter, J. L. McChesney, A. Bostwick, E. Rotenberg, K. V. Emtsev, T. Seyller, K. Horn, and R. Bennewitz, "Friction and Dissipation in Epitaxial Graphene Films," *Phys Rev Lett.*, **102** 086102 (2009).
6. S. M. Choi, S. H. Jhi, and Y. W. Son, "Effects of Strain on Electronic Properties of Graphene," *Phys Rev.*, **81** 081407 (2010).
7. N. Levy, S. A. Burke, K. L. Meaker, M. Panlasigui, A. Zettl, F. Guinea, A. H. C. Neto, and M. F. Crommie, "Strain-Induced Pseudo-Magnetic Fields Greater Than 300 Tesla in Graphene Nanobubbles," *Science*, **329** 544-47 (2010).
8. Y. B. Qi, X. S. Liu, B. L. M. Hendriksen, V. Navarro, J. Y. Park, I. Ratera, J. M. Klopp, C. Edder, F. J. Himpsel, J. M. J. Frechet, E. E. Haller, and M. Salmeron, "Influence of Molecular Ordering on Electrical and Friction Properties of Omega-(trans-4-Stilbene)Alkylthiol Self-Assembled Monolayers on Au (111)," *Langmuir*, **26** 16522-28 (2010).
9. J. Y. Park and P. A. Thiel "Atomic Scale Friction and Adhesion Properties of Quasicrystal Surfaces," *J. Phys.: Condens. Matter.*, **20** 314012 (2008).
10. J. Y. Park, Y. B. Qi, P. D. Ashby, B. L. M. Hendriksen, and M. Salmeron, "Electrical Transport and Mechanical Properties of Alkylsilane Self-assembled Monolayers on Silicon Surfaces Probed by Atomic Force Microscopy," *J. Chem. Phys.*, **130** 114705 (2009).
11. J. Y. Park and Y. B. Qi, "Probing Nanotribological and Electrical Properties of Organic Molecular Films with Atomic Force Microscopy," *Scanning*, **32** 257-64 (2010).
12. J. Y. Park, D. F. Ogletree, P. A. Thiel, and M. Salmeron, "Electronic Control of Friction in Silicon Pn Junctions," *Science*, **313** 186-86 (2006).
13. J. Y. Park, D. F. Ogletree, M. Salmeron, C. J. Jenks, and P. A. Thiel, "Friction and Adhesion Properties of Clean and Oxidized Al-Ni-Co Decagonal Quasicrystals: a UHV Atomic force Microscopy / Scanning Tunneling Microscopy Study," *Tribology Lett.*, **17** 629-36 (2004).
14. J. Y. Park, S. Maier, B. Hendriksen, and M. Salmeron, "Sensing Current and Forces with SPM," *Mater Today.*, **13** 37-44 (2010).
15. S. M. Choi, S. H. Jhi, and Y. W. Son, "Controlling Energy Gap of Bilayer Graphene by Strain," *Nano Lett.*, **10** 3486-89 (2010).
16. S. Kwon, S. Choi, H. J. Chung, H. Yang, S. Seo, S. H. Jhi, and J. Y. Park, "Probing Nanoscale Conductance of Monolayer Graphene Under Pressure," *Appl Phys Lett.*, **99** 013110 (2011).
17. B. V. Derjaguin, V. M. Muller, and Y. P. Toporov,



“Effect of Contact Deformations on Adhesion of Particles,” *J. Colloid Interface Sci.*, **53** 314-26 (1975).

18. M. Enachescu, R. J. A. van den Oetelaar, R. W. Carpick, D. F. Ogletree, C. F. J. Flipse, and M. Salmeron, “Atomic Force Microscopy Study of an Ideally Hard Contact: The Diamond(111) Tungsten Carbide Interface,” *Phys Rev Lett.*, **81** 1877-80 (1998).
19. J. Y. Park, D. F. Ogletree, M. Salmeron, C. J. Jenks, and P. A. Thiel, “Friction and Adhesion Properties of clean and Oxidized Al-Ni-Co Decagonal Quasicrystals: a UHV Atomic force Microscopy/scanning Tunneling Microscopy Study,” *Tribol Lett.*, **17** 629-36 (2004).
20. C. Lee, Q. Y. Li, W. Kalb, X. Z. Liu, H. Berger, R. W. Carpick, and J. Hone, “Frictional Characteristics of Atomically Thin Sheets,” *Science*, **328** 76-80 (2010).
21. H. Lee, N. Lee, Y. Seo, J. Eom, and S. Lee, “Comparison of Frictional Forces on Graphene and Graphite,” *Nanotechnology*, **20** 325701 (2009).
22. J. S. Choi, J. S. Kim, I. S. Byun, D. H. Lee, M. J. Lee, B. H. Park, C. Lee, D. Yoon, H. Cheong, K. H. Lee, Y. W. Son, J. Y. Park, and M. Salmeron, “Friction Anisotropy-Driven Domain Imaging on Exfoliated Monolayer Graphene,” *Science*, **333** 607-10 (2011).
23. S. Kwon, E. S. Lee, H. Seo, K. J. Jeon, C. C. Hwang, Y. H. Kim, and J. Y. Park, “Reversible Oxidation States of Single Layer Graphene Tuned by Electrostatic Potential,” *Surf Sci.*, **612** 37-41 (2013).
24. S. Kwon, H. Seo, H. Lee, K. J. Jeon, and J. Y. Park, “Reversible Bistability of Conductance on Graphene/CuOx/Cu Nanojunction,” *Appl Phys Lett.*, **100** 123101 (2012).
25. R. Zbořil, F. Karlický, A. B. Bourlino, T. A. Steriotis, A. K. Stubos, V. Georgakilas, K. Šafářová, D. Jančík, C. Trapalis, and M. Otyepka, “Graphene Fluoride: A Stable Stoichiometric Graphene Derivative and its Chemical Conversion to Graphene,” *Small*, **6** 2885-91 (2010).
26. R. R. Nair, W. C. Ren, R. Jalil, I. Riaz, V. G. Kravets, L. Britnell, P. Blake, F. Schedin, A. S. Mayorov, S. J. Yuan, M. I. Katsnelson, H. M. Cheng, W. Strupinski, L. G. Bulusheva, A. V. Okotrub, I. V. Grigorieva, A. N. Grigorenko, K. S. Novoselov, and A. K. Geim, “Fluorographene: A Two-Dimensional Counterpart of Teflon,” *Small*, **6** 2877-84 (2010).
27. 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 Graphane,” *Science*, **323** 610-13 (2009).
28. G. Eda and M. Chhowalla, “Chemically Derived Graphene Oxide: Towards Large-Area Thin-Film Electronics and Optoelectronics,” *Adv Mater.*, **22** 2392-415 (2010).
29. S. Kwon, J. H. Ko, K. J. Jeon, Y. H. Kim, and J. Y. Park, “Enhanced Nanoscale Friction on Fluorinated Graphene,” *Nano Lett.*, **12** 6043-48 (2012).
30. I. S. Byun, D. Yoon, J. S. Choi, I. Hwang, D. H. Lee, M. J. Lee, T. Kawai, Y. W. Son, Q. Jia, H. Cheong, and B. H. Park, “Nanoscale Lithography on Monolayer Graphene Using Hydrogenation and Oxidation,” *Acs Nano*, **5** 6417-24 (2011).
31. R. W. Carpick, D. F. Ogletree, and M. Salmeron, “Lateral Stiffness: A New Nanomechanical Measurement for the Determination of Shear Strengths with Friction Force Microscopy,” *Appl Phys Lett.*, **70** 1548-50 (1997).
32. J. H. Ko, S. Kwon, I. S. Byun, J. S. Choi, B. H. Park, Y. H. Kim, and J. Y. Park, “Nanotribological Properties of Fluorinated, Hydrogenated, and Oxidized Graphenes,” *Tribol Lett.*, **50** 137-44 (2013).

●● 권상구



- 2007년 현양대학교 세라믹공학과 학사
- 2009년 현양대학교 세라믹공학과 공학석사
- 2010-현재 KAIST EEWs 대학원 박사과정

●● 박정영



- 1993년 서울대학교 물리학과 이학사
- 1995년 서울대학교 대학원 물리학과 이학석사
- 1999년 서울대학교 대학원 물리학과 이학박사
- 2002년 미국 매릴랜드대학 박사후연구원
- 2006년 미국 로렌스버클리연구소 책임연구원
- 2009년-현재 KAIST EEWs대학원 부교수