

2017년 12월

17ZB1300

50

원자수준 물성 제어를 통한 신개념 그래핀 소자 연구

A Research on New-Concept Graphene Devices with Atom-Level
Property Controls

인 사 말 씀

“원자수준의 물성제어를 통한 신개념 그래핀 소자 연구”는 , 2011년 ETRI 창의연구실사업으로 시작하여 당해년도는 주요사업으로 재개편되어 연구를 수행하고 있습니다. 창의연구실사업은 혁신형 국가 전략기술 개발을 위한 창의연구 수행을 통하여 세계 최고의 원천기술을 확보하고, 노벨상에 버금가는 우수한 연구결과 창출을 통한 World Top Class의 정부출연연구소의 위상 달성을 목표로 추진되었습니다.

“원자수준의 물성제어를 통한 신개념 그래핀 소자 연구”는 3단계(2017~2019) 1차년도 연구를 통하여 상위 20% 이상의 우수한 논문 게재와 국제특허 출원 및 등록을 하였으며, 세계 최고의 핵심원천기술 창출을 위한 최종목표 달성에 다가가고 있습니다. 이러한 연구가 목표대로 진행되기 위하여 연구가 심화됨에 따른 예산 및 제도적 지원 체계를 갖추 수 있도록 더욱 노력할 것입니다.

향후 그래핀 연구가 목표 이상의 성과를 거둬 미래 원천기술 확보를 통한 미래시장 선점 및 국가기술 경쟁력 제고에 획기적으로 기여하고 ETRI 연구개발의 새로운 지평을 열기를 기대합니다.

2017년 12월

한국전자통신연구원 원장 이 상 훈

제 출 문

본 연차 연구보고서는 주요사업인 " 원자수준의 물성제어를 통한
신개념 그래핀 소자 연구"에 관한 결과로서, 본 과제에 참여한
아래의 연구팀이 작성한 것입니다.

2017년 12월

연구책임자 : 책임연구원 최준기 (신소자연구그룹)
연구참여자 : 선임연구원 김성준 (신소자연구그룹)
박사후연수연구원 민복기 (신소자연구그룹)
위촉연구원 김진홍**(신소자연구그룹)
UST 연구연수생 탐반누엔**(신소자연구그룹)
UST 연구연수생 슈브라몬달**(신소자연구그룹)
교 수 최성율***(KAIST 전기및전자공학과)
연구교수 양상윤***(KAIST 전기및전자공학과)
대학원학생 장병철***(KAIST 전기및전자공학과)
대학원학생 신광혁***(KAIST 전기및전자공학과)
대학원학생 이재은***(KAIST 전기및전자공학과)
대학원학생 차준희***(KAIST 전기및전자공학과)
대학원학생 민성윤***(KAIST 전기및전자공학과)
대학원학생 김호진***(KAIST 전기및전자공학과)
대학원학생 양상철***(KAIST 전기및전자공학과)
교 수 Cho, Kyeongjae***(텍사스달라스대학교)
박사후연수연구원 Hwang, Jeongwoon***(텍사스달라스대학교)
대학원학생 Nie, Yifan***(텍사스달라스대학교)

교 수 Esidor Ntsoenzok*** (CEMHTI)
교 수 Domingos De Sousa Meneses*** (CEMHTI)
교 수 Mohamed Ramzi Ammar*** (CEMHTI)

* 초빙연구원

** 연수생, 위촉연구원, 인턴

*** 공동연구기관

요 약 문

I. 제 목

원자수준의 물성제어를 통한 신개념 그래핀 소자 연구

II. 연구목적 및 중요성

화학기상증착법으로 고품질의 대면적 단결정 그래핀을 성장함과 동시에 그래핀의 구조 분석 및 제어에 대한 원천기술을 연구하고, 이를 바탕으로 2차원 접합 구조 응용소자들을 개발한다. 화학기상증착법으로 성장된 그래핀 뿐 아니라, 그래핀 산화물, 2차원 물질, 고분자 박막과 같은 다양한 저차원 소재 기반 물질을 이용하여 그래핀 복합 소재 기반의 유연 압력/스트레인 센서, 전자파 차폐막, 메모리 소자 등 다기능의 신개념 응용소자들을 개발한다.

III. 연구내용 및 범위

화학기상증착법으로 대면적 단결정 그래핀 성장 기술을 개발하고 이를 통해, 2차원 반도체 접합 구조 응용 소자를 개발한다. 또한, 2차원 촉각 센서로의 응용이 가능한 그래핀 복합 소재 기반의 유연 압력/스트레인 센서를 개발하고, 그래핀 메타물질 기반의 전자파 차폐 막을 개발한다. 그래핀의 전기적 특성에 영향을 미치는 미세구조에 대한 제어 기술을 개발하여, 이를 바탕으로 2차원 물질 기반의 메모리 소자와 고분자 박막 기반의 유연 메모리 소자를 개발하고, 바이오 메디컬 분야에 응용 가능한 나노 포어 박막을 그래핀 산화물을 이용하여 개발한다.

IV. 연구결과

일반적인 Cu foil 촉매를 이용하여 개선된 화학기상증착법을 통해 단결정 그래핀을 성장하는 연구를 진행하였다. 이를 통해

대면적의 낮은 결함률(2% 이하)을 가지는 단일층 그래핀 성장 기술을 개발하였다. 또한, 균일한 원자 배열 및 화학적 결함을 가지는 단결정 그래핀의 가장자리를 MoS₂와 같은 이차원 반도체 성장을 위한 seed 층으로 이용하여 화학적으로 결합된 그래핀/MoS₂의 수평 접합 성장 기술을 개발하였다.

이차원 물질 기반 나노복합구조를 이용하여 일반 의복에 손쉽게 적용하거나 인체에 부착하여 헬스케어 및 모션 감지 센서에 활용할 수 있는 유연 압력 및 스트레인 센서를 개발하였다. 환원된 산화 그래핀/ 단일장벽 탄소나노튜브(rGO/SWCNTs)에 섬유를 결합하여 만들어진 유연 압력 및 스트레인 센서의 경우, 높은 내구성과 방수특성을 나타내었고, Ecoflex/MoS₂ /다공성 그래핀 네트워크 기반의 3D 구조의 유연 압력 및 스트레인 센서의 경우, 7.6 kPa 에서 15.2 kPa의 압력측정 구간에서 6.06 kPa⁻¹의 높은 민감도를 나타냄을 확인하였다.

그래핀 기반의 3차원 메타 구조체를 갖는 전자파 차폐 필름을 개발하였다. 랜덤 구조체로 인한 전자기파 멀티 스캐터링 효과로 광대역 차폐 특성의 효과를 얻었으며 복합 구조체로 차폐 특성을 개선하였다. 제작된 그래핀 메타 필름은 X-band에서 40dB, K-band 30dB의 우수한 전자기 차폐특성을 확인하였다.

2차원 물질과 고분자 절연막을 이용하여 우수한 성능의 저전력 비휘발성 메모리를 개발하였으며, 고분자 멤리스터 어레이를 이용한 0 W의 대기 전력을 보이는 비휘발성 로직-인-메모리 회로를 유연기관상에 구현하였다. 뿐만 아니라 블록공중합체를 이용한 나노미터 크기의 패터닝을 그래핀 산화물 박막에 적용하여 제작이 쉽고, 비용면에서 효율적인 그래핀 산화물 기반의 나노시브를 개발하였다.

V. 기대성과 및 건의

화학기상증착법으로 고품질의 대면적 단결정 그래핀을 제작함으로써 그래핀이 가지는 고유한 물리적 특성을 이용하여 다양한 고성능의 응용 소자 개발이 가능해질 것으로 기대된다.

그래핀 나노 복합구조체를 이용한 유연하고 인체친화적인 차세대 유연 스트레인 및 압력 복합센서 개발을 통해, 고성능, 다기능의 차세대 의복형 센서로 적용이 기대된다. 그래핀 기반 메타 아키텍처 제조 기술 통해 높은 전자기 흡수 에너지 밀도와 멀티 스퀘터링을 가지는 광대역의 고성능 전자기 차폐가 가능할 것으로 기대된다. 2차원 물질을 이용한 메모리 소자는 추후 다양한 유연 플랫폼상에서의 구현을 목표로 하고 있으며, 유연기관상에 구현한 고분자 멤리스터 어레이를 이용한 로직-인-메모리 회로와 함께 웨어러블 전자소자 및 데이터 중심의 컴퓨팅 시스템 개발에 활용이 기대된다. 또한 그래핀 산화물 기반의 나노시브는 제작이 쉽고 비용이 저렴하여 바이오 메디컬 분야에서 선택적인 단백질 추출에 활용이 가능할 것으로 기대된다.

ABSTRACT

I . TITLE

A Research on New-Concept Graphene Devices with Atom-Level Property Controls

II . THE OBJECTIVES

We have grown large-area single crystal graphene with high quality using chemical vapor deposition and investigated the original technology for the analysis and control of the microstructure of graphene. Based on this technique, we develop the 2D material-based heterojunctions. In addition, we develop the multifunctional and new-concept devices such as flexible pressure/strain sensors, EMI shield films and memory devices using various low dimensional materials as well as CVD-grown graphene.

III . THE CONTENTS AND SCOPE OF THE STUDY

We synthesize the large-area single crystal graphene using chemical vapor deposition process and develop the graphene/2D semiconductor heterojunction devices using single crystal graphene. For the advanced applications, we develop the flexible pressure/strain sensors using graphene-based nano-composites and EMI shield films based on graphene-meta architecture. In addition, we investigate the technology to control the microstructure which can affect the electrical property of graphene. Based on this investigation, we develop non-volatile memory and flexible memory array based on 2D materials and polymer thin film, respectively. Finally, we develop the nanosieve based on graphene oxide which can be adopted to bio-medical field.

IV. RESULTS

We have studied the growth of single crystal graphene on commercial Cu foil using chemical vapor deposition method. Based on this, the original technology for the synthesis of large-area single crystal graphene with extremely low structural defects was developed (<2%). Also, we developed the laterally stitched graphene/MoS₂ heterojunctions using the edge sites of the single crystal graphene as seed layer of the MoS₂ growth.

We have developed a flexible pressure and strain sensor that can be easily applied to general clothing or attached to human body by using two-dimensional materials-based nanocomposite structure for healthcare and motion detection sensor. First, a flexible pressure and strain sensor made by combining fabric with reduced graphene oxide/single-wall carbon nanotubes (rGO / SWCNTs) exhibited high durability and waterproof properties, in addition the sensor made from 3D structure based on Ecoflex/MoS₂/porous graphene network (GPN), showed high sensitivity value of 6.06 kPa⁻¹ under applied pressures ranging from 7.6 kPa to 15.2 kPa.

We have developed a flexible electromagnetic interference shielding film with a graphene - based 3D metastructure. Broadband shielding property was obtained by electromagnetic wave multiscattering effect through the complex random metastructure, and the shielding property was improved by the composite structure. Fabricated graphene based meta film showed 40dB and 30dB of electromagnetic shielding characteristics in X-band and K-band, respectively.

We implemented low-power nonvolatile charge storage memory based on 2D materials and polymer dielectric and zero-static-power nonvolatile logic-in-memory circuits on flexible substrate. Finally, we fabricated graphene oxide based nanosieve using block-copolymer lithography, which has advantages in terms of a reliable, cost-effective, and facile method for the fabrication.

V. EXPECTED RESULT & PROPOSITION

It is expected that various advanced applications will be developed by manufacturing high quality large-area single crystal graphene by chemical vapor deposition due to its excellent intrinsic properties. The development of flexible and human-friendly pressure/strain sensors fabricated by graphene-based nano-composites is expected to apply to multifunctional next-generation wearable sensor devices. The fabrication technique of the graphene-based 3D metastructure facilitates to develop the high performance and broadband EMI shielding films with high electromagnetic absorption density and multi-scattering effect. 2D materials based memory device, when it will be fabricated on soft platform, and polymer memristor based logic-in-memory circuits which implemented on soft platform can be used in field of wearable electronics and IoT. Finally, it is possible for graphene oxidized based nanosieve to be used in field of bio-medical, especially selective protein transport, due to its cost effective and facile method for fabrication.

CONTENTS

CHAPTER 1 Introduction of New-Concept Graphene Devices	18
CHAPTER 2 New-Concept Graphene Devices with Atom-Level Property Controls	20
SECTION 1 Research Objectives	20
SECTION 2 Research Details	25
1. Growth of Single Crystal Graphene and Its Applications	
2. Graphene Transparent Electrode	
3. Graphene-Metamaterial based EMI Shielding Film	
4. Electrical Properties of Graphene by Control of Microstructure	
SECTION 3 Research Results	38
1. Growth of Single Crystal Graphene and Its Applications	
2. Graphene Transparent Electrode	
3. Graphene-Metamaterial based EMI Shielding Film	
4. Electrical Properties of Graphene by Control of Microstructure	
SECTION 4 Research Outputs	61
CHAPTER 3 Conclusions and Comments	64
SECTION 1 Conclusions	
SECTION 2 Comments	
References	

목 차

제1장	신개념 그래핀 연구 사업.....	18
제2장	원자수준의 물성제어를 통한 신개념 그래핀 소자 연구	20
제1절	연구목표	20
제2절	연구내용	25
	1. 단결정 그래핀 합성 및 응용 성장	
	2. 그래핀 복합소재 기반의 유연 압력 및 스트레인 복합 센서	
	3. 그래핀 메타물질 전자기파 차폐	
	4. 그래핀 미세구조에 따른 전기적 특성 제어	
제3절	연구결과	38
	1. 단결정 그래핀 합성 및 응용 성장	
	2. 그래핀 복합소재 기반의 유연 압력 및 스트레인 복합 센서	
	3. 그래핀 메타물질 전자기파 차폐	
	4. 그래핀 미세구조에 따른 전기적 특성 제어	
제4절	연구산출물	61
제 3 장	결론 및 건의사항.....	64
제1절	결 론	
제2절	건의 사항	

참고문헌

약어표

Figures

- <Figure 2-1> Schematic diagrams of fabrication process of single crystal graphene using CVD
- <Figure 2-2> Schematic of CVD process for laterally stitched single crystal graphene/MoS₂ heterojunctions
- <Figure 2-3> Schematic illustration of the rGO/SWCNTs fabric fabrication process for preparing strain-pressure sensors
- <Figure 2-4> Schematic illustration of the Ecoflex/MoS₂/GPN fabrication process for preparing strain-pressure sensors
- <Figure 2-5> Fabrication process flow of Graphene-meta-foam structure using Ni-meta-foam structure
- <Figure 2-6> Optical image of fabricated samples (a)Ni-meta-foam structure, (b) Graphene / Ni-meta-foam structure, (c)Fe₃O₄/Graphene/PDMS-meta-foam structure, (d)magnified cross-section view
- <Figure 2-7> SEM image of fabricated samples, (a)Ni-meta-foam (b)Graphene/Ni-meta-foam structure (c)Fe₃O₄/Graphene/Ni-meta-foam structure
- <Figure 2-8> Schematic of charge storage memory based MoS₂
- <Figure 2-9> Fabrication flows of nanosieve with nanopore (up) and schematic of nanosieve (down)
- <Figure 2-10> Schematic of polymer based memristor array on soft platform
- <Figure 2-11> Schematic of logic-in memory circuits using MAGIC method
- <Figure 2-12> Optical images of single crystal graphene domain on Cu foil at different growth time and Raman spectra
- <Figure 2-13> Optical images and spectroscopic Raman mapping of merged graphene domains
- <Figure 2-14> SEM image and raman spectrum of laterally stitched single crystal graphene/MoS₂ heterojunction
- <Figure 2-15> Spectroscopic photoluminescence mapping of laterally stitched single crystal graphene/MoS₂ heterojunction
- <Figure 2-16> SEM, XPS, Raman analysis of reduced oxide graphene (rGO)/single-wall carbon nanotubes (SWCNTs) fabric

<Figure 2-17> Bending strain and durability test for reduced oxide graphene (rGO)/single-wall carbon nanotubes (SWCNTs) fabric-based strain-pressure sensor

<Figure 2-18> Relative variation in Resistance with applied pressure and durability test for reduced oxide graphene (rGO)/single-wall carbon nanotubes (SWCNTs) fabric-based strain-pressure sensor

<Figure 2-19> Performance evaluation of the rGO/SWCNTs fabric-based strain-pressure sensors as a function of the number of washing cycles

<Figure 2-20> SEM analysis of Ni foam-, Graphene/Ni foam- and Ecoflex/MoS₂/GPN (Graphene porous network)-based 3d structure

<Figure 2-21> Raman analysis of Graphene/Ni foam, MoS₂/Graphene/Ni foam before etching Ni and Ecoflex/GPN, Ecoflex/MoS₂/GPN after etching Ni

<Figure 2-22> Performance evaluation of Ecoflex/MoS₂/GPN(Graphene porous network)-based flexible strain-pressure sensor according to applied pressure change

<Figure 2-23> Raman spectrum of fabricated samples, (a)Graphene/Ni-meta-foam structure, (b)Fe₃O₄/Graphene/Ni-meta-foam structure

<Figure 2-24> Measured X-band Shielding Effect, (a) Graphene/PDMS meta foam structure, (b)Fe₃O₄/Graphene/PDMS-meta-foam structure

<Figure 2-25> Measured K-band Shielding Effect, (a)Graphene/PDMS-meta-foam structure, (b)Fe₃O₄/Graphene/PDMS-meta-foam structure

<Figure 2-26> Electromagnetic absorption cable cloth using flexible EMI Graphene-meta-foam film

<Figure 2-27> (a) Transfer characteristics with gate voltage sweep (b) Memory window extracted from (a) (c) Retention times and (d) cycling endurance test of the memory device

<Figure 2-28> Cross sectional TEM image of graphene oxide based nanosieve (left) and SEM image of graphene oxide with nanopore (right)

<Figure 2-29> Comparison between graphene oxide based nanosieve and commercialized nanosieve

<Figure 2-30> (a) Operation of MAGIC-NOT gate (b) Operation of MAGIC-NOR gate

<Figure 2-31> (a) Schematic for realization of a half adder within pV3D3 memristor array (b) Circuit schematic of the half adder using a combination of NOT and NOR gates and its truth table (c) Experimental results of the half adder using five memristors within a crossbar array (d) Comparison table for a MOSFET and the memristor device count required for the logic gates and half adder

그림목차

- <그림 2-1> CVD 성장법을 이용한 단결정 그래핀 성장 모식도 및 공정도
- <그림 2-2> 단결정 그래핀을 이용한 그래핀/MoS₂ 수평 접합 성장을 위한 CVD 공정 모식도
- <그림 2-3> 환원된 산화그래핀 (rGO)/단일장벽 탄소나노튜브 (SWCNTs) 복합소재 기반 섬유 제작 과정
- <그림 2-4> Ecoflex/MoS₂/GPN기반의 유연 스트레인-압력 복합센서 제작 과정
- <그림 2-5> Ni-meta-foam 구조를 이용한 Graphene-meta-foam 구조 제작 공정도
- <그림 2-6> 제작된 샘플의 광학 사진, (a)Ni-meta-foam 구조, (b)Graphene/Ni-meta-foam 구조, (c)Fe₃O₄/Graphene/PDMS-meta-foam 구조, (d)단면의 확대된 이미지
- <그림 2-7> 제작된 샘플의 SEM 사진, (a) Ni-meta-foam 구조 (b) Graphene/Ni-meta-foam 구조 (c)Fe₃O₄/Graphene/Ni-meta-foam 구조
- <그림 2-8> MoS₂ 채널 기반의 전하저장 메모리 구조
- <그림 2-9> 그래핀 산화물에 나노 크기의 기공을 제작하는 방식에 대한 모식도 (위)와 완성된 나노시브 모식도 (아래)
- <그림 2-10> 유연 기판 위에 제작된 고분자 기반 멤리스트 어레이
- <그림 2-11> MAGIC 방식을 통해 로직-인-메모리 구현을 위한 모식도
- <그림 2-12> 성장 시간에 따른 Cu foil 위의 단결정 그래핀 도메인 광학 이미지 및 라만 스펙트럼 분석 결과
- <그림 2-13> 단결정 그래핀의 결합으로 형성된 그래핀 필름의 광학 이미지 및 도메인과 도메인 접합 부분에서의 라만 스펙트럼 결과 (I_D/I_G Raman mapping 및 결합률)
- <그림 2-14> 단결정 그래핀/ MoS₂ 수평 접합의 SEM 이미지 및 라만 스펙트럼 분석 결과
- <그림 2-15> 단결정 그래핀/ MoS₂ 수평 접합에서 photoluminescence 스펙트럼 분석 결과
- <그림 2-16> 제작된 환원된 산화그래핀 (rGO)/단일장벽 탄소나노튜브 (SWCNTs) 복합소재 기반 섬유의 SEM, XPS, Raman 분석
- <그림 2-17> 제작된 환원된 산화그래핀 (rGO)/단일장벽 탄소나노튜브 (SWCNTs) 복합소재 기반의 섬유형 스트레인-압력센서에 대한 밴딩 스트레스 및

내구성 측정

- <그림 2-18> 제작된 환원된 산화그래핀 (rGO)/단일장벽 탄소나노튜브(SWCNTs) 복합소재 기반의 섬유형 스트레인-압력센서에 대한 인가압력에 따른 저항 변화 및 내구성 측정
- <그림 2-19> 제작된 환원된 산화그래핀 (rGO)/단일장벽 탄소나노튜브(SWCNTs) 복합소재 기반의 섬유형 스트레인-압력센서의 세탁 횟수에 따른 성능평가
- <그림 2-20> Ni foam, Graphene/Ni foam, Ecoflex/MoS₂/GPN (Graphene porous network)의 3D구조체에 대한 SEM 분석
- <그림 2-21> Graphene/Ni foam, MoS₂/Graphene/Ni foam에 Ecoflex를 이용하여 Ni를 제거하기 전과 후에 대한 라만 분석
- <그림 2-22> 제작된 Ecoflex/MoS₂/GPN(Graphene porous network) 복합소재기반의 유연 스트레인-압력센서의 인가압력 변화에 따른 소자 특성 평가
- <그림 2-23> 제작된 샘플의 라만 스펙트럼 분석 결과, (a)Graphene/Ni-meta-foam 구조, (b) Fe₃O₄/Graphene/Ni-meta-foam 구조
- <그림 2-24> 제작된 샘플의 X-band 대역의 Shielding Effect 측정결과, (a) Graphene/PDMS-meta-foam 구조, (b) Fe₃O₄/Graphene/PDMS-meta-foam 구조
- <그림 2-25> 제작된 샘플의 K-band 대역의 Shielding Effect 측정결과, (a)Graphene/PDMS-meta-foam 구조, (b) Fe₃O₄/Graphene/PDMS-meta-foam 구조
- <그림 2-26> 유연한 Graphene-meta-foam EMI sheet가 적용된 전자파 흡수 케이블 외부 피복 전자파 흡수 케이블 외부 피복
- <그림 2-27> (a) 컨트롤 게이트 스위치에 따른 메모리소자의 트랜스퍼 특성 (b) (a)로부터 추출된 메모리 윈도우 (c) 메모리 소자의 리텐션 타임 특성과 (d) 인듀어런스 특성
- <그림 2-28 > 제작된 그래핀 산화물 기반의 나노시브의 단면도 TEM 사진 (왼쪽)과 그래핀 산화물 박막에 형성된 나노 기공 SEM 사진 (오른쪽)
- <그림 2-29 > 상용화된 나노시브와의 헤모글로빈 투과도를 비교한 그래프
- <그림 2-30> (a) MAGIC-NOT 게이트 동작, (b) MAGIC-NOR 게이트 동작
- <그림 2-31> (a) pV3D3로 맴리스터로 구현된 반가산기 모식도, (b) 반가산기의 등가회로 및 진리표, (c) 5개의 맴리스터로 구현된 반가산기의 실험결과, (d) 논리게이트와 반가산기에 쓰인 MOSFET과 맴리스터의 소자 개수 비교표

제 1 장 신개념 그래핀 연구 사업 개요

제1절 사업 개요

ETRI의 그래핀 연구는 2011년부터 ETRI 창의연구실사업으로 시작하여 2016년에는 주요사업으로 편성되어 세부과제로서 연구를 수행하였으며, 2단계를 종료하였다. 3단계('17~' 19) 연구는 2단계에서 연구한 노하우를 바탕으로 세계 최고/최초의 연구실적 창출과 더불어 신기능의 소재 및 소자의 실용화에도 기여할 수 있을 것으로 기대한다.

제2절 사업 목표 및 내용

○ 연구목표

연구목표	연구내용('17)	비고
단결성 그래핀 합성 공정 기술 및 응용 소재, 소자 연구	<ul style="list-style-type: none"> ○ 단결정 수준의 그래핀 합성 공정 기술 연구 <ul style="list-style-type: none"> - 단결정 촉매를 이용한 1인치급 단결정 그래핀 합성 공정 기술 연구 ○ 그래핀 복합소재를 이용한 입력 소자 연구 <ul style="list-style-type: none"> - 그래핀 복합소재 기반의 유연 압력 센서 연구 ○ 그래핀 메타물질 기반의 전자파 차폐 제조 기술 연구 <ul style="list-style-type: none"> - 그래핀/rGO 메타물질 기반의 전자파 차폐 제조 공정기술 연구 ○ 미세구조 특성 제어, 도핑 제어 및 응용 광소자 연구 (공동연구) 	

○ 연구내용

1차년도(2017)	목표	상세 연구내용
그래핀 합성 기술	단결정 그래핀 합성 공정 기술	<ul style="list-style-type: none"> - 단결정(111) 구리합금 촉매 박막 기술 연구 - 1인치급 단결정 그래핀 합성 공정 기술 연구

입력 소자 연구	유연 압력 센서	- 그래핀 및 복합소재 제조기술 연구 - 복합소재 기반의 유연 압력 센서 연구
전자파 차폐 연구	전자파 차폐 제조 기술	- 그래핀/rGO 복합소재 및 메타물질 구조 설계 연구 - 메타물질 기반 전자파 차폐 제조 공정기술 연구
물성 제어 및 응용 소자 연구 (공동연구)	미세구조/도핑 제어 및 응용 소자 연구	- 그래핀 미세구조에 따른 전기적 특성 제어 원천기술 연구 - 유연 메모리 소자 연구

제 2 장 원자수준의 물성제어를 통한 신개념 그래핀 소자 연구

제1절 연구목표

가. 단결정 그래핀 합성 및 응용

- CVD 성장법을 이용한 단결정 그래핀 합성 및 응용

CVD 성장법을 이용한 대면적의 단일층 그래핀의 합성이 학계에 보고된 이후로, 많은 연구자들은 그래핀의 우수한 물리적 특성을 이용하여 전자 소자 및 광 소자 등 다양한 응용 소자에 적용하여 활발한 연구를 진행하고 있다. 그래핀 성장을 위해, 금속 촉매를 사용하는 CVD 성장법은 산화 그래핀의 화학적 환원을 통한 그래핀 합성법이나 SiC 기판을 이용한 에피택시 성장법 등에 비해, 상대적으로 우수한 품질을 가지는 그래핀을 대면적 및 대량으로 합성할 수 있는 장점이 있다. 또한, 주기율표 상의 전이 금속 대부분을 그래핀 성장을 위한 촉매로 사용할 수 있어, 산업적인 공정 측면에서도 장점을 가지고 있다. 하지만, 일반적인 CVD 성장법으로 합성된 그래핀의 경우, 다결정성을 가지고 있고, 이로 인해 그래핀 도메인 안에 다양한 형태의 결함이 존재하여, 실질적인 소자에 응용 시, 그래핀이 가지는 고유한 물리적 특성을 보여주는 데 한계를 가진다. 따라서, 최근에는 CVD 성장법을 이용하여 구조적 결함이 존재하지 않는 단결정 그래핀을 성장하는 연구가 활발히 진행되고 있다. 본 연구실에서는 이러한 기술적 요구에 기인하고자, 일반적인 Cu foil 촉매를 이용하여 개선된 CVD 성장법을 통해 단결정 그래핀을 성장하는 연구를 진행하였다. 또한, 이를 이용하여 대면적의 낮은 결함률을 가지는 단일층 그래핀을 성장하는 연구를 진행하였다. 또한, 균일한 원자 배열 및 화학적 결함을 가지는 단결정 그래핀의 가장자리를 MoS₂와 같은 이차원 반도체 성장을 위한 seed 층으로 이용하여 화학적으로 결합된 그래핀/MoS₂의 수평 접합 성장에 대한 연구를 진행하였다. 이는 구조적으로 그래핀과 MoS₂ 사이의 계면에서 매우 낮은 접촉 저항을 가지게 되어, 우수한

성능을 가지는 이차원의 전자 소자 및 광 소자의 개발에 직접 활용이 가능할 것이라 예상된다.

나. 그래핀 복합소재 기반의 유연 압력 및 스트레인 복합 센서

본 연구는 나노복합구조를 이용하여 일반 의복에 손쉽게 적용하거나 인체에 부착하여 혈압이나 심장박동수 측정은 물론 신체의 움직임 등의 인체정보를 모니터링하여 헬스케어 및 스포츠 분야에 널리 활용할 수 있는 유연 압력 및 스트레인 센서를 개발하는데 있다. 이에 이러한 나노복합구조는 기존의 단일 소자가 가지는 단점을 보완할 수 있고 스트레인 및 압력센서 제작 시 전기전도도(conductivity), 민감도(sensitivity), 내구성(durability), 유연성 (flexibility)를 극대화 시킬 수 있다. 예를 들어 상업적으로 널리 사용되는 면섬유(Cotton fabric)에 환원된 그래핀 옥사이드(Reduced graphene oxide, rGO)/탄소나노튜브 (Carbon nanotubes, CNTs)를 결합시킨 섬유형 복합소재 기반 스트레인-압력센서로 응용 시, 그래핀 단일소재와 직물을 결합하여 제작된 소자와 비교하여 스트레인이나 압력을 여러 번 반복 수행했을 때 발생하는 그래핀과 섬유의 계면에서 발생하는 끊어짐이나 벗겨짐과 같은 물리적 데미지를 복잡한 랜덤 네트워크 구조를 가진 탄소나노튜브가 연결시켜 줌으로서 소자의 특성 저하를 최소화 시킬 수 있고, 탄소나노튜브의 함량 증가를 통해 전기 전도도를 향상 시킬 수 있다. 또한 그래핀/탄소나노튜브 복합소재의 소수성 (hydrophobic) 특성으로 인하여 소자를 의복에 적용 시 세탁이 용이하다는 장점이 있다. 환원된 그래핀 옥사이드(Reduced graphene oxide, rGO)/탄소나노튜브 (Carbon nanotubes, CNTs)를 결합시킨 섬유형 복합소재 기반 스트레인-압력센서가 일반 의복에 손쉽게 적용하기 위한 나노복합구조라면 인체에 부착하여 더욱 더 유연하고 민감한 인체의 신호나 움직임을 감지하기 위해서 이황화 몰리브덴 (Molybdenum disulfide, MoS₂)/3차원 다공성 그래핀 네트워크에 (3D graphene porous network)에 폴리머(Polymer)를 결합 시킨 3차원 복합구조 기반

스트레인-압력센서는 이러한 앞의 요구들을 충족시킬 수 있는 새로운 방식의 제작 기술이며 기존의 3차원 폴리머/그래핀 폼 단일 소재에 낮은 센서의 민감도 (sensitivity)를 향상시킬 수 있는 대안이 될 수 있다. 이러한 기술들은 의복, 장갑, 의자 시트 등에 손쉽게 적용하여 혈압과 심장 박동수, 신체의 움직임, 신체의 자세 등을 감지하여 헬스케어, 침대, 의자 및 자동차 분야 등과 같은 다양한 산업 분야에 활용 할 수 있다.

다. 그래핀 메타물질 전자기파 차폐 필름

- 그래핀 메타구조의 전자기파 차폐 기술

본 연구실의 CVD 성장법을 이용하여 다양한 구조의 대면적의 그래핀의 합성이 가능해진 이후로, 그래핀의 우수한 물리적 특성을 이용하여 전자 소자 및 광 소자 등 다양한 응용 소자에 적용하여 활발한 연구를 진행하고 있다. 현대 전장 산업화의 고도화와 관련, 전자기파의 간섭 (Electro Magnetic Interference; EMI) 현상으로 인한 전장부품의 피해는 전자기 차폐 소재 제조 기술의 중요성을 부각 시키고 있으며, 특히 정보 처리 용량의 급격한 증가와 더불어 고주파수 대역의 사용 증가는 고주파수 대역의 전자파 차폐 소재 및 제조기술 개발의 필요성을 부여한다. 한편, 단일 원자층으로 이루어진 그래핀은 높은 전도도와 광대역 흡수 특성으로 인해 광대역(고주파수 포함) 차폐소재로 적합하다. 또한 CVD 기반 그래핀 성장 방법은 대면적화에 용이하므로 얇고 유연한 전자기 차폐소재로서의 활용 가능성을 높이고 있다. 하지만 그래핀에 주목을 받았던 우수한 특성은 상대적으로 매우 얇은 그래핀 층에 전자기 에너지가 효과적으로 흡수되지 못해 전자기 차폐 성능의 한계점을 드러내었다. 이를 극복하기 위하여 전자기 흡수에너지 밀도를 높일 수 있는 구조와 멀티 스캐터링을 유도할 수 있는 다양한 구조화/복합재료화의 도입이 가능하다면 그래핀 기반의 우수한 차폐 특성을 가능하게 할 수 있을 것으로 기대한다. 따라서 본 연구에서는 메타 구조화와 복합 재료화를

도입하였으며 우수한 전자과 차폐 특성을 갖는 그래핀 기반 메타 아키텍처 제조 기술 개발을 목표로 연구를 진행 한다.

라. 그래핀 미세구조에 따른 전기적 특성 제어

- 2차원 물질과 고분자 절연막을 이용한 메모리 소자

수많은 연구 그룹에서 강유전체 메모리, 저항변화메모리, 전하저장 메모리 등의 다양한 유연 비휘발성 메모리에 대한 연구가 이루어졌다. 이들 중에서 전하저장 메모리 소자는 트랜지스터를 기반으로 하며 게이트 절연체 사이에 전하저장층이 내재되어 있다. 대표적인 유연한 채널 소재로는 2차원 반도체가 있으며, 2차원 소재는 좋은 성능 뿐만아니라, 고유연성으로 각광받고 있다. 이런 이유로 본 연구에서는 대표적인 2차원 반도체인 MoS_2 를 채널로 하는 전하저장 메모리를 구현하고자 한다. 하지만 해당 연구 분야에서 전하저장 메모리의 터널링 절연체 부분은 아직 해결해야 될 과제로 남아있다. 예를들면, 일반적인 고유전을 산화물 기반의 절연체를 dangling 본드가 없는 2차원 소재위에 원자증착기(Atomic layer deposition)를 통해 증착을 시키기 위해서는 별도의 표면처리가 반드시 수반되어야 한다. 하지만 최근 개발된 iCVD (initiated chemical vapor deposition)를 이용해 합성된 poly(1,3,5-trimethyl-1,3,5-trivinyl cyclotrisiloxane) (pV3D3) 중합체 박막은 별도의 표면처리 없이도 2차원 소재위에 증착이 가능하여 기존 산화물 절연막의 단점을 극복할 수 있으며 동시에 우수한 막질을 가진다. 또한 낮은 유전율 특성은 전하저장메모리의 터널링 절연체에 가해지는 전계를 줄여주어 내구성을 높여준다. 따라서 본 그룹에서는 MoS_2 를 채널로 이용하고 iCVD를 이용한 pV3D3를 터널링 절연체로 가지는 전하저장 메모리를 제안하며, 2차원 소재와 중합체 박막의 우수한 특성을 바탕으로 저전력 비휘발성 반도체 응용분야에 기여하고자 한다.

- 블록공중합체 패터닝을 이용한 그래핀 산화물 기반의 나노시브

나노 미터 크기의 기공을 갖는 나노시브는 생물학적 분자의 여과, 선택적인 이온 투과, 이종의 가스 분리, 정수 등 다양한 분야에서 이용 될 수 있기에 그 활용도가 무궁무진 하다. 특히 원자 두께의 그래핀이나 그래핀 산화물의 경우 훌륭한 기계적 강도와 유연성, 화학적 안정성 등의 이유로 이상적인 나노시브를 위한 물질로 주목을 받고 있다. 하지만 현재까지의 나노시브 제작은 대량 생산 문제와 비용적인 측면, 균일한 나노 미터 크기의 기공 제작 등이 극복해야 할 문제점으로 지적되고 있는 실정이다. 본 연구팀에서는 블록공중합체를 이용한 나노 크기의 패터닝을 그래핀 산화물 박막에 적용하여, 넓은 면적에 균일하고 잘 정돈된 나노 미터 크기의 기공을 형성하였다. 기존의 방법들과 비교하여 면적이 넓고 제작 방법이 쉬우며 신뢰도가 높아 서두에서 열거한 나노시브가 필요한 분야에서 활발하게 활용 될 것이라 기대된다.

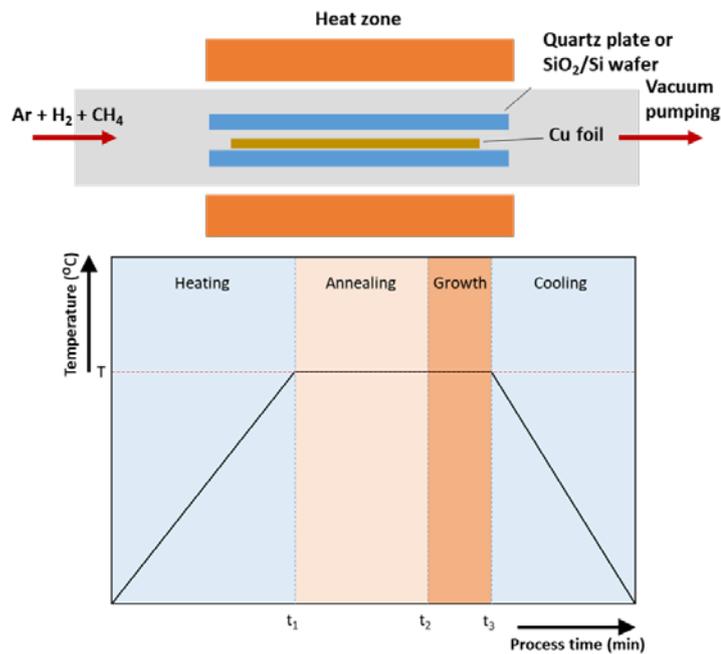
- 유연기판에 제작된 고분자 멤리스터 어레이 및 비휘발성 로직-인-메모리 회로

차세대 플렉서블 메모리 소자를 개발하기 위하여, 많은 연구진들이 초박막 고분자 기반 멤리스터 소자에 대하여 많은 연구를 진행하였다. 멤리스터 소자의 경우 수십 나노 미터 두께에서 신뢰성 있게 동작하기에는, 기존에 보고된 고분자 박막 기반의 멤리스터들은 스핀 코팅 방식으로 박막을 증착을 하였다. 하지만 수십 나노 미터 두께의 고분자 박막이 균일하게 대면적으로 형성하는데 문제점을 지니고 있어 단일 소자에 대한 특성에 대해서만 주로 결과를 보고하였다. 따라서 본 연구에서는 고분자 박막을 용액 공정 기반이 아닌 개시체를 이용한 화학 증착법(initiated chemical vapor deposition, iCVD)을 이용하여 증착하고 멤리스터 소자에 적합한 전극 조합을 개발하여 유연한 플라스틱 기판위에서 어레이를 제작하였으며, 이 소자에 대한 플렉서블 메모리로의 응용에 대한 가능성을 확인하기 위하여 기계적 특성 분석에 대한 연구를 진행 하였다. 또한, 오직 이론적으로만 제안이 되었던 MAGIC (Memristor-Aided-Logic) 아키텍처를 구현하였다.

제2절 연구내용

1. 단결정 그래핀 합성 및 응용

- CVD 성장법을 이용한 단결정 그래핀 합성



<그림 2-1> CVD 성장법을 이용한 단결정 그래핀 성장 모식도 및 공정도

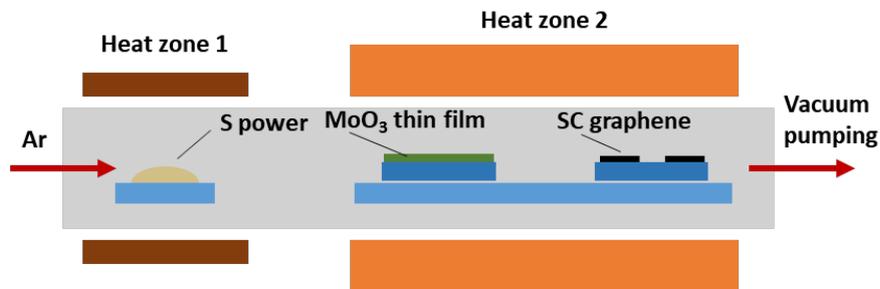
금속 촉매를 이용한 CVD 성장법을 통해 단결정 그래핀을 성장하기 위해서 가장 중요하게 고려해야 할 점은 금속 촉매 표면에서의 그래핀 성장을 위한 nucleation density이다. Nucleation density는 금속 촉매 표면의 결함 밀도 및 산화도 그리고, 성장 시 주입되는 H₂/CH₄ 비율 등에 영향을 받는다. 대면적의 단결정 그래핀을 합성하기 위해서는 이러한 nucleation density를 최대한 감소시키는 것이 매우 중요하다. <그림 2-1>은 본 연구에서 사용된 CVD 성장법을 이용한 단결정 그래핀 성장을 위한 모식도 및 공정 순서이다. 본 연구에서 단결정 그래핀 성장을 위해

nucleation density를 감소 시키기 위해 시도한 방법은 다음과 같다. 첫 번째, Cu foil의 전기화학연마를 통해 표면 거칠기를 개선하고 Cu 표면에 존재하는 잔여 불순물을 제거하였다. 두 번째, heating 및 annealing 공정 시, 자연 산화되어 있는 Cu 표면의 환원을 억제하기 위해, Ar 분위기에서 진행하였다. 산화된 Cu 표면은 핵성장을 억제하기 때문에 nucleation density를 효과적으로 감소시킬 수 있다. 세 번째, Cu 표면의 재결정을 통해 Cu 표면의 도메인 크기를 증가시키기 위해, 높은 온도(1050 °C 이상) 및 높은 압력 (5 Torr 이상)에서 장시간 annealing 공정 (30 분 이상)을 진행하고 Cu foil 위에 적당한 간격을 두고 quartz plate 또는 SiO₂/Si wafer를 올려 두어 공정을 진행하였다. 이는 Cu 표면의 재결정 및 재증착을 유도하기 때문에, Cu 표면의 결함(grain boundary, point defects 등)을 최대한 개선하여 그래핀 성장을 위한 seed 층 형성을 억제한다. 마지막으로, 그래핀의 핵성장을 최대한 억제하기 위해, 그래핀 성장 시 주입되는 H₂/CH₄ 비율을 최대한 증가 시켜 공정을 진행하였다. 그 결과, 성장 시간을 조절하여 5 ~ 500 μm 크기의 그래핀 도메인을 성장하였고, 라만 분석을 통해 내부 결함이 없는 단일층의 단결정 그래핀임을 확인하였다. 또한, 이러한 방법으로 성장 시간 및 H₂/CH₄ 비율을 조절하여, 매우 낮은 결함률(2% 이하) 및 면저항(500 Ω/sq 이하)을 가지는 단일층 그래핀 필름을 제작하였다. 이는 열처리 공정의 개선을 통한 Cu foil의 단결정화를 통해 대면적의 단결정 그래핀 필름을 성장할 수 있을 것이라 예상된다.

- 단결정 그래핀을 이용한 그래핀/MoS₂ 수평 접합 성장

본 연구에서는 위의 연구 결과로 성장된 단결정 그래핀 도메인을 이용하여 그래핀/MoS₂ 수평 접합 성장에 대한 연구를 진행하였다. 최근 이차원 반도체 물질에 수평으로 금속성 이차원 물질을 접합하여 그 계면에서의 접촉 저항을 감소시키는 연구들이 활발히 진행되고 있다. 예를 들어, 이차원 반도체 물질의 상변이 기술을 통해 금속/반도체 수평 접합을

제작하는 경우, 그 계면에서의 격자 상수 일치로 매우 낮은 접촉 저항을 구현할 수 있지만, 실용적인 측면에서, 대면적 소자 어레이의 구현이 어렵고, 유기금속화합물을 이용하여 이차원 물질의 상변이를 구현하기 때문에, 전체적으로 균일한 금속/반도체 상 이차원 소재 접합을 구현하는데 어려움이 있다. 또한, 단결정 그래핀을 패터닝하여 그 가장자리에 유기 촉진제(organic promoter)를 입혀 이차원 반도체 성장의 seed로 이용하여 그래핀/이차원 반도체의 수평 접합 형성하는 방법도 제시되었다. 하지만 이러한 방식으로 제작된 그래핀/이차원 반도체의 수평 접합의 경우, 그 접합에서 수백 nm의 overlap layer를 형성하여 낮은 접촉 저항을 가지는 데는 한계가 있다. 또한, 유기 촉진제를 사용하기 때문에, 그래핀과 MoS₂의 접합 계면 혹은 MoS₂와 기판 사이의 잔여 유기물이 존재할 수 있어, 소자 응용 시, 전하 이동의 제약이 발생할 수 있다. 따라서, 본 연구에서는 이러한 문제점을 해결하기 위해, 균일한 원자 배열 및 화학적 결합을 가지는 단결정 그래핀의 가장자리를 MoS₂ 성장을 위한 seed 층으로 활용하여, 단결정 그래핀/MoS₂ 수평 접합 성장에 대한 연구를 진행하였다.



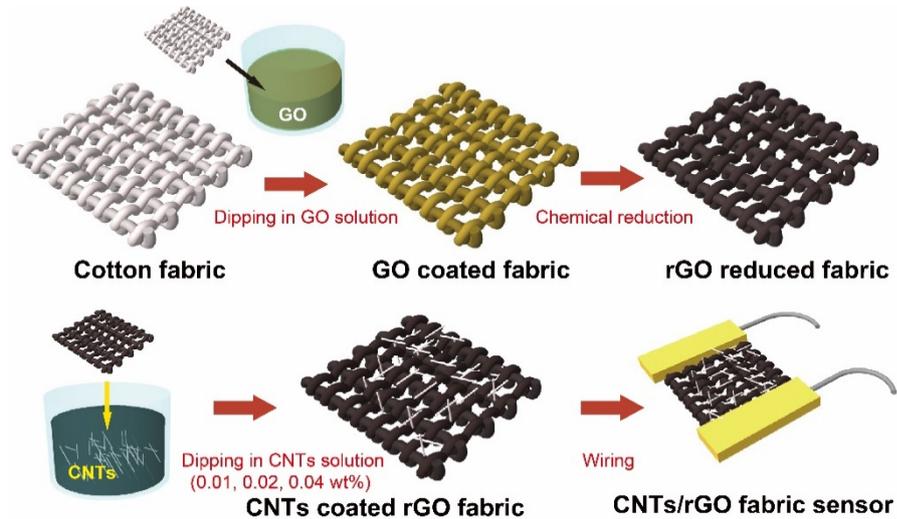
<그림 2-2> 단결정 그래핀을 이용한 그래핀/MoS₂ 수평 접합 성장을 위한 CVD 공정 모식도

<그림 2-2>은 그래핀/MoS₂ 수평 접합 성장을 위한 CVD 공정 모식도이다. 제작 순서는 다음과 같다. 먼저, 상기 서술한 공정으로 제작된 단결정

그래핀을 SiO₂/Si wafer에 PMMA 고분자를 이용한 wet transfer 방식으로 전사하였다. MoS₂ 성장을 위해, sulfur power를 알루미늄이나 도가니에 소량 담아, 튜브 퍼니스의 heat zone 1에 위치시킨다. 또한, MoO₃ 용액을 기판에 코팅하여 그림과 같이 heat zone 2에 위치시킨 후, 단결정 그래핀이 전사된 기판을 MoO₃ 박막과 적당한 거리를 두어 위치시킨다. 튜브 퍼니스 안을 Ar 분위기로 유지하고, heat zone 2의 온도를 300 °C로 일정 시간 유지 시킨다. 이는 그래핀 전사 시 발생할 수 있는 잔여 유기물이나, 산화된 그래핀 가장자리를 환원시키기 위함이다. 이는 상대적으로 낮은 에너지로 그래핀의 탄소 원자와 이차원 반도체의 구성 원자 간의 화학적 결합을 유도할 수 있다. heat zone 2의 온도를 MoO₃ 박막이 기화되는 온도(650 °C)까지 서서히 증가시킨다. 그 온도가 도달하면, heat zone 1의 온도를 sulfur power가 녹는 온도(200 °C)까지 증가시켜 Mo와 S의 결합을 유도하여 단결정 그래핀이 전사된 기판 위에 MoS₂를 성장한다. 이 때, 캐리어 가스 역할을 하는 Ar 가스 외에 H₂ 가스를 흘려 주게 되면 그래핀 도메인 내에 결합이 발생하여 이는 MoS₂ 성장에 대한 seed로 작용 할 수 있다. 그 결과, 그래핀/ MoS₂ 수평 접합이 아닌, 수직 접합을 형성 할 수 있다. 따라서, H₂ 가스 주입 여부에 따라 그래핀/ MoS₂의 수직/수평 접합을 조절할 수 있다. 또한, 수평 접합 형성 후, 추가적인 열처리 공정(200 °C 이상, Ar 혹은 N₂ 분위기)을 통해 그 계면에서의 화학적 결합 상태를 최대한 억제하여 보다 낮은 접촉 저항을 구현할 수 있다. 결과적으로 라만 분석과 photoluminescence mapping을 통해 단결정 그래핀/MoS₂ 수평 접합이 성장됨을 확인하였다. 이는 단결정 그래핀 어레이를 제작하여 같은 방법으로 그래핀/MoS₂ 수평 접합 어레이를 제작할 수 있고, 이를 이용하여 우수한 전기적 성능을 가지는 이차원 소재 기반의 전자소자 및 광소자 등에 활용할 수 있으며, 특히 자율주행 자동차 및 스마트 단말기에 활용되는 광대역(자외선, 가시광, 적외선) 이미지센서 어레이 제조에 직접 활용될 수 있을 것이라 기대된다.

2. 그래핀 복합소재 기반의 유연 압력 및 스트레인 복합 센서

- rGO/SWCNTs Fabric 기반 유연 스트레인-압력 복합센서 제작

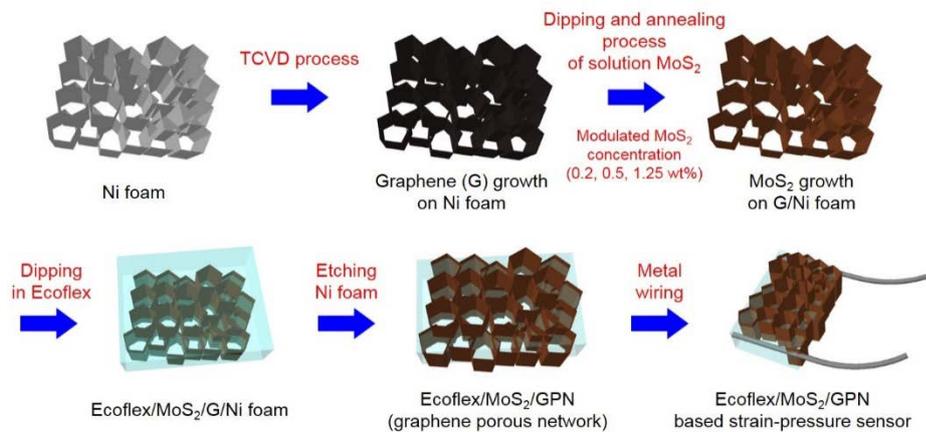


<그림 2-3> 환원된 산화그래핀 (rGO)/단일장벽 탄소나노튜브 (SWCNTs) 복합소재 기반 섬유 제작 과정

<그림 2-3>은 유연 스트레인-압력 복합센서에 적용하기 위한 환원된 그래핀옥사이드 (rGO)/단일장벽 탄소나노튜브 (Single-wall carbon nanotubes: SWCNTs) 복합소재 기반 섬유형 스트레인 및 압력센서의 제작과정을 보여주는 그림이다. 먼저 면섬유 (Cotton fabric: CF) 의 표면에 화학성분 및 불순물을 제거하기 위해서 정제된 물 (DI water)에 여러 번 헹군 후 3mg/ml의 산화 그래핀 (Graphene oxide : GO) 용액에 10분 동안 충분히 담궈서 건조시킨다. 이 과정을 5번 정도 반복하게 되면 면섬유에 산화 그래핀이 결합하여 흰색에서 갈색으로 색깔이 바뀌게 된다. 그 후 진공 오븐을 이용하여 하이드라진 용액에 12시간 동안 노출시키게 되면 화학적인 환원 반응을 거치게 되면서 갈색의 면섬유가 검정색으로

바뀌면서 환원된 산화그래핀 (Reduced graphene oxide: rGO)이 만들어진다. 다음으로 농도가 각기 다른 단일장벽 탄소나노튜브 (Single-wall carbon nanotubes: SWCNTs) 용액 (SWCNTs solution: 0.01, 0.02, 0.04 wt%)에 담겼다 건조 시키면 환원된 그래핀옥사이드/단일장벽 탄소나노튜브 복합소재기반 섬유가 만들어진다. 마지막으로 금속와이어를 이용하여 복합소재 기반 섬유의 양 옆에 전극을 연결 시키면 산화 그래핀/단일장벽 탄소나노튜브 복합소재기반 섬유형 스트레인-압력센서가 제작된다. <그림 2-3>과 같은 방식의 복합구조는 간단한 액상 공정을 통하여 기존의 단일 그래핀 섬유에 비해서 농도가 제어된 탄소나노튜브를 결합함으로써 전도도, 내구성 및 방수특성을 동시에 향상시킬 수 있는 경제적인 방법이며, 면천에 담그는 것을 통해 대량으로 소재를 제작할 수 있는 기술이다.

- Ecoflex(폴리머)/2차원 소재의 3D Foam 유연 스트레인-압력 복합센서 제작



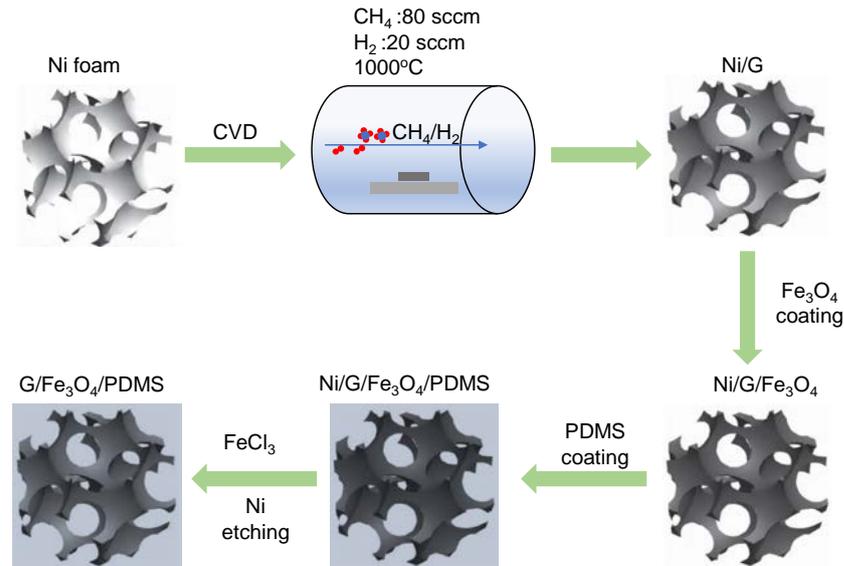
<그림 2-4> Ecoflex/MoS₂/GPN기반의 유연 스트레인-압력 복합센서 제작 과정

<그림 2-4>는 Ecoflex/MoS₂/GPN (Graphene porous network) 기반의 유연 스트레인-압력 복합센서 제작 과정을 보여준다. 먼저 다공성 (porous)

구조를 가지는 니켈 폼 (Ni foam)에 TCVD (Thermal chemical vapor deposition) 공정을 이용하여 여러 층의 두께를 가지는 그래핀 (Multi-layer graphene)을 니켈 폼 표면에 합성하였다. 그 후에 성장된 그래핀/니켈 폼을 농도가 0.2, 0.5, 1.25 wt%로 조절된 MoS₂ 용액에 10분 동안 담근 후 600 ° C에 30분 동안 열처리 공정을 거치게 되면 MoS₂ 층이 그래핀/니켈 폼 위에 형성된다. 다음으로 니켈 제거 후에도 다공성 구조가 무너지지 않도록 우수한 플렉서블 특성 및 인체에 친화적인 Ecoflex라는 폴리머를 MoS₂/그래핀/니켈 폼에 얇게 코팅한 후 마지막으로 니켈 에천트를 이용하여 니켈을 제거하게 되면 Ecoflex/MoS₂/그래핀 다공성 네트워크 (GPN) 구조의 복합소재를 제작할 수 있다. 마지막으로 Ecoflex/MoS₂/GPN 양단에 금속 와이어를 연결하게 되면 Ecoflex/MoS₂/GPN 기반의 유연 스트레인-압력 복합센서를 제작할 수 있다. <그림 2-4>와 같은 방식의 복합구조는 MoS₂의 농도조절을 통하여 기존의 폴리머/그래핀 기반의 센서에 비해서 높은 민감도 (Sensitivity)를 가질 수 있고 인체에 무해하고 플렉서블한 Ecoflex가 표면에 MoS₂/GPN 표면에 코팅되어 있기 때문에 인체에 직접 부착하여 사람의 건강상태 (심박수, 맥박) 및 인체의 움직임을 감지할 수 있어 의료기기 및 의수, 의족 등에 적용가능 할 뿐 아니라 대량으로 소재를 제작할 수 있는 기술이다.

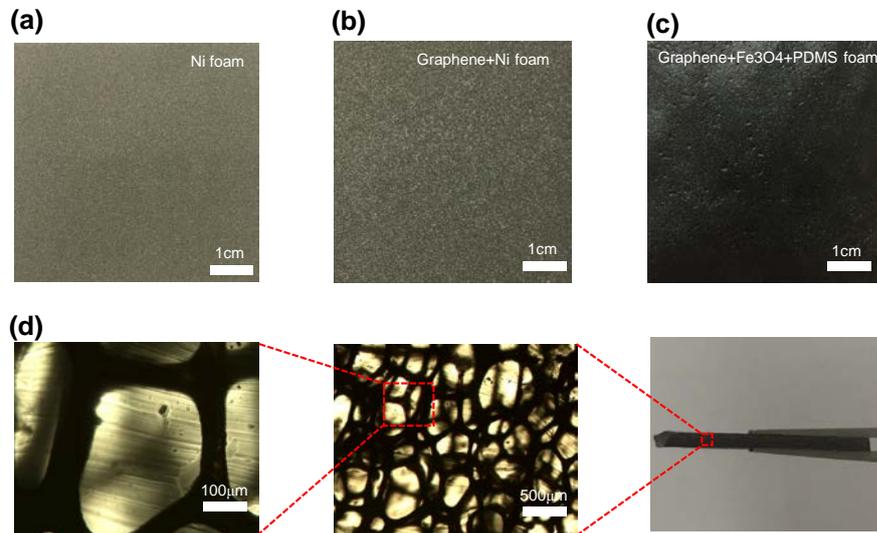
3. 그래핀 메타물질 전자기파 차폐

- 그래핀 메타구조의 전자기파 차폐 기술



<그림 2-5> Ni-meta-foam 구조를 이용한 Graphene-meta-foam 구조 제작 공정도

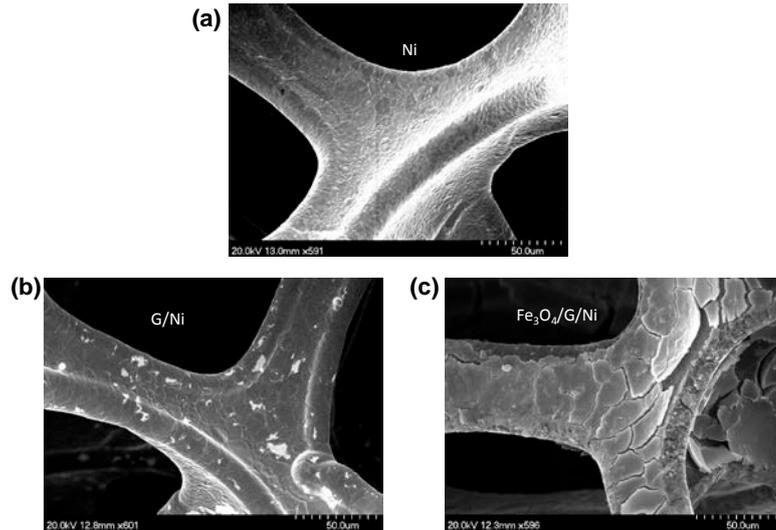
본 연구에서는 3차원 구조를 가지는 Ni 구조체를 이용하여 3차원 구조를 가지는 그래핀 구조체를 성장한다. Ni 구조체는 그래핀을 형성하기 위한 금속 촉매로써 T-CVD를 이용하여 대면적 제작이 용이하다. 이때 형성된 다층 그래핀의 전자 이동도는 $\sim 3000\text{cm}^2/\text{Vs}$ 수준을 가진다. 형성된 그래핀 다층 구조위에 전자기 차폐 특성을 가지는 Fe_3O_4 파티클이 코팅되며 PDMS의 지지층을 형성한 후에 애칭작업을 통해 Ni 제거한다 <그림 2-5>. 이때 meta 구조체의 밀도는 Ni 구조의 밀도를 조절하여 제어 될 수 있으며 Ni 구조체의 직경은 $60\mu\text{m}$ 에 해당한다. 멀티 스캐터링에 의한 광대역 흡수 특성을 기대하기 위하여 랜덤 구조체를 적용하였으며 결정성 구조 또한 설계 제작 될 수 있다.



<그림 2-6> 제작된 샘플의 광학 사진, (a)Ni-meta-foam 구조, (b)Graphene/Ni-meta-foam 구조, (c)Fe₃O₄/Graphene/PDMS-meta-foam 구조, (d)단면의 확대된 이미지

<그림 2-6>은 각 공정 과정에서 제작된 샘플의 광학 현미경 사진이다. 표면산화를 방지하기 위하여 HCl 세정된 3차원 Ni 구조가 <그림 2-6(a)>에 해당하며 1000도의 고온 챔버에서 H₂ 20 sccm, CH₄ 80 sccm 분위기에서 성장된 그래핀/니켈 3차원 구조가 <그림 2-6(b)>에 해당한다. 20nm의 직경을 가지는 3wt%의 Fe₃O₄ 솔루션을 코팅한 후 지지층 PDMS 1mm 두께로 제작 하였으며 Ni은 HCl에 의해 제거되어 역전된 구조를 형성하였다. Fe₃O₄/Graphene/PDMS 3차원 구조가 <그림 2-6(c)>에 해당하며 균일하게 코팅된 것 광학 현미경을 통해서 확인할 수 있다. <그림 2-6(d)>에서 그래핀 메타 구조체를 광학현미경 사진을 통해 확인할 수 있으며 확대된 메타 구조체는 얇게 슬라이스 된 샘플의 단면이므로 지지층 PDMS는 투명하게 보인다. <그림 2-7>에서는 제작된 샘플을 SEM 주사현미경 사진을 통하여 확인하였다. 제공된 SEM 이미지에서 알 수 있듯이 다층의 그래핀이

니켈 표면에 합성되고 수 10nm 두께를 갖는 Fe_3O_4 층이 코팅 된 것을 알 수 있다. 이때 Fe_3O_4 농도에 따라 Fe_3O_4 층의 두께는 조절 될 수 있으며 이와 함께 Dry 조건에 따라 크랙의 대략적인 크기가(~수 $10\mu\text{m}$) 제어 될 수 있다.



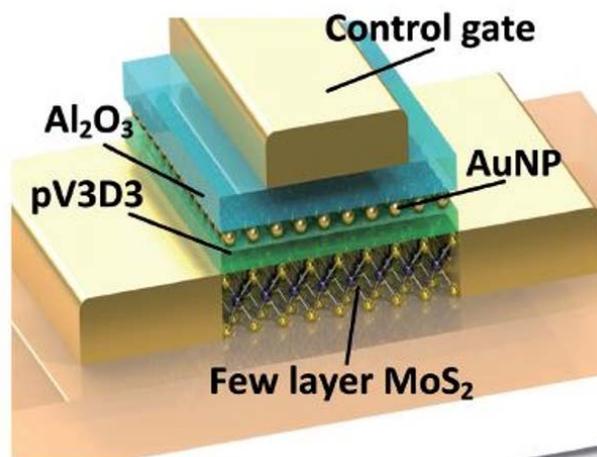
<그림 2-7> 제작된 샘플의 SEM 사진, (a) Ni-meta-foam 구조 (b) Graphene/Ni-meta-foam 구조 (c) Fe_3O_4 /Graphene/Ni-meta-foam 구조

랜덤 구조체에 의한 그래핀 3차원 구조는 넓은 파장대의 멀티 스캐터링 효과에 의해 광대역 흡수 특성을 가질 수 있으며 Fe_3O_4 차폐재료의 복합화를 통해 전자기 차폐 특성을 극대화 시킬 수 있다. 목적하는 대역에 따라 Ni-meta-foam 구조의 밀도 제어를 통해 유효 굴절률 제어가 가능하며 임피던스 매칭 조건을 구현할 수 있다. 한편, 주기적인 구조체의 경우 반복적인 전자기파 스캐터링 특성으로 인해 특정 파장의 전자기 에너지 밀도를 제어 할 수 있으므로 설계 제작의 폭 넓은 자유도를 제공한다.

4. 그래핀 미세구조에 따른 전기적 특성 제어

- 2차원 물질과 고분자 절연막을 이용한 메모리 소자

본 연구 그룹에서 제안하는 전하저장 메모리는 2차원 반도체인 MoS₂를 채널로 이용하고, 최근 보고된 iCVD 방식으로 증착된 pV3D3 중합체가 터널링 절연체로 이용되는 구조이다. 전하저장층으로 골드 나노파티클을 이용하였고 블라킹 절연체로 Al₂O₃가 증착되었다. <그림 2-8> 2차원 소재인 MoS₂는 높은 이동도와 유연성을 가지며, 포토리소그래피 공정이 가능하여 고집적소자를 만들 수 있다.

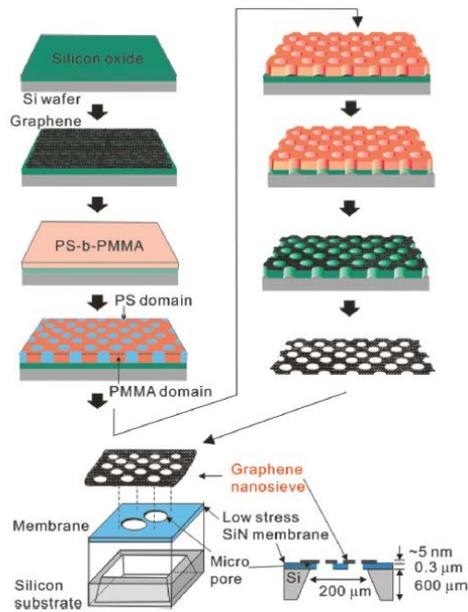


<그림 2-8> MoS₂ 채널 기반의 전하저장 메모리 구조 [2-1]

최근 개발된 iCVD를 이용해 증착된 pV3D3 중합체 박막은 기존 산화물 절연막의 단점을 극복할 수 있으며, 우수한 막질을 가짐과 동시에 2차원 물질에도 표면처리 없이 잘 증착되는 특성이 있다. 또한 낮은 유전율 특성은 전하저장 메모리의 터널링 절연체에 가해지는 전계를 줄여주어 내구성을 높여준다.

- 블록공중합체 패터닝을 이용한 그래핀 산화물 기반의 나노시브 구현

본 연구 그룹은 고순도 그래핀 산화물을 만든 후에 스핀-캐스트 방식을 통해 다층의 그래핀 산화물 박막을 제작하였다. 화학기상증착법을 통하여 성장된 그래핀 박막과는 달리 용액 공정을 통해 박막을 형성하기 때문에 넓은 영역에 걸쳐 주름이 지지 않고 균일한 박막 특성을 보여준다. 이렇게 형성된 그래핀 산화물 박막에 블록공중합체를 이용한 패터닝을 통해 나노 크기의 기공을 형성하고 실리콘 기판에 전사하여 나노시브를 제작한다.
 <그림 2-9>

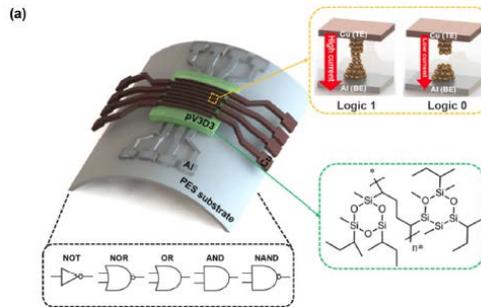


<그림 2-9> 그래핀 산화물에 나노 크기의 기공을 제작하는 방식에 대한 모식도 (위)와 완성된 나노시브 모식도 (아래) [2-2]

위와 같은 과정으로 제작된 그래핀 산화물 기반의 나노시브를 TEM 분석을 통해 두께 분석을 진행하였으며, 원하는 단백질의 선택적 투과 실험을 진행하였다.

- 유연기판에 제작된 고분자 멤리스트 어레이 및 비휘발성 로직-인-메모리 회로 구현

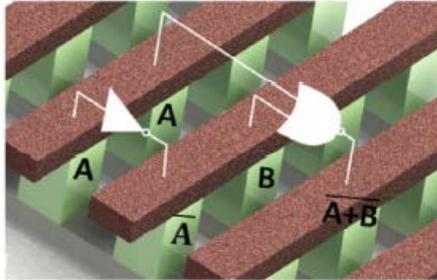
본 연구에서는 고분자 기반의 유연한 메모리스터를 제작 하기 위해 PES 기판을 사용 하였으며, 크로스바 형태의 전극사이에는 iCVD (initiated Chemical Vapor Deposition) 를 이용하여 고분자 절연막을 증착하였다. 본 연구에 사용된 고분자 물질은 pV3D3(poly(1,3,5-trimethyl-1,3,5-trivinyl cyclotrisiloxane))이다. 하부 전극은 화학적 안정성을 위해 60 nm 두께의 Al을 이용하였고, 상부 전극으로는 전기화학적으로 훌륭한 60 nm 두께의 Cu가, 고분자 절연막은 20 nm의 두께로 증착하였다.



<그림 2-10> 유연 기판 위에 제작된 고분자 기반 메모리스터 어레이 [2-3]

본 연구에서는 균일한 특성을 보이는 고분자 메모리스터를 제작 하기 위해 iCVD 공정을 이용하여 고분자를 증착하였고, 소자에 적합한 공정 기술을 최적화 하여 전기전 특성 분석 및 시뮬레이션을 통하여 소자 특성 변화를 확인하였다.

아래의 <그림 2-11>는 MAGIC 방식을 통해 크로스바 어레이에서 로직-인-메모리 구동을 위한 모식도이다. 2개 이상의 메모리스터 소자를 연결하여 NOT과 NOR 를 구현하였으며, NOT과 NOR의 논리 조합을 통해 AND, NAND, 반가산기를 구현 할 수 있다.

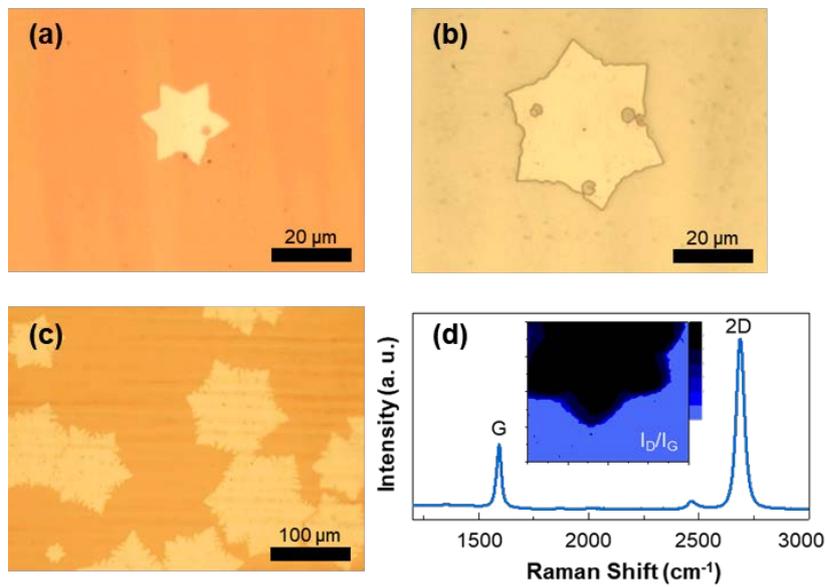


<그림 2-11> MAGIC 방식을 통해 로직-인-메모리 구현을 위한 모식도 [2-3]

제3절 연구결과

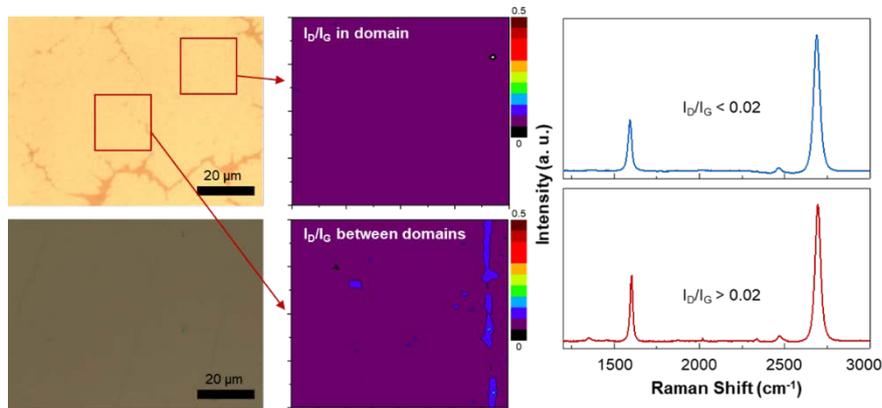
1. 단결정 그래핀 합성 및 응용

- CVD 성장법을 이용한 단결정 그래핀 합성



<그림 2-12> 성장 시간에 따른 Cu foil 위의 단결정 그래핀 도메인 광학 이미지 및 라만 스펙트럼 분석 결과

본 연구에서는 Cu 촉매를 이용하여, Cu foil 표면에서의 그래핀 성장을 위한 nucleation density를 최대한 감소시켜 단결정 그래핀 성장에 대한 연구를 진행하였다. 성장 온도, 시간 및 압력, 그리고 H₂/CH₄의 비율 등을 조절하여 5 ~ 500 μm 크기의 그래핀 도메인을 성장하였고, 라만 분석을 통해 내부 결함이 없는 단일층의 단결정 그래핀임을 확인하였다. <그림 2-12>은 성장 시간에 따른 Cu foil 위의 단결정 그래핀 도메인의 광학 이미지와 라만 스펙트럼 분석 결과를 보여준다. Cu foil 위에 성장된 그래핀을 광학 현미경으로 관찰하기 위해, Cu foil을 200 °C 에서 약 1분동안 산화시켰다. 이는 그래핀이 성장된 부분은 산화되지 않고, 나머지 그래핀이 존재하지 않는 Cu 표면은 산화되어 광학 현미경으로 그래핀의 도메인을 확인할 수 있다. 결과적으로, 성장 시간이 증가함에 따라 그래핀 도메인의 크기가 증가하는 것을 볼 수 있고, 육각형 모양의 단결정 그래핀이 성장됨을 확인할 수 있다. 또한, 라만 분석 결과, 그래핀 도메인 내의 결함률 (I_D/I_G)이 2% 미만임을 확인하였고, 이는 결함이 존재하지 않는 단결정 그래핀이 성장됨을 알 수 있다.



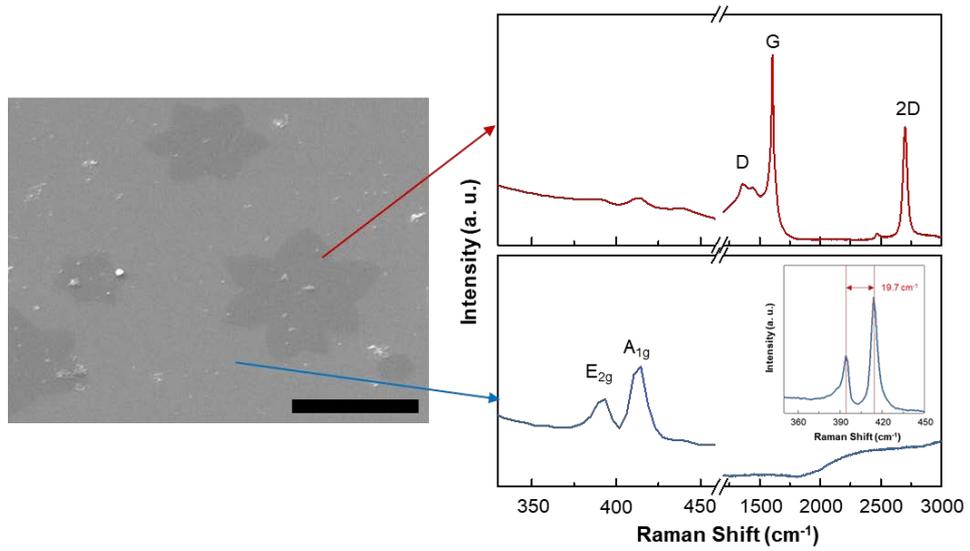
<그림 2-13> 단결정 그래핀의 결함으로 형성된 그래핀 필름의 광학 이미지 및 도메인과 도메인 접합 부분에서의 라만 스펙트럼 결과 (I_D/I_G Raman mapping 및 결함률)

<그림 2-13>은 단결정 그래핀의 결합으로 형성된 그래핀 필름의 광학 이미지 및 도메인과 도메인 접합 부분에서의 라만 스펙트럼 결과를 보여준다. 단결정 그래핀 성장 조건을 이용하여, 성장 시간을 증가시켜 단결정 그래핀의 결합을 유도하고 이를 통해 100 μm 이상 크기의 도메인을 가지는 단층의 그래핀 필름을 성장하였다. 도메인 간의 결합 상태 및 결합률을 확인하기 위해 도메인 내부와 도메인 간의 접합 부분에서의 라만 맵핑을 시도하였다. 결합률은 라만 스펙트럼에서 D peak과 G peak의 세기의 비율(I_D/I_G)로 계산할 수 있다. 그 결과, 도메인 내부에서의 결합률은 2% 미만으로 매우 낮은 결합률을 보였고, 이는 성장된 그래핀이 높은 결정성을 가지는 것으로 확인된다. 또한, 그래핀의 도메인 간의 결합 부분에서는 약 5% 미만의 결합률이 확인되었다. 이는 그래핀 도메인 간의 격자 상수의 불일치로 인한 것으로 판단할 수 있으며, 이는 성장 시, Cu foil의 결정 상태에 영향을 받을 수 있다. 이를 해결하기 위해서는 개선된 annealing 공정을 통해 Cu foil의 결정성을 향상시킬 필요가 있다. 결과적으로 본 연구를 통해, 높은 결정성을 가지는 단결정 그래핀을 성장하였고, 이를 이용하여 낮은 결합률(2% 미만)을 가지는 고품질의 단일층 그래핀 필름을 제작할 수 있었다. 이는 기존의 CVD 성장법으로 합성된 다결정 그래핀의 단점인 높은 결합률로 인한 그래핀 고유의 물리적 특성 저하를 해결하여, 고성능의 다양한 그래핀 응용 소자에 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

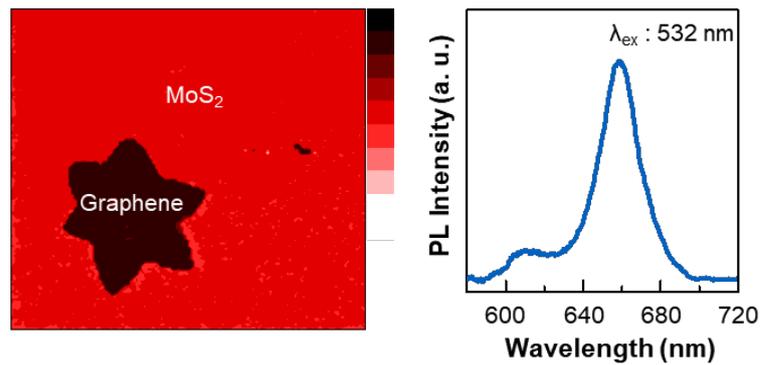
- 단결정 그래핀을 이용한 그래핀/MoS₂ 수평 접합 성장

본 연구에서는 이전 연구 결과로 성장된 단결정 그래핀 도메인을 이용하여, 그래핀/MoS₂ 수평 접합 성장에 대한 연구를 진행하였다. 단결정 그래핀은 도메인 내에는 구조적 결함이 존재하지 않고, 가장자리에 균일한 화학적 결합이 가능한 결합이 존재한다. (<그림 2-12> 라만 맵핑 결과 참조) 이는 단결정 그래핀 도메인에 MoS₂를 성장 시, 그래핀 가장자리의 탄소 원자와 MoS₂의 Mo 혹은 S 원자간의 화학적 결합을 유도할 수 있고,

따라서 그래핀/ MoS₂의 화학적 수평 결합이 가능하다. <그림 2-14>은 성장된 단결정 그래핀/ MoS₂ 수평 접합의 SEM 이미지와 MoS₂ 합성 후, 그래핀에서의 라만 스펙트럼 및 그래핀이 존재하지 않는 기판 위에서의 라만 스펙트럼을 보여준다.



<그림 2-14> 단결정 그래핀/ MoS₂ 수평 접합의 SEM 이미지 및 라만 스펙트럼 분석 결과

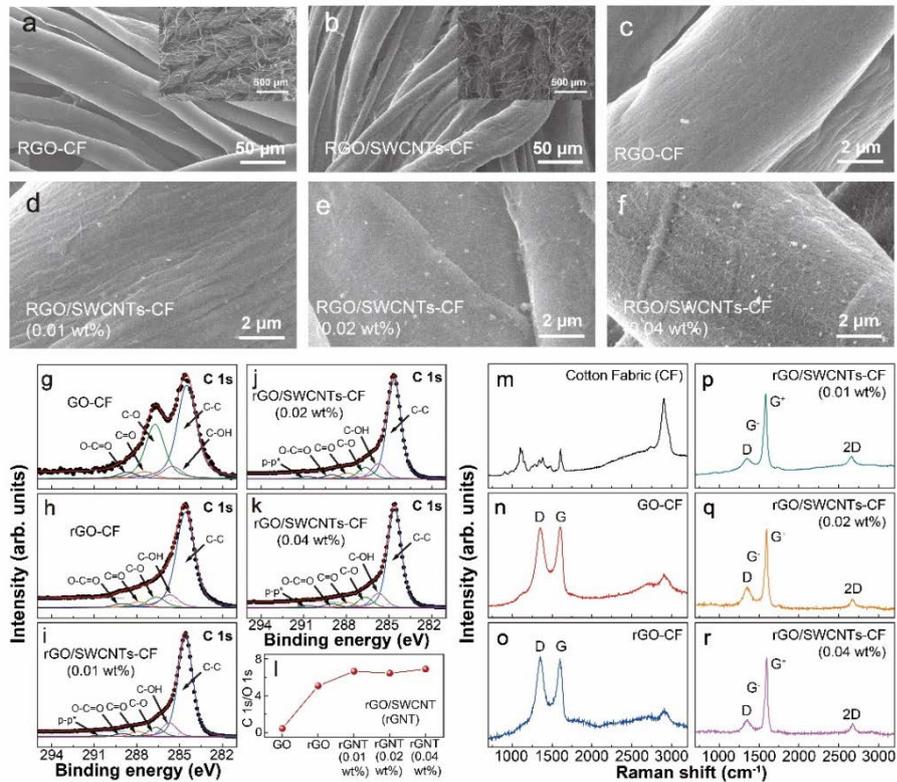


<그림 2-15> 단결정 그래핀/ MoS₂ 수평 접합에서 photoluminescence 스펙트럼 분석 결과

<그림 2-14>에서 보듯이, MoS₂ 성장 후, 그래핀 도메인 위에서는 MoS₂ 관련된 라만 peak (E_{2g} and A_{1g} at 380-410 cm⁻¹)가 나타나지 않고, 그래핀을 제외한 기판에서 MoS₂ 관련 peak이 나타나는 것을 볼 수 있다. 이 때, MoS₂의 두께는 E_{2g}와 A_{1g} peak의 차이로 확인할 수 있는데, 본 실험에서 성장된 MoS₂는 그 차이가 19.7 cm⁻¹로 단일층의 MoS₂가 성장되었음을 알 수 있다. 이 결과로, 단결정 그래핀과 단일층의 MoS₂가 수평 결합되어 성장되었음을 알 수 있다. <그림 2-15>는 성장된 단결정 그래핀/ MoS₂ 수평 접합에서 photoluminescence 스펙트럼 분석 결과를 보여준다. 532nm 파장을 가지는 레이저를 조사하였을 때, 중심 파장 660nm에서 방출이 일어나는 것을 확인할 수 있고, photoluminescence 스펙트럼 맵핑 결과, 그래핀 도메인을 제외한 부분에서 방출이 일어나는 것을 확인하였다. 이러한 결과는 그래핀/ MoS₂ 수평 접합을 이용한 광 소자로서의 응용가능성을 보여준다. 또한, 단결정 그래핀의 어레이를 형성하면, 그래핀/ MoS₂ 수평 접합 어레이 소자를 제작할 수 있어, 이를 활용한 반도체 공정과의 연계를 통해, 우수한 전기적 성능을 가지는 이차원 소재 기반의 전자소자 및 광 소자 등에 활용할 수 있으며, 특히 자율주행 자동차 및 스마트 단말기에 활용되는 광대역(자외선, 가시광, 적외선) 이미지센서 어레이 제조에 직접 활용될 수 있을 것이라 기대된다.

2. 그래핀 복합소재 기반의 유연 압력 및 스트레인 복합 센서

- rGO/SWCNTs Fabric 기반 유연 스트레인-압력 복합센서 제작

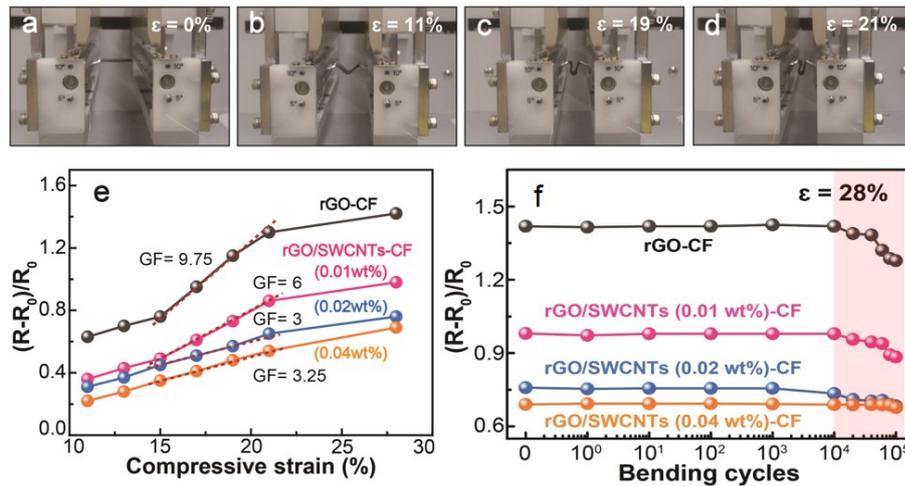


<그림 2-16> 제작된 환원된 산화그래핀 (rGO)/단일장벽 탄소나노튜브 (SWCNTs) 복합소재 기반 섬유의 SEM, XPS, Raman 분석

<그림 2-16> 에 (a)-(f)는 환원된 산화 그래핀 (rGO) 및 환원된 산화 그래핀(rGO)/단일벽 탄소나노튜브 (SWCNTs) 복합소재 기반의 섬유 표면의 SEM을 이용하여 측정된 이미지이다. 측정된 이미지를 통해서 섬유에 환원된 산화 그래핀(rGO)이 매끈하고 균일하게 코팅 되었음을 확인할 수 있었고, 환원된 산화 그래핀(rGO)에 코팅된 섬유와 결합하고 있는 단일벽 탄소나노튜브 (SWCNTs)는 <그림 2-16> (d)-(f)에서 나타난 것처럼 가는 실모양의 탄소나노튜브가 농도가 증가함에 따라서 복잡한 그물형태의 네트워크 구조를 형성하는 것을 확인할 수 있다. 다음으로 <그림 2-16> 에 (g)-(l)은 환원된 산화 그래핀 (rGO) 및 환원된 산화 그래핀(rGO)/단일벽 탄소나노튜브 (SWCNTs)

복합소재 기반의 섬유의 화학적 구조를 확인하기 위해 X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)를 이용하여 탄소 (C) 1s의 코어 레벨을 측정된 데이터이다. <그림 2-16> 의 산화 그래핀 (GO)이 코팅된 면섬유의 경우, 결합 에너지 (Binding energy) 284.6 eV와 286.7 eV에서 두 개의 분명한 정점 (peak)이 나타난다. 이것은 각각 탄소-탄소 (C-C) 결합과 탄소-산소 (C-O)의 단일결합을 나타낸다. 추가적으로 결합에너지 285.5 eV, 287.5 eV, 288.7 eV 에서도 작은 피크점들이 관측되는데 이는 산소가 포함된 기능기로서 각각 탄소-수산화기 (C-OH), 탄소=산소 이중결합 (C=O), 산소-탄소=산소 (O-C=O)를 나타낸다. 다음으로 <그림 2-16> (h)에 나타난 화학적인 환원과정을 거친 환원된 산화그래핀 (rGO) 기반 섬유의 경우, 산소의 기능기와 관련된 탄소-산소의 단일 결합 (C-O)의 피크 점의 세기가 눈에 띄게 감소하게 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 산화 그래핀 (GO)가 환원된 산화그래핀 (rGO)으로 잘 환원되었음을 확인할 수 있는 결과라고 할 수 있다. 마지막으로 단일 장벽 탄소나노튜브가 농도 별로 코팅된 환원된 산화 그래핀 (rGO) 기반 섬유의 경우, 단일 환원된 산화 그래핀과 비교했을 때, 탄소-탄소 (C-C)의 단일결합과 관련된 피크의 반치폭 (Full-width at half maximum)과 산소가 포함된 기능기들 (oxygen-containing functional groups)이 약간 줄어들었다. 이는 <그림 2-16> (l)에 나타난 탄소 (C 1s) / 산소 (O 1s)의 원자 비율 변화를 통해서 확인할 수 있다. <그림 2-16> (m)-(r)은 면섬유 (Cotton fabric), 환원된 산화 그래핀이 코팅된 면섬유 (rGO coated cotton fabric), 환원그래핀/단일 장벽 탄소나노튜브(SWCNTs농도: 0.01, 0.02, 0.04 wt%) 복합소재 기반 면섬유에 대한 라만 분석 데이터이다. 면섬유 표면에 산화 그래핀 (GO)이 코팅 되면 <그림 2-16> (n)에서 보는 것과 같이 1347 cm^{-1} 와 1598 cm^{-1} 에서 산화 그래핀 (GO)에서 나타나는 D-밴드와 G-밴드가 각각 나타난다. 화학적인 환원에 의해서 산화 그래핀 (GO)이 환원된 산화 그래핀 (rGO)으로 변화하게 되면, <그림 2-16>의 (o)에서 나타난 것처럼 단일 산화 그래핀 (GO)이 코팅된 섬유와 비교하여

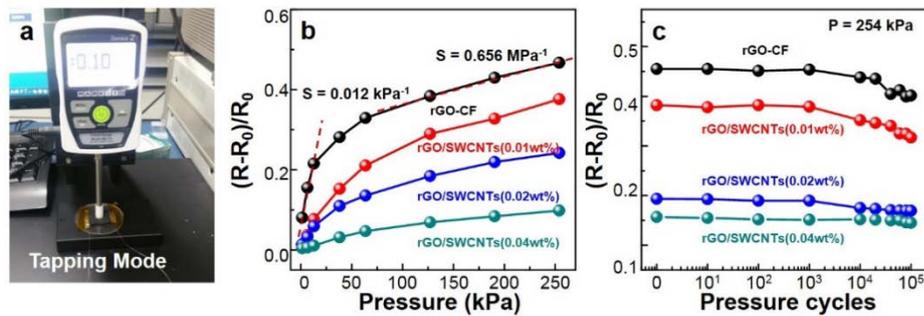
D/G의 값이 증가하는 반면, D-밴드와 G-밴드의 반치폭이 감소한다. 마지막으로 농도가 조절된 단일 장벽 탄소 나노튜브 (SWCNTs)가 환원된 산화 그래핀 (rGO)기반 섬유에 결합한 경우, <그림 2-16> 의 (p)-(r)에서 보는 것과 같이 D-밴드의 세기가 눈에 띄게 감소하였고, 단일 장벽 탄소나노튜브 (SWCNTs)에서 각각 튜브의 축과 원주의 방향을 나타내는 G⁻와 G⁺-밴드가 새롭게 나타난다. 이러한 결과는 환원된 산화 그래핀(rGO) 섬유에 단일 장벽 탄소나노튜브가 결합(SWCNTs)된 후에도 어떠한 구조적인 변형 없이 잘 형성되어 있다는 것을 나타낸다.



<그림 2-17> 제작된 환원된 산화그래핀 (rGO)/단일장벽 탄소나노튜브 (SWCNTs) 복합소재 기반의 섬유형 스트레인-압력센서에 대한 밴딩 스트레스 및 내구성 측정

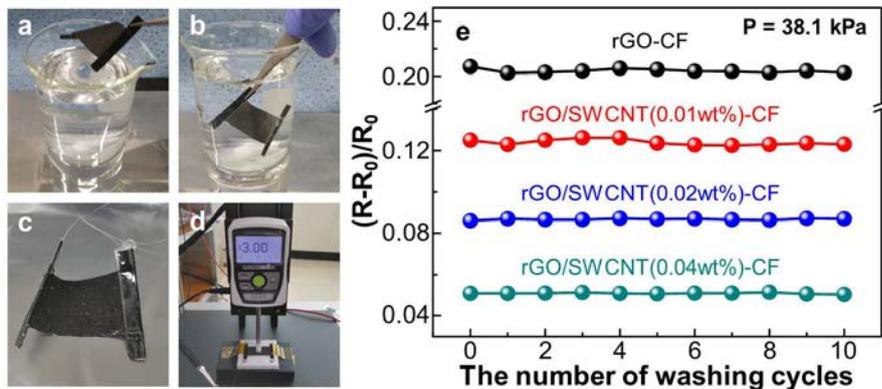
<그림 2-17>는 단일 환원된 산화그래핀 (rGO) 및 환원된 산화그래핀 (rGO)/단일장벽 탄소나노튜브 (SWCNTs) 복합소재 기반의 섬유형 스트레인-압력센서에 대한 밴딩 스트레인 변화에 대한 측정결과를 나타낸다. <그림 2-17>의 (a)-(d)에서 보는 것과 같이 밴딩 장비를 이용하여 11 ~ 28%의 밴딩 스트레인에 대한 각각의 센서에 대한 저항 변화를 확인한 결과,

15~21%의 밴딩 스트레인에서 단일 환원된 산화그래핀 (rGO) 섬유탄성 스트레인-압력센서의 게이지율(Gauge factor: GF)이 9.75로 가장 높게 나타났다. 반면에, 환원된 산화 그래핀 (rGO)에 단일장벽 탄소나노튜브 (SWCNTs)의 농도를 0.01에서 0.04 wt%로 점차 증가할수록 환원된 산화 그래핀 (rGO) 섬유탄성 스트레인-압력센서에 비해 높은 선형성 (linearity)을 나타내었다. (<그림 2-17> (e)참조) <그림 2-17>에 (f)는 마지막으로 28%의 밴딩 스트레인 하에서 단일 환원된 산화그래핀 (rGO) 및 환원된 산화그래핀 (rGO)/단일장벽 탄소나노튜브 (SWCNTs) (농도: 0.01, 0.02, 0.04 wt%) 복합소재 기반 섬유탄성 스트레인-압력센서에 대한 내구성을 확인하기 위해 1에서 100,000번 밴딩을 반복 수행하여 저항 변화를 측정하였다. 그 결과, 환원된 산화그래핀 (rGO)/단일장벽 탄소나노튜브 (SWCNTs) (농도: 0.04 wt%) 섬유가 100,000번 밴딩 후에도 우수한 내구성을 보였다. 이는 단일장벽 탄소나노튜브의 불규칙한 네트워크 구조가 밴딩 스트레인 반복 시 단일 환원 그래핀 (rGO) 섬유에서 발생하는 갈라짐이나 손상을 보상해 주기 때문이다.



<그림 2-18> 제작된 환원된 산화그래핀 (rGO)/단일장벽 탄소나노튜브 (SWCNTs) 복합소재 기반의 섬유탄성 스트레인-압력센서에 대한 인가압력에 따른 저항변화 및 내구성 측정

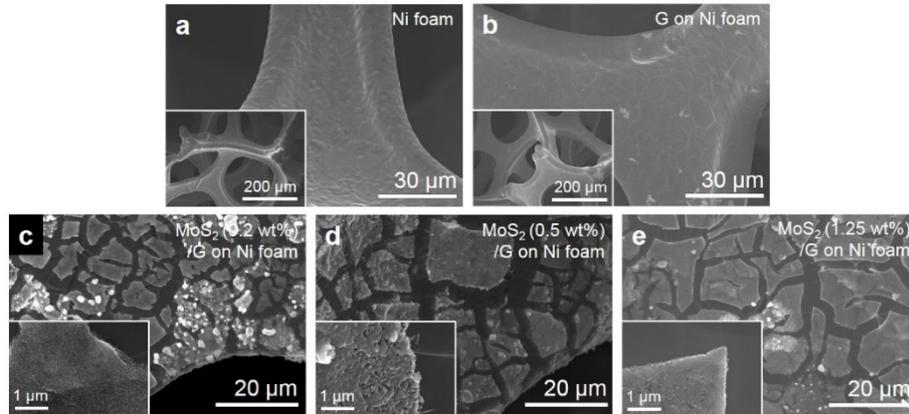
<그림 2-18> 은 환원된 산화그래핀 (rGO)/단일장벽 탄소나노튜브 (SWCNTs) 복합소재 기반의 섬유타입 스트레인-압력센서에 대한 압력 스트레인 변화에 대한 저항 변화 측정결과를 나타낸다. <그림 2-18>의 (a)에 나타난 압력측정장비 (Tapping machine)를 이용하여 1.27에서 254 kPa까지 인가압력 변화에 따라 각각의 센서에 대한 저항변화 특성을 확인한 결과, 1.27 ~ 12.7 kPa의 압력 구간에서 단일 환원된 산화 그래핀(rGO) 섬유타입 스트레인-압력센서의 민감도 (Sensitivity)가 0.012 kPa^{-1} 로 가장 높게 나타난 반면에, 환원된 산화 그래핀 (rGO)에 단일장벽 탄소나노튜브 (SWCNTs)의 농도를 증가할수록 섬유타입 스트레인-압력센서의 선형성 (linearity)이 향상되는 것을 확인하였다. (<그림 2-18> (b) 참조) <그림 2-18> 의 (c) 254 kPa의 높은 압력 하에서 단일 환원된 산화 그래핀(rGO), 환원된 산화그래핀 (rGO)/단일장벽 탄소나노튜브 (SWCNTs) (농도 : 0.01, 0.02, 0.04 wt%) 복합소재 기반 섬유타입 스트레인-압력센서에 대한 내구성을 확인하기 위해 0에서 254 kPa로 1에서 100,000번을 반복 수행하여 저항 변화를 측정하였다. 그 결과, 환원된 산화그래핀 (rGO)/단일장벽 탄소나노튜브 (SWCNTs) (농도: 0.04 wt%) 섬유타입 센서가 100,000번 밴딩 후에도 우수한 내구성을 보였다. 이는 앞의 밴딩 스트레스트 측정과 마찬가지로 단일장벽 탄소나노튜브(SWCNTs)의 불규칙한 네트워크 구조가 밴딩 스트레인 반복 시 환원된 산화그래핀 (rGO) 섬유에서 발생하는 갈라짐이나 손상을 보상해 주기 때문이다.



<그림 2-19> 제작된 환원된 산화그래핀 (rGO)/단일장벽 탄소나노튜브 (SWCNTs) 복합소재 기반의 섬유타입 스트레인-압력센서의 세탁 횟수에 따른 성능평가

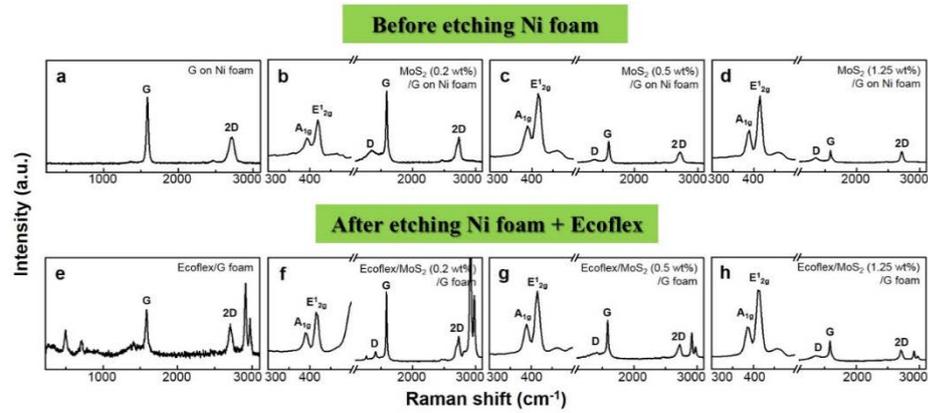
<그림 2-19>는 환원된 산화그래핀 (rGO)/단일장벽 탄소나노튜브 (SWCNTs) 복합소재 기반의 섬유타입 스트레인-압력센서를 마그네틱바를 사용하여 회전하고 있는 정제된 물 (Deionized (DI) Water)에 10분 동안 담겨서 세탁을 한 후에 세탁 횟수에 따라 압력센서의 저항변화를 측정된 결과를 나타낸다. <그림 2-19>의 (e)에서 보는 것과 같이 4개의 센서 모두 저항 변화율이 일정한 수분에 대한 강한 내구성을 보여주었고 특히 환원된 산화그래핀 (rGO)/단일장벽 탄소나노튜브 (SWCNTs) (농도: 0.04 wt%) 섬유타입 센서의 경우 가장 안정된 저항변화 특성을 보여주었다. 이는 단일 환원된 산화그래핀 (rGO) 및 환원된 산화그래핀 (rGO)/단일장벽 탄소나노튜브 (SWCNTs) 복합 소재 모두 우수한 소수성 (hydrophobic)의 특성을 가지고 있고 특히 우수한 소수성 특성을 가지는 단일장벽 탄소나노튜브 (SWCNTs)가 환원된 산화그래핀 (rGO)과 결합하면서 방수효과가 더욱 향상될 수 있다.

- Ecoflex(폴리머)/2차원 소재의 3D Foam 유연 스트레인-압력 복합센서 제작



<그림 2-20> Ni foam, Graphene/Ni foam, Ecoflex/MoS₂/GPN (Graphene porous network)의 3D 구조체에 대한 SEM 분석

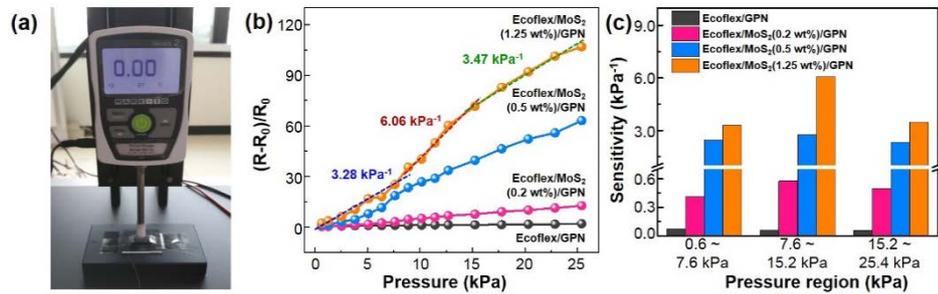
<그림 2-20> 은 니켈폼 (Ni foam), 그래핀/니켈폼 (Graphene/Ni foam), MoS₂ (농도: 0.2, 0.5, 1.25 wt%)/그래핀/니켈폼 (MoS₂/Graphene/Ni foam)의 각각의 3D 구조체에 대한 표면을 Scanning electron microscopy (SEM)을 이용하여 측정한 이미지를 나타낸다. <그림 2-20>의 (b)를 보면 니켈폼 위에 그래핀이 전면적에 균일하게 코팅되어 있음을 확인 할 수 있다. 다음으로 <그림 2-20>의 (c)-(e)는 그래핀/니켈폼 위에 농도가 0.2, 0.5, 1.25 wt%로 각기 다른 MoS₂ 가 성장된 MoS₂ (농도: 0.2, 0.5, 1.25 wt%)/그래핀/니켈폼 (MoS₂/Graphene/Ni foam)에 대한 SEM 이미지를 보여준다. MoS₂ 에 농도와 관계 없이 니켈폼 위에 성장된 그래핀 위에 가뭇에 논바닥 갈라지는 듯한 형태로 (Crack pattern) MoS₂ 가 형성되었고, 농도의 증가에 따라 매우 조밀하게 MoS₂ 클러스터가 형성 되었음을 확인하였다. 이러한 MoS₂의 크랙 패턴은 외부 압력이 인가 되었을 때 MoS₂ 클러스터들 사이의 접촉을 온오프 함으로서 압력에 따른 저항변화를 증가시켜 압력센서의 민감도를 높이는 중요한 역할을 해 주기 때문에 본 연구는 기존에 보고된 니켈폼 기반의 스트레인 및 압력센서들과는 차별화 되며 현재 이러한 MoS₂/Graphene/Ni foam 소재를 최적화 하기 위한 연구들이 계속 진행되고 있다.



<그림 2-21> Graphene/Ni foam, MoS₂/Graphene/Ni foam 에 Ecoflex 를 이용하여 Ni 을 제거하기 전과 후에 대한 라만 분석

<그림 2-21>의 (a)-(d)는 그래핀/니켈폼 (Graphene/Ni foam), MoS₂ (농도: 0.2, 0.5, 1.25 wt%)/그래핀/니켈폼 (MoS₂/Graphene/Ni foam)에 Ecoflex의 폴리머 지지체를 삽입한 후 Ni 을 제거하기 전과 후의 각각의 3D 구조체에 대한 구조적인 변화를 확인하기 위해서 라만 분광 측정(Raman spectroscopy)을 이용하여 분석한 결과를 보여준다. 먼저 니켈을 제거하기 전에 그래핀/니켈폼 (Graphene/Ni foam), MoS₂ (농도: 0.2, 0.5, 1.25 wt%)/그래핀/니켈폼 (MoS₂/Graphene/Ni foam) 모두 그래핀의 G-밴드와 2D-밴드의 픽 세기(Peak intensity)의 비율(I_G/I_{2D})이 2 이상으로 이는 수 층(Multi-layer)의 그래핀이 니켈폼 위에 형성 되었다는 걸 나타낸다. 다음으로 MoS₂와 관련되는 E'_{2g}와 A_{1g}의 차이가 모든 샘플에서 25 이상으로 나타났다. 이는 그래핀 위에 형성된 MoS₂가 다층(Multi-layer)구조로 형성되어 있음을 확인할 수 있다. 다음으로 Ecoflex 라는 폴리머 지지체를 사용하여 그래핀/니켈폼 (Graphene/Ni foam), MoS₂ (농도: 0.2, 0.5, 1.25 wt%)/그래핀/니켈폼 (MoS₂/Graphene/Ni foam)을 덮고 니켈을 제거한 후, 라만 분석을 통해 니켈 제거 전과 비교하여 보았다. 그 결과, 2912, 2974

cm⁻¹부근에서 폴리머에 관련되는 피크 나타나고 그 외에 그래핀과 MoS₂의 피크 변화는 거의 동일하게 나타났다. 이러한 결과는 니켈을 제거한 후에도 제작된 Ecoflex/다공성 그래핀 네트워크(GPN)와 Ecoflex/MoS₂ (농도: 0.2, 0.5, 1.25 wt%)/다공성 그래핀 네트워크(GPN)가 어떠한 구조적인 변형 없이 잘 제작 되어 있다는 걸 나타낸다.



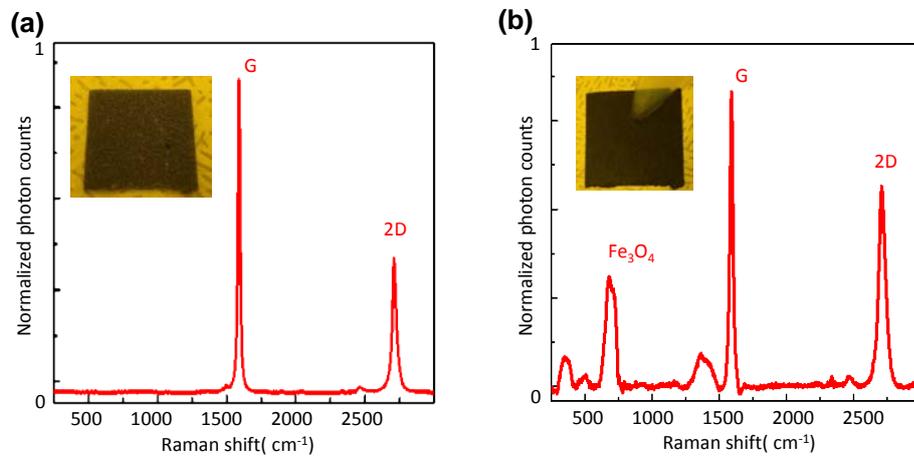
<그림 2-22> 제작된 Ecoflex/MoS₂/GPN(Graphene porous network) 복합소재기반의 유연 스트레인-압력센서의 인가압력 변화에 따른 소자 특성 평가

<그림 2-22>는 Ecoflex/다공성 그래핀 네트워크(GPN)와 Ecoflex/MoS₂ (농도: 0.2, 0.5, 1.25 wt%)/다공성 그래핀 네트워크(GPN) 기반의 3D 구조의 유연 스트레인-압력센서에 대한 외부 인가압력 변화에 대한 저항 변화 측정결과를 나타낸다. <그림 2-22>의 (a)에 나타난 압력측정장비(Tapping machine)를 이용하여 0.6에서 25.4 kPa까지의 인가압력 변화에 따라 각각의 센서에 대한 저항변화 특성을 확인한 결과, 단일 Ecoflex/다공성 그래핀 네트워크(GPN)보다 Ecoflex/MoS₂ (농도: 0.2, 0.5, 1.25 wt%)/다공성 그래핀 네트워크(GPN) 구조가 높은 민감도를 가지는 결과를 보여줬다. 이는 앞서 <그림 2-20>에서 언급한 것과 같이 Piezo resistive 특성이 우수한 MoS₂의 Crack pattern을 통한 구조적 변화들이 다공성 그래핀 네트워크 (GPN)와 접목하여 저항 변화를 극대화 시키는

역할을 하게 된다. 또한 농도가 증가함에 따라 MoS₂ 두께 및 밀도(density)를 높여 줌으로서 성능을 향상시킬 수 있다. 뿐만 아니라 Ecoflex/MoS₂ (농도: 0.5 wt%)/다공성 그래핀 네트워크(GPN) 소자는 높은 민감도와 우수한 선형성 (linearity)을 나타내었고, Ecoflex/MoS₂ (농도: 1.25 wt%)/다공성 그래핀 네트워크(GPN) 소자의 경우, Ecoflex/MoS₂ (농도: 0.5 wt%)/다공성 그래핀 네트워크(GPN) 소자에 비해 선형성은 조금 떨어지지만 7.6에서 15.2 kPa 구간에서 6.06 kPa⁻¹의 매우 높은 민감도 (Sensitivity)를 나타냈다. 이는 기존에 보고된 니켈폼 기반의 압력센서에 비해서 우수한 결과라고 할 수 있다.

3. 그래핀 메타물질 전자기파 차폐

- 그래핀 메타구조의 전자기파 차폐 기술

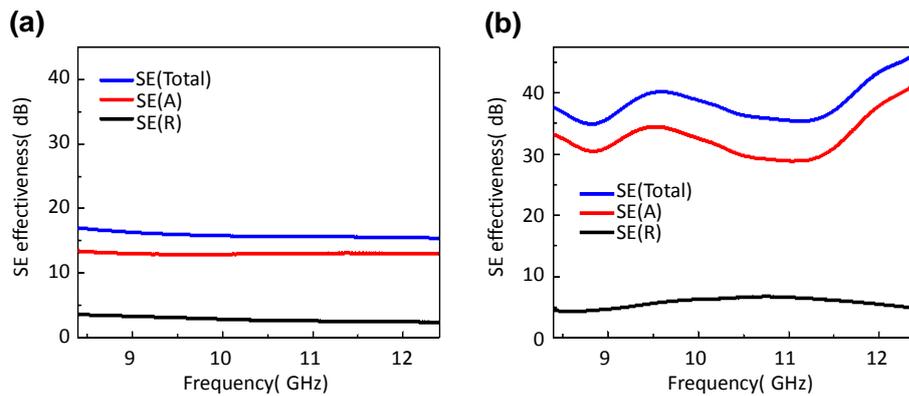


<그림 2-23> 제작된 샘플의 라만 스펙트럼 분석 결과, (a)Graphene/Ni-meta-foam 구조, (b) Fe₃O₄/Graphene/Ni-meta-foam 구조

본 연구에서는 Graphen/Ni, Fe₃O₄/Graphene/Ni 구조를 이용하여 3차원 랜덤 구조를 제작하였다. Ni층은 플렉서블 특성을 갖기 위해서

제거되었으며 PDMS를 통하여 지지층을 형성하였다. 제작된 그래핀 및 코팅된 Fe_3O_4 의 특성을 분석하기 위하여 PDMS를 형성하기 전에 532nm 레이저 광원을 이용한 라만 스펙트럼 분석을 진행하였다. <그림 2-23>은 스펙트럼 분석 결과를 나타낸다. G peak 와 2D peak 세기 비교를 통해 복수층의 그래핀이 성장된 것을 확인 할 수 있고 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Graphene}/\text{Ni}$ 구조에서 Fe_3O_4 Peak(670 cm^{-1}) 또한 확인 할 수 있다.

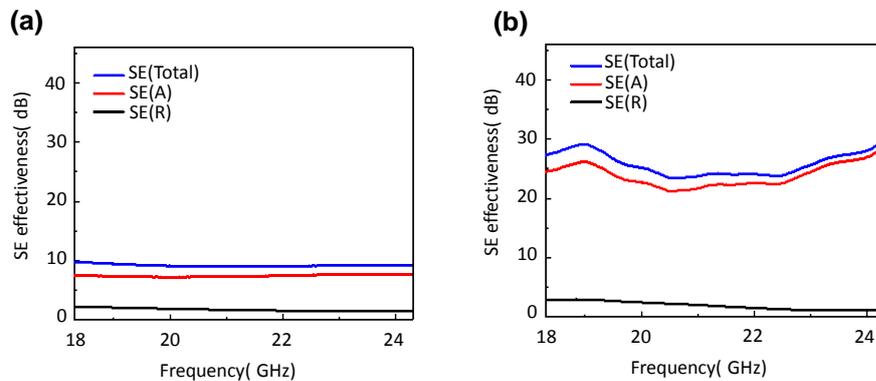
고주파 대역인 X-band (8~12 GHz) 특성과 5G 대역을 포함하는 K-band (18~27GHz) 부분의 전자기 차폐 특성을 분석하기 위하여 Network analyzer 와 S-parameter 측정용 해당 band 의 waveguide 를 이용하여 2단자 S-parameter 가 측정 되었다.



<그림 2-24> 제작된 샘플의 X-band 대역의 Shielding Effect 측정결과, (a) Graphene/PDMS-meta-foam 구조, (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Graphene}/\text{PDMS}$ -meta-foam 구조

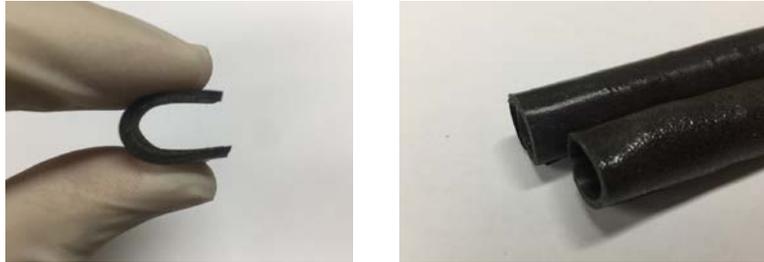
<그림 2-24>는 S-Parameter 측정을 통한 전자기 차폐 특성 (Shielding effectiveness; SE) 계산 결과 이다. SE total = Absorption loss (A) + Reflection loss (R) 의 관계를 가진다. 3차원 그래핀 메타 구조의 전자기 차폐 특성은 <그림 2-24(a)>에서 나타내었다. X-band 대역에서 3차원 Graphene/PDMS 구조는 ~16 dB의 전자기 차폐 특성을 나타낸다. 각각의

흡수와 반사 특성은 붉은색 및 푸른색 라인으로 표시되었으며 전자기 에너지가 반사보다 주로 흡수 되는 것을 알 수 있다. 이것은 3차원 랜덤 구조에 기인한 그래핀의 멀티 스캐터링 흡수로 고찰되며 광대역의 흡수 특성을 갖는다. 또한 3wt%-Fe₃O₄/Graphene/PDMS 구조의 전자기 차폐 특성이 측정 되었다<그림 2-24(b)>. ~40 dB의 전자기 차폐 특성을 나타내며 높은 흡수율을 가지는 것을 그래프를 통하여 확인 할 수 있다. 이러한 결과는 X-band 대역에서의 우수한 전자기 차폐 특성으로 다양한 차폐소재로 응용이 가능한 수치이며 구조 밀도의 증가와 박막 복소층의 도입으로 더욱 증가 될 수 있을 것으로 기대한다.



<그림 2-25> 제작된 샘플의 K-band 대역의 Shielding Effect 측정결과, (a)Graphene/PDMS-meta-foam 구조, (b)Fe₃O₄/Graphene/PDMS-meta-foam 구조

<그림 2-25>는 K-band 고주파 부분 대역에서의 Graphene/PDMS-meta-foam, Fe₃O₄/Graphene/PDMS-meta-foam 구조 Shield effect 측정 결과이다. X-band 와 같은 방법으로 측정 되었으며, X-band 뿐만 아니라 K-band 에서도 ~ 30dB의 우수한 전자기 차폐 특성을 측정 결과를 통해 확인 할 수 있다. 3차원 랜덤 구조의 멀티 스캐터링 효과로 인한 그래핀 기반의 meta-foam 구조는 광대역 흡수 특성을 가진다. 유전율은 Graphene-foam의 밀도, 자화율은 Fe₃O₄ 밀도를 통해 상대적으로 제어 될 수 있으므로 특정파장대의 인위적 유효 굴절율을 제어할 수 있는 메타 구조체가 된다.



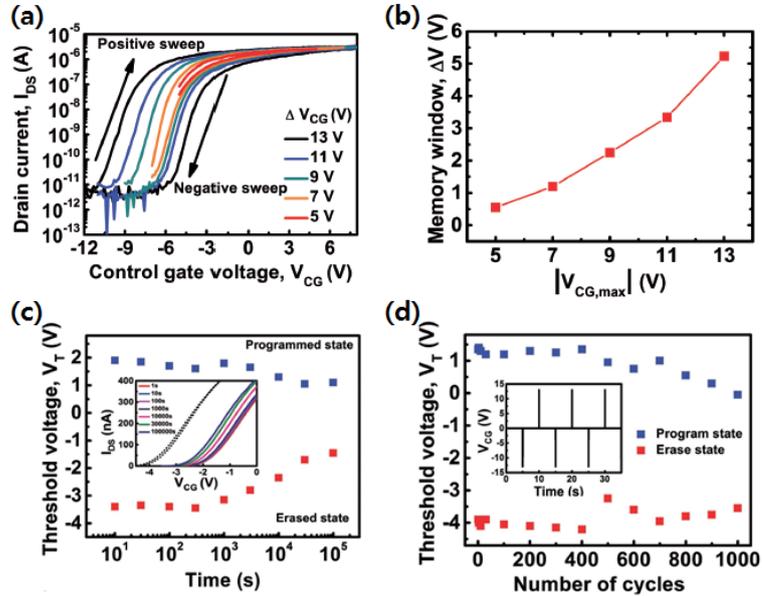
<그림 2-26> 유연한 Graphene-meta-foam EMI sheet가 적용된 전자파 흡수 케이블 외부 피복 전자파 흡수 케이블 외부 피복

<그림 2-26>에서 Graphene-meta-foam 구조의 유연성을 보여 준다. 또한, 이러한 구조를 이용하여 적용된 전자파 흡수 케이블 피복 응용 예시를 나타낸다.

본 연구 결과를 바탕으로 3차원 메타 구조체를 갖는 그래핀 기반의 전자파 차폐 소재 제작 기술이 제안 되었다. 고주파 대역의 광대역 특성을 갖는 우수한 전자기 차폐 특성을 확인 했을 뿐만 아니라 유연한 지지체의 도입으로 Graphene-meta-foam 기반의 차폐소재/소자로의 다양한 응용이 기대된다.

4. 그래핀 미세구조에 따른 전기적 특성 제어

- 2차원 물질과 고분자 절연막을 이용한 메모리 소자



<그림 2-27> (a) 컨트롤 게이트 스위프에 따른 메모리소자의 트랜스퍼 특성
 (b) (a)로부터 추출된 메모리 윈도우 (c) 메모리 소자의 리텐션 타임
 특성과 (d) 인듀어런스 특성 [2-1]

본 그룹은 최근 개발된 iCVD를 이용해 증착된 pV3D3 고분자 박막을 터널링 절연체로 이용하였다. pV3D3 중합체 박막은 기존 산화물 절연막의 단점을 극복할 수 있으며, 우수한 막질을 가짐과 동시에 2차원 소재위에 균일하게 잘 증착되는 특성이 있다. 또한 낮은 유전율 특성으로 전하저장 메모리의 터널링 절연체로 이용되었을 때 가해지는 전계를 줄여 내구성을 높여 준다.

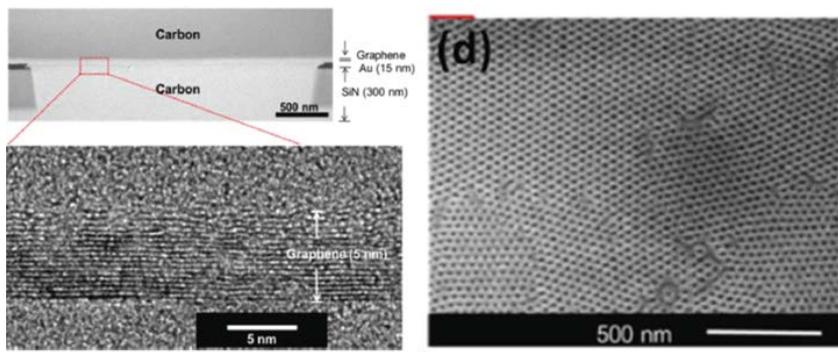
<그림 2-27>에서는 본 그룹이 제안하는 pV3D3/Au NPs/ Al_2O_3 게이트 적층 구조를 가지는 전하저장 메모리의 전기적인 특성을 보여준다. 낮은 유전율을 가지는 pV3D3 터널링 절연체로 인한 높은 게이트 커플링($C_{blocking}/C_{blocking} + C_{tunneling}$)비율 덕분에 산화물 절연체 기반의 전하저장 메모리와 비교했을 때 낮은 동작전압을 가진다. 컨트롤 게이트에 인가하는 전압을 조정하면, 포텐셜 우물에 존재하는 전하의 양을 파울러-노드하임(Fowler-Nordheim)

터널링에 의해 프로그램/이레이즈 동작을 시킬 수 있다.

본 그룹에서 구현한 메모리 소자의 기본적인 신뢰성 테스트 결과는 <그림 2-27 (c), (d)>와 같다. 제안한 소자는 리텐션 특성 결과에서 10^5 초 이후에 약 15%의 전하를 보유하고 보외법으로 10년동안 정보를 유지할 수 있는 것을 확인하였다. 게다가, 컨트롤 게이트 전압으로 13 V 크기와 10 ms의 시간을 가지는 펄스를 인가하여 인듀어런스 테스트를 10^3 회 동안 반복한 결과, 프로그램/이레이즈가 큰 열화현상 없이 잘 작동한다는 것을 알 수 있었다.

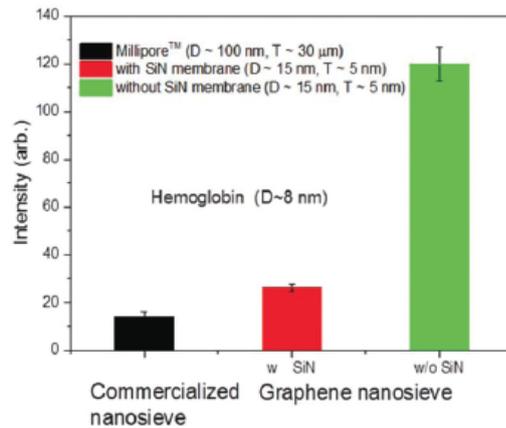
- 블록공중합체 패터닝을 이용한 그래핀 산화물 기반의 나노시브 구현

스핀-캐스트 방식을 통해 넓은 영역에 걸쳐 주름이 없고 균일한 특성을 보이는 약 5 nm 두께의 그래핀 산화물 박막을 제작하고, 블록공중합체 물질인 PS-b-PMMA를 이용하여 나노미터 크기의 패터닝을 수행한다. 본 과정을 통해 형성된 기공의 평균 지름은 약 15 nm이며, 기공과 기공간의 중심 거리는 약 43 nm이다. <그림 2-28>



<그림 2-28> 제작된 그래핀 산화물 기반의 나노시브의 단면도 TEM 사진 (왼쪽)과 윗면에서 바라본 그래핀 산화물 박막에 형성된 나노 기공 SEM 사진 (오른쪽) [2-2]

제작된 그래핀 산화물 기반 나노시브의 우수성을 확인하기 위하여 지름의 크기가 약 15 nm 정도인 이뮤노글로빈과 지름의 크기가 8 nm 정도인 헤모글로빈의 선택적 투과 실험을 진행 하였다. 서두에서 언급한 방식으로 나노시브 소자를 형성하고 크기가 다른 이뮤노글로빈과 헤모글로빈을 분류해 보았다. 상용화된 나노시브 (Millipore™, 기공 크기 ~ 100 nm, 두께 ~ 30 μm)와 비교한 결과는 <그림 2-29> 그래프와 같다. 더 작은 기공이 형성된 그래핀 산화막 나노시브가 상용화된 나노시브에 비해 우수한 선택적 투과 능력을 보이고 있으며, SiN 지지막이 없는 경우는 나머지 두 경우와 비교해 탁월한 성능을 보였다.

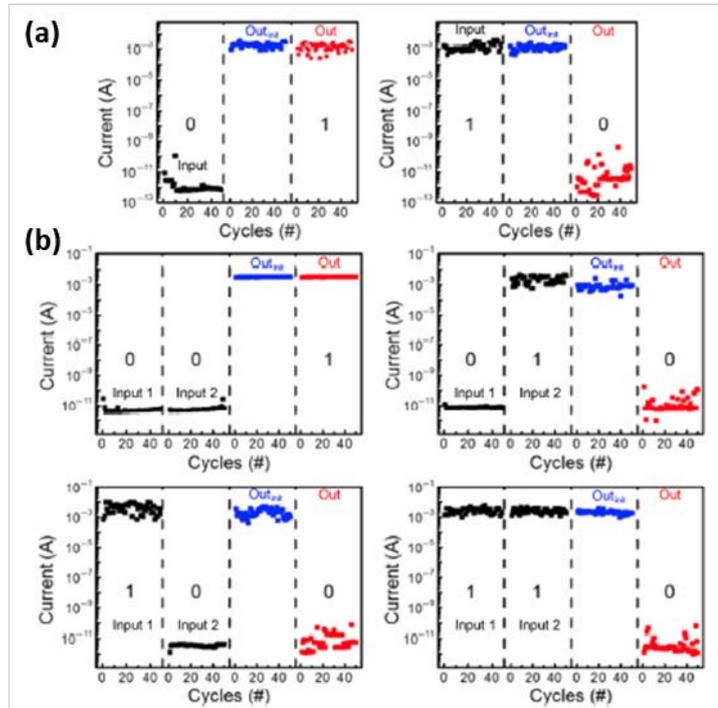


<그림 2-29> 상용화된 나노시브와의 헤모글로빈 투과도를 비교한 그래프 [2-2]

- 유연기관에 제작된 고분자 멤리스터 어레이 및 비휘발성 로직-인-메모리 회로 구현

용액 공정이 아닌 iCVD 공정으로 플렉서블 멤리스터를 개발하기 위하여 플라스틱 기관위에 pV3D3 기반 멤리스터 어레이를 제작하였다. 제작된 pV3D3 기반 멤리스터 소자는 pV3D3 박막내에 상부 전극의 Cu 필라멘트 형성으로 단방향의 저항변화 특성을 보이며, 전원 인가 없이 10⁵초 이상 동안 저 저항(LRS)와 고 저항(HRS)의 값들을 잘 유지하는 우수한 비휘발성

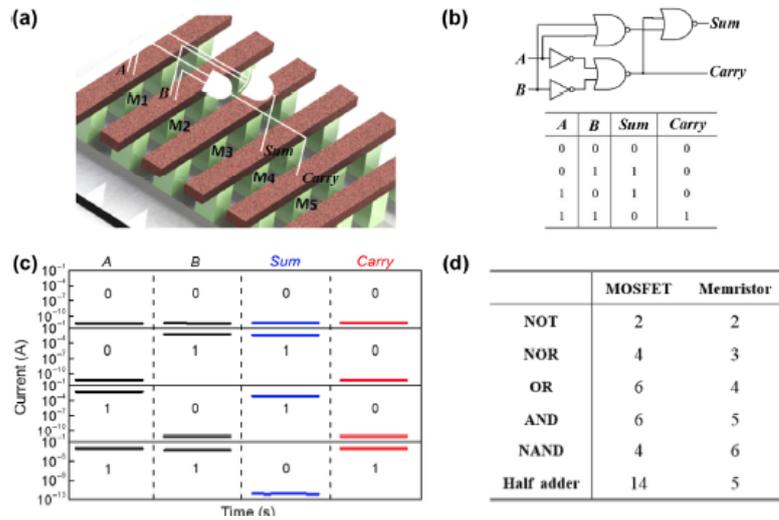
특성을 보인다. 이렇게 형성된 pV3D3 기반의 멤리스터를 <그림 2-11>과 같이 2 개 이상 조합하면 논리 게이트중 NOT 과 NOR 의 구현이 가능하다. 논리 게이트를 동작시키기 위해서 5 ms 펄스 너비의 2 V 의 펄스 전압을 인가하였다. 상황에 맞는 논리가 동작하도록 개별 소자들을 초기화 하고, 논리 회로를 구동 시켰을 때의 결과는 <그림 2-30> 과 같다. 0 (혹은 1)이 입력값으로 입력되었을 때, 결과값이 1 (혹은 0) 으로 동작이 되는 NOT 게이트가 50 주기 이상을 동작시켰을 때에도 논리값이 일정하게 유지되는 것을 확인 할 수 있으며, NOR 게이트 역시 마찬가지로 안정적으로 잘 구동이 됨을 확인 할 수 있다.



<그림 2-30> (a) MAGIC-NOT 게이트 동작, (b) MAGIC-NOR 게이트 동작 [2-3]

잘 알려진 불린함수를 이용하여 NOT과 NOR 를 적절히 조합하면 OR, AND, NAND 게이트들도 역시 구현이 가능하다. 본 연구에서는 로직-인-메모리 회

로를 이용하여 반가산기 또한 구현을 하였으며, 모식도와 결과값은 <그림 2-31>과 같다. 멤리스터를 이용하여 반가산기를 구현을 하게 되면 MOSFET 소자를 이용하여 구현한 반가산기에 비해 소모되는 소자의 수가 획기적으로 줄어드는 이점을 <그림 2-31 (d)> 에서 확인 할 수 있다.



<그림 2-31> (a) pV3D3 로 멤리스터로 구현된 반가산기 모식도, (b) 반가산기의 등가회로 및 진리표, (c) 5 개의 멤리스터로 구현된 반가산기의 실험결과, (d) 논리게이트와 반가산기에 쓰인 MOSFET 과 멤리스터의 소자 개수 비교표 [2-3]

제4절 연구 산출물

○ 논문(SCI 논문게재 5편(상위 20% 4편, 예정 1편), Non-SCI 1편, 국외학회 초청발표 3 편, 국내학회 발표 4편)

순번	논문제목	발표자	게재지/ 학회명	연도, 권, 호	발행기관 (국명)	구분
1	Gas molecule sensing of van der Waals tunnel field effect transistors	Hong Kyw Choi, Jaesung Park, Nojoon Myoung, Ho-Jong Kim, Jin Sik Choi, Young Kyu Choi, Chi-Young Hwang, Jin Tae Kim, Serin Park, Yoonsik Yi, Soo Kyung Chang, Hee Chul Park, Chanyong Hwang, Choon-Gi Choi and Young-Jun Yu	Nanoscale	2017.11 .28	Royal Society of Chemistry (영국)	SCI
2	Zero-static-power nonvolatile logic-in-memory circuits for flexible electronics	Byung Chul Jang, Sang Yoon Yang, Hyejeong Seong, Sung Kyu Kim, Junhwan Choi, Sung Gap Im, Sung-Yool Choi	Nano Research	2017.04 .12	Tsinghua University Press (중국)	SCI
3	Selective Protein Transport through Ultra-thin Suspended Reduced Graphene Oxide Nanopores	Dae-Sik Lee, Seokhan Park, Yong Duk Han, Jae Eun Lee, Hu Young Jeong, Hyun Chul Yoon, Moon Yeon Jung, Sang Ouk Kim*, Sung-Yool Choi	Nanoscale	2017.06 .13	Royal Society of Chemistry (영국)	SCI
4	Low-Power Nonvolatile Charge Storage Memory based on MoS ₂ and an Ultrathin Polymer Tunneling Dielectric	Myung Hun Woo, Byung Chul Jang, Junhwan Choi, Khang June Lee, Gwang Hyuk Shin, Hyejeong Seong, Sung Gap Im, Sung-Yool Choi	Advanced Functional Materials	2017.10 .06	WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim (독일)	SCI

5	Two-dimensional sheet resistance model for polycrystalline graphene with overlapped grain boundaries	Sung Yoon Min, Changsoon Cho, Gi Woong Shim, Ick-Joon Park, Dae Yool Jung, Youngjun Woo, Jung-Yong Lee, Sung-Yool Choi	FlatChem	2017.09 .01	ELSEVIER (네덜란드)	Non SCI
6	High durability and water proofing rGO/SWXNTs fabric-based multifunctional sensors for human-motion detection	Seong Jun Kim, Wooseok Song, Yoonsik Yi, Bok Ki Min, Shuvra Mondal, Ki-Seok An, Choon-Gi Choi	ACS Applied Materials & Interfaces	2017.12 .30 게재예 정	American Chemical Society (미국)	SCI
7	Properties-Controllable Graphene Synthesis and Applications in Electronics and Photonics]	Choon-Gi Choi	Nanotech-2017	2017.04 .04	두바이	초청발 표
8	Toward a Graphene Photonic Integrated Circuits	Choon-Gi Choi	2017 EMN Optoelectronics Meeting	2017.04 .19	캐나다	초청발 표
9	High Performance Flexible and Wearable Graphene Composite Sensors”	Choon-Gi Choi	Nanocon2017	2017.10 .19	체코	초청발 표
10	Potential performance enhancement of electrochromic device based on reduced graphene oxide/WO3 nanosheets composite materials	Van-Tam Nguyen, Choon-Gi Choi	한국청정기술학회 2017년 춘계 학술대회	2017.03 .29	한국	학회발 표 (포스 터)
11	Controllable Doping of Molybdenum Disulfide Nanosheets Utilizing Metalloporphyrin as a Seeding Promoter	Seong Jun Kim, Choon-Gi Choi	한국청정기술학회 2017년 춘계 학술대회	2017.03 .29	한국	학회발 표 (구두)

12	Microwave Absorption based on Multilayered Graphene-Polymer Composite Film for Electromagnetic Interference Shielding	Van-Tam Nguyen, Yoonsik Yi, Bok Ki Min, Choon-Gi Choi	한국청정기술학회 2017년 추계 학술대회	2017.09 .20	한국	학회발표 (포스터)
13	MoS ₂ coordinated 3d porous graphene network-based hybrid structure for enhanced performance of pressure sensor	Shuvra Mondal, Seong Jun Kim, Choon-Gi Choi	한국청정기술학회 2017년 추계 학술대회	2017.09 .20	한국	학회발표 (포스터)

○ 지적재산권 (미국특허 등록 2건, 미국특허 출원 3건(예정), 국내특허 출원 3건,)

구분	제 목	발명자	국 명	출원/등록번호	출원/등록일	비고
특허	METHOD OF GROWING HIGH-QUALITY SINGLE LAYER GRAPHENE BY USING Cu/Ni MULTI-LAYER METALIC CATALYST, AND GRAPHENE DEVICE USING THE SAME	최진식, 최춘기, 김기출, 최홍규, 김진수, 유영준	미국	US9586826	2017-03-07	등록
특허	PHOTO DETECTOR	김진태, 최춘기, 유영준, 정광효, 최진식, 최홍규	미국	US9614110	2017-04-04	등록
특허	스트레인-압력 복합센서	김성준, 최춘기	한국/ 미국	10-2017-0154276	2017.11.17	출원
특허	수평접합어레이 소자 제작 방법	민복기, 최춘기	한국/ 미국	10-2017-0158902	2017-11-24	출원
특허	2차원 전위금속 칼코겐 화합물 제조 기술	김성준, 최춘기	한국/ 미국	10-2017-0158908	2017-11-24	출원

제 3 장 결론 및 건의사항

제1절 결 론

2012년부터 정부출연금 사업으로 편성되어, ETRI의 그래핀 연구를 주도해 왔으며, 2016년에는 대과제인 “ICT 소재부품 기초·미래선도 기술개발”의 주요사업으로 편성되어 2단계를 마무리하게 되었다.

3단계(‘17~’ 19)는 1차년도는 2단계의 확보한 그래핀 합성 및 소자 원천기술을 바탕으로 실용화가 가능한 연구 중심으로 재편으로 연구를 추진하였으며, 우수한 연구실적을 확보하였다. 논문(SCI 논문게재 5편(상위 20% 5편), Non-SCI 1편, 국외학회 초청발표 3 편, 국내학회 발표 4편), 지적재산권(미국특허 등록 2건, 미국특허 출원 3건(예정), 국내특허 출원 3건.

○ 기술개발 성과지표

성과지표 (주요성능 Spec)	단위	세계최 고수준	기술개발 목표치 (17년)	목표치 산출근거	검증방법	달성내용
①결합률 (그래핀 합성)	%	1	2	세계최고 수준 대비	측정 결과 제시 (p.39)	2
②압력감도 (압력센서)	kPa ⁻¹	10	3	세계최고 수준 대비	측정 결과 제시 (p.51)	6.06
③차폐능 (그래핀 메타물질 전자파 차폐)	dB	38	10	세계최고 수준 대비	측정 결과 제시 (p.53,54)	40 at X-band 30 at K-band

○ 성과달성 추진전략 및 실천계획

(1) 추진전략

- 기존의 그래핀 합성 기술은 결함이 존재하여 고성능의 소자를 제작하는데 한계가 있어, 단결정 수준의 무결함 고품질 대면적 그래핀 합성 기술을 개발함
- 확보된 고품질 그래핀을 기반으로 신개념 압력/스트레인 입력 센서, 초저저항 유연 투명전극, 그래핀 메타물질 기반 전자파 차폐 소재 기술을 개발함.

(2) 실천계획

- 화학기상증착법으로 대면적 단결정 그래핀 성장 기술을 개발하고 이를 통해, 2차원 반도체 접합 구조 응용 소자를 개발함.
- 2차원 촉각 센서로의 응용이 가능한 그래핀 복합 소재 기반의 유연 압력/스트레인 센서를 개발하고, 그래핀 메타물질 기반의 전자파 차폐 막을 개발함.
- 그래핀의 전기적 특성에 영향을 미치는 미세구조에 대한 제어 기술을 개발하여, 이를 바탕으로 2차원 물질 기반의 메모리 소자와 고분자 박막 기반의 유연 메모리 소자를 개발하고, 바이오 메디컬 분야에 응용 가능한 나노 포어 박막을 그래핀 산화물을 이용하여 개발함.

○ 파급효과 및 성과확산계획

(1) 파급효과

- 그래핀을 이용한 차세대 전자소자 기술은 기술개발 도입기 단계임. 새로운 고품질 그래핀 합성법 개발로 실용화가 가능한 수준의 그래핀 웨이퍼 제조 원천기술을 확보할 수 있으며, 따라서, 차세대 소재 및 소자 분야의 핵심 원천기술을 선점하여 국제경쟁력 확보를 통한 국제적 위상을 확보할 수 있을 것임.

- 신소재이면서도 그 기능성이 무궁무진한 그래핀을 기반으로 한 차세대 반도체 기술은 유비쿼터스, 친환경, 정보화 사회로 예견되는 미래사회 과학기술 트렌드를 형성할 기술로 원천기술의 확보에 따른 사회적 파급효과가 지대할 것으로 예측된다. 이는 특정산업 분야에 적용되는 기술이 아니라 지능형서비스(Intelligent Service), 문화기술(Culture Technology), 건강관리(Healthcare), 환경조절(Enviroment Control), 지능형 정보통신(Intelligent Communication) 등 미래사회 전 분야에 변화를 줌과 동시에 새로운 과학기술의 사회 확산에도 크게 기여할 것임.
- 화학기상증착법으로 고품질의 대면적 단결정 그래핀을 제작함으로써 그래핀이 가지는 고유한 물리적 특성을 이용하여 다양한 고성능의 응용 소자 개발이 가능해질 것으로 기대된다.
- 그래핀 나노 복합구조체를 이용한 유연하고 인체친화적인 차세대 유연 스트레인 및 압력 복합센서 개발을 통해, 고성능, 다기능의 차세대 의복형 센서로 적용이 기대된다.
- 그래핀 기반 메타 아키텍처 제조 기술 통해 높은 전자기 흡수 에너지 밀도와 멀티 스케터링을 가지는 광대역의 고성능 전자기 차폐가 가능할 것으로 기대된다.
- 2차원 물질을 이용한 메모리 소자는 추후 다양한 유연 플랫폼상에서의 구현을 목표로 하고 있으며, 유연기판상에 구현한 고분자 멤리스터 어레이를 이용한 로작-안-메모리 회로와 함께 웨어러블 전자소자 및 데이터 중심의 컴퓨팅 시스템 개발에 활용이 기대된다. 또한 그래핀 산화물 기반의 나노시브는 제작이 쉽고 비용이 저렴하여 바이오 메디컬 분야에서 선택적인 단백질 추출에 활용이 가능할 것으로 기대된다.

제2절 건의사항

ETRI의 그래핀 연구는 창의연구실 사업으로 2011년부터 시작하게 되었으며, 정부출연금사업(5년)으로 안정적인 연구를 수행하게 되었으나, 프로그램 기간 및 이에 따른 예산 규모의 미정립으로 장기적이고 발전적인 연구의 어려움에

당면하기도 하였다. 3년 기간의 개념창출 단계를 마무리하고, 개념적용 및 확대 연구를 수행하는 2단계 3년을 잘 마무리하였으며, 3단계에는 world class 원천 연구실적 창출과 더불어 기업에 필요한 실용화 연구도 병행하여 가시적인 연구 결과 확보가 가능함으로, 지속적인 지원이 절실히 필요하다.

참고문헌

- [2-1] Myung Hun Woo, Byung Chul Jang, Junhwan Choi, Khang June Lee, Gwang Hyuk Shin, Hyejeong Seong, Sung Gap Im, Sung-Yool Choi*, "Low-Power Nonvolatile Charge Storage Memory based on MoS₂ and an Ultrathin Polymer Tunneling Dielectric" ,Advanced Functional Materials, 27, 1703545 (2017).
- [2-2] Dae-Sik Lee, Seokhan Park, Yong Duk Han, Jae Eun Lee, Hu Young Jeong, Hyun Chul Yoon, Moon Yeon Jung, Sang Ouk Kim*, Sung-Yool Choi*, "Selective Protein Transport through Ultra-thin Suspended Reduced Graphene Oxide Nanopores" ,Nanoscale, 9, 13457-13464 (2017).
- [2-3] Byung Chul Jang, Sang Yoon Yang, Hyejeong Seong, Sung Kyu Kim, Junhwan Choi, Sung Gap Im, Sung-Yool Choi*, "Zero-static-power nonvolatile logic-in-memory circuits for flexible electronics" ,Nano Research, 10(7), 2459-2470 (2017).

약어표

Al ₂ O ₃	Aluminum oxide
AFM	Atomic force microscopy
CF	Cotton fabric
CMOS	Complementary metal-oxide-semiconductor
CNT	Carbon nanotube
Cu	Copper
CVD	Chemical vapor deposition
EMI	Electromagnetic interference
Fe ₃ O ₄	Iron(III) oxide
FWHM	Full-width at half maximum
GF	Gauge factor
GO	Graphene oxide
GPN	porous graphene network
h-BN	Hexagonal boron nitride
iCVD	initiated chemical vapor deposition
MAGIC	Memristor-Aided-Logic
MoO ₃	Molybdenum trioxide
MoS ₂	Molybdenum disulfide
PDMS	Polydimethylsiloxane
PES	Polyethersulfone
pV3D3	Poly(1,3,5-trimethyl-1,3,5-trivinyl cyclotrisiloxane)
rGO	reduced graphene oxide
SCG	Single crystal graphene
SEM	Scanning electron microscopy

SWCNT	Single-wall carbon nanotube
TCVD	Thermal chemical vapor deposition
TEM	Transmission electron microscopy
TMDs	Transition metal dichalcogenides
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy

주 의

1. 이 연구보고서는 한국전자통신연구원의 주요사업으로 수행한 3단계 1차년도 연구결과입니다.
2. 이 보고서의 내용을 발표할 때에는 반드시 한국전자통신연구원에서 수행한 주요사업 결과임을 밝혀야 합니다.