

다층 그래핀/유리 구조체의 적외선 열복사 특성 연구

박경아¹, 임미경¹, 정현준² , 김재현¹

¹ 한국기계연구원 나노역학장비연구실

² 파동에너지극한제어연구단 연구개발부

Thermal Radiative Properties of Multilayer Graphene/Glass Structure

Kyung-Ah Park¹, Mikyung Lim¹, Hyun-June Jung², and Jae-Hyun Kim¹

¹ Department of Nano-Mechanics, KIMM (Korea Institute of Machinery and Materials), Daejeon 34103, Korea

² Department of Research and Development, CAMM (Center for Advanced Meta-Materials), Daejeon 34103, Korea

(Received October 5, 2020; Revised November 5, 2020; Accepted November 10, 2020)

Abstract: In this study, we fabricated multilayer graphene on a glass substrate by stacking the monolayer graphene synthesized via chemical vapor deposition. The electrical sheet resistance and optical transmittance were evaluated to confirm the quality of the stacked multilayer graphene. Using the fabricated multilayer graphene/glass structure, we characterized its thermal radiative property in terms of the integrated emissivity. The integrated emissivity of the multilayer graphene/glass structure was tuned from 0.91 to 0.72 when the number of graphene layers was changed from 1 to 12. We also demonstrated that the emissivity tunability provided a way to control the apparent temperature of an object that can be used in infrared stealth applications.

Keywords: Multilayer graphene, Graphene transfer, Transmittance, Integrated emissivity, Infrared stealth

1. 서론

2004년 영국 맨체스터 대학의 Geim과 Novoselov 그룹에서 스킵치테이프를 이용한 기계적 박리법을 이용하여 흑연에서 단일 원자층 두께의 그래핀을 발견한 이래 [1] 그래핀의 우수한 전기·화학적 특성 및 기계적 특성과 열적 안정성 등을 응용하기 위한 다양한 연구들이 진행되어 왔으며 [2-4], 이러한 특성은 차세대 반도체, 유연 디스플레이, 태양전지 등 다양한 산업 분야에 응용될 것으로 기대된다 [5-7]. 또한 최근에는 단

일 원자층 두께의 그래핀뿐만 아니라 다층 그래핀 기반의 커패시터 구조를 이용하여 그림 1과 같이 전기장에 따른 방사를 변화를 제어하고 이를 적외선 영역에서 위장막 등으로 응용하기 위한 연구가 활발하게 진행되고 있다 [8-10]. 본 연구에서는 투명 적외선 위장

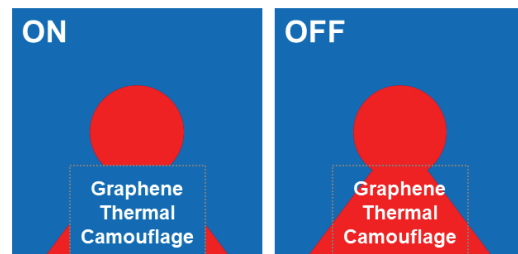


Fig. 1. Applications of graphene: graphene based adaptive thermal camouflage [8-10].

✉ Hyun-June Jung; hjjung@kimm.re.kr

Copyright ©2021 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.

막에 적용하기 위하여 화학기상증착법(chemical vapor deposition)으로 합성된 단일 원자층 두께의 그래핀을 이용하여 유리기판에 전사 및 적층하여 다층 그래핀을 제작하였고, 그래핀의 층수에 따른 전기·광학적 및 열복사 특성 등을 분석하여 투명 적외선 위장막으로의 적용 가능성을 확인하였다.

2. 실험 방법

2.1 다층 그래핀/유리 구조체 제조

2.1.1 그래핀 합성

다층 그래핀/유리 구조체 제조에 사용할 단일 원자층 두께의 그래핀을 합성하기 위하여 자체 제작한 화학기상증착장비를 이용하였고, 1,000°C 이상의 고온에서 혼합가스로 $\text{CH}_4 = 15 \text{ sccm}$, $\text{H}_2 = 10 \text{ sccm}$, $\text{Ar} = 200 \text{ sccm}$ 을 주입하여 동박 상에 단일 원자층 두께의 그래핀을 합성하였다.

2.1.2 코팅(라미네이션)

그래핀이 합성된 동박을 캐리어 필름(Thermal Release Tape, FINE TECHNOLOGY CO., LTD.)과 함께 라미네이터(Laminator, GMP)에 저속으로 통과시켜 상온에서 접합시킨다.

2.1.3 동박 에칭

그림 2(a)와 같이 캐리어 필름과 접합된 그래핀/동박을 과황산암모늄 수용액(ammonium persulfate, APS)과 이미다졸(imidazole), 황산(H_2SO_4)을 혼합한 에칭 용액 위에 캐리어 필름에 접합된 그래핀/동박을 약 6시간 이상 띄워 동박을 녹인 후, 표면에 남아 있는 불순물 및 에칭 용액을 증류수(deionized water)로 세척하여 그래핀/캐리어 필름을 4시간 이상 건조하였다.

그래핀 전사. 라미네이터를 이용하여 30 mm × 30 mm 크기의 그래핀/캐리어 필름을 그림 2(a)와 같이 유리기판에 건식 전사하였다. 원활한 특성 분석을 위해 유리기판을 사용하였고, 그래핀 적층 시 그래핀 사이의 결합력을 높이기 위하여 라미네이터의 온도를 90°C로 설정하여 저속에서 전사하였다.

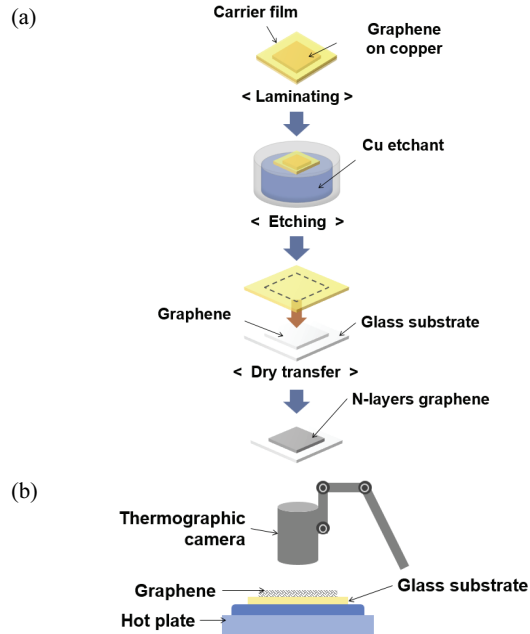


Fig. 2. (a) Multilayer graphene manufacturing process and (b) schematic of experimental setup for measuring apparent temperature.

2.2 그래핀의 물성 분석

2.2.1 전기적 특성

면 저항 측정기(4-point-probe, ARMS-1000, DASOL ENG CO., LTD)를 이용하여 그래핀의 면 저항을 평가하였다. 면 저항 측정기는 1 mm 간격으로 일렬 구성된 4개의 탐침으로 시료의 전압과 전류를 측정하여 저항 값을 구한 후 표면 저항 단위로 계산된다.

2.2.2 광학적 특성

자외선 및 가시광선 분광분석법(ultra-violet visible spectroscopy, OPIZEN 2120UV plus)을 이용하여 그래핀의 층수에 따른 투과율을 측정하였다. 300~900 nm의 파장 대역에서 빛이 시편을 통과하면서 측정되는 투과율을 비교하고, 550 nm의 가시광선 영역을 기준으로 투과율을 확인하였다.

2.2.3 라만 분광법

라만 분광기(Raman spectroscopy, RENISHAW)를 이용하여 동박 상에 합성된 단층 그래핀과 건식전사

방법으로 적층된 다층 그래핀의 층수 및 구조적 결함(defect)을 확인하였고, 물성분석을 위하여 동박 상에 합성된 그래핀과 유리기판에 전사된 그래핀을 사용하였다.

2.3 다층 그래핀/유리 구조체의 열복사 특성 측정

2.3.1 열복사 특성

겉보기 온도 측정을 위하여 그림 2(b)와 같이 적외선 카메라(FLIR A300-Series) 기반의 측정 장비를 사용하였다. 측정 샘플의 반사는 고려하지 않는다는 가정 하에 적외선 카메라의 방사율은 1로 설정하였다. 적외선 카메라를 이용하여 핫플레이트 온도를 100°C로 설정하여 다층 그래핀/유리 구조체의 겉보기 온도를 측정하였다. PI 테이프(polyimide tape)의 방사율은 0.95로 이상적인 방사체인 흑체의 방사율 1과 근사한 값을 가지기 때문에, 적외선 영역에서의 PI 테이프의 측정 겉보기 온도와 실제 온도가 비슷하다고 볼 수 있다. 따라서 PI 테이프를 유리기판에 부착하여 PI 테이프의 측정 겉보기 온도로부터 실제 온도를 추산하였다. 또한 1층, 5층, 12층 그래핀/유리 구조체의 열화상 이미지를 비교하기 위해 열화상 카메라(FLIR ONE PRO)를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 그래핀 층수에 따른 물성 분석

3.1.1 그래핀 층수에 따른 전기적 특성 변화

그림 3(a)는 그래핀 층수에 따른 면 저항 변화를 나타낸다. 그래핀이 1층, 5층, 12층으로 각각 적층됨에 따라 그래핀의 면 저항은 각각 423, 72.7, 26.2 ohm/sq.로 측정되었다. 면 저항은 전도도가 동일할 때, 전도층의 두께가 증가함에 따라 선형적으로 감소하며, 이에 따라 그래핀이 적층되면 면 저항이 감소한다. 또한, 건식 전사로 나노스케일의 그래핀을 적층하여 다양한 조건의 전기적 특성 제어가 가능할 것으로 판단된다.

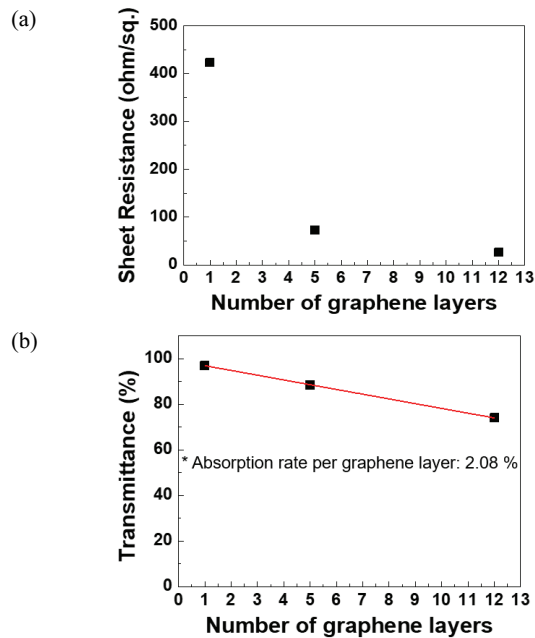


Fig. 3. (a) Sheet resistance and (b) optical transmittance depending on the number of graphene layers.

3.1.2 그래핀 층수에 따른 광학적 특성 변화

그림 3(b)는 그래핀 층수에 따른 투과율의 변화를 나타낸다. 투과율 측정을 위해 유리기판을 사용하였으며, 300~900 nm 파장 범위에서 550 nm 파장을 기준으로 측정하였다. 약 97.4%의 높은 투과율을 지닌 것으로 알려진 단일 원자층 두께의 그래핀 [11]은 본 실험에서는 96.9%의 투과율로 확인되었으며, 그래핀이 각각 5층, 12층으로 적층됨에 따라 투과율이 88.5, 74.0%로 측정되었다. 또한, 투과율 감소는 면 저항 감소와 더불어 그래핀 적층에 따른 그래핀의 두께 증가를 추정할 수 있는 근거라 판단된다.

3.1.3 그래핀 층수에 따른 라만 분석

그림 4(a)와 (b)는 각각 동박 상에 합성된 단일층 두께의 그래핀과 유리기판 상에 1층, 5층, 12층 적층된 그래핀의 라만 스펙트럼 분석 결과를 보여준다. 그림 4(a)는 화학기상증착법으로 동박 상에 단일층 두께의 그래핀이 합성되었음을 나타낸다. 또한, 그림 4(b)는 그래핀이 1층, 5층, 12층이 유리기판에 적층됨에 따라 I_G/I_{2D} 가 0.68, 0.80, 0.99로 증가하며 이는 제조한 그래핀 다층 구조체의 특성 변화를 보여준다.

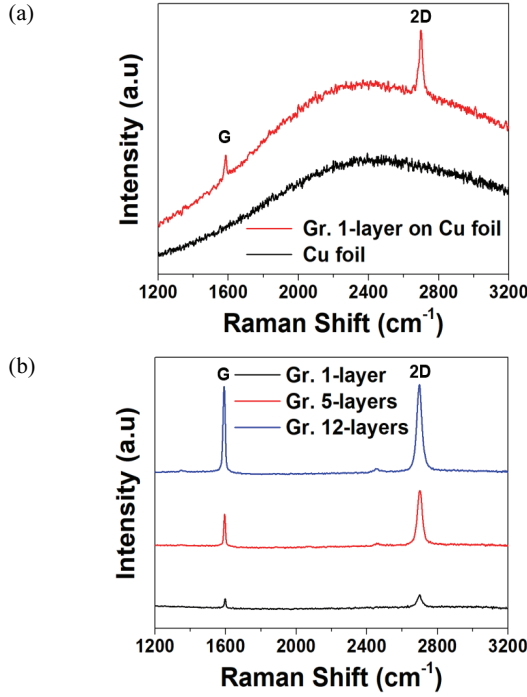


Fig. 4. Raman spectrum of (a) monolayer graphene on Cu foil and (b) graphene on glass substrate.

3.2 그래핀/유리 구조체의 열복사 특성 분석

방사율(emissivity)은 물체 표면의 열복사 특성으로, 같은 온도의 흑체(blackbody)에서 방사되는 열복사 대비 실제 물체 표면에서 방사되는 열복사의 비율로 정의된다 [12]. 물체는 물체 표면 온도에 상응하는 열복사를 방사하며 그 물체에 입사되는 열복사를 흡수한다.

온도가 T 인 흑체가 방사하는 최대 방사 강도는 스테판-볼츠만 법칙(stefan-boltzmann law)에 따라 다음과 같이 주어진다.

$$E_b = \sigma T^4 \quad (1)$$

E_b 는 흑체의 열복사 유속, σ 는 스테판-볼츠만 상수 ($\sigma = 5.670 \times 10^{-8} \text{ W/m}^2 \cdot \text{K}$), T 는 물체의 절대온도(K)이다. 이상적인 방사체인 흑체만이 식 (1)에 따른 열복사 유속을 방사할 수 있다. 그러므로 절대온도가 T 인 실제 물체 표면이 방사하는 열복사 유속은 방사율을 이용하여 표현되며 다음과 같다.

$$E = \varepsilon E_b = \varepsilon \sigma T^4 \quad (2)$$

ε 은 방사율이며, 실제 임의의 물체의 방사율은 항상 1보다 작다 [13]. 적외선 카메라는 실제 표면에서 방출되는 복사와 반사된 배경 복사를 포함하여 방출된 복사를 검출하며, 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\varepsilon_c \times \sigma \times T_k^4 = \varepsilon_k \times \sigma \times T_s^4 + \rho_k \times \sigma \times T_b^4 \quad (3)$$

T_k 는 적외선 카메라로 측정된 물체 표면의 겉보기 온도, T_s 는 실제 표면 온도, T_b 는 배경 온도, ε_c 는 적외선 카메라의 입력 방사율, ε_k 는 측정 물체 표면의 방사율을 나타낸다. 적외선 영역에서 유리와 같은 물질은 불투명하므로 투과율은 0이 된다. 따라서 키르히호프의 법칙(Kirchhoff's law)에 의해 특정 파장대에서 표면 방사율은 같은 파장대에서의 흡수율과 항상 같으므로 관계식 $\rho_k = 1 - \alpha_k = 1 - \varepsilon_k$ 가 성립한다. ρ_k 은 반사율, α_k 는 흡수율을 나타낸다. 실제 표면 온도는 PI 테이프의 측정 온도로부터 식 (3)을 이용하여 추산한다. 그래핀/유리 구조체의 방사율은 그래핀/유리 구조체의 표면 측정 온도로부터 추산하기 위해 식 (3)을 ε_k 에 대하여 정리하면 다음과 같다.

$$\varepsilon_k = \frac{T_k^4 - T_b^4}{T_s^4 - T_b^4} \quad (4)$$

T_k 는 그래핀/유리 구조체의 측정 겉보기 온도, ε_k 는 그래핀/유리 구조체의 방사율이다. 다층 그래핀/유리 구조체의 열복사 특성을 분석하기 위해 FT-IR 분광기(Nicolet iS20 FT-IR spectrometer)를 사용하였다.

그림 5(a)는 다층 그래핀/유리 구조체의 파장에 따른 방사율을 측정한 FT-IR 스펙트럼을 보여준다. FT-IR로 측정한 유리는 물질의 특성상 반사가 거의 일어나지 않는다. 하지만 그 위에 나노스케일의 그래핀을 적층하게 되면 반사가 증가함에 따라 방사율이 감소하는 것을 확인할 수 있다. 각각의 샘플은 3개의 다른 포인트에서 측정 후 평균값을 구하여 정리하였다. 전반적으로 적외선 카메라로 예측한 방사율 값과 비슷한 경향을 보이지만 FT-IR로 측정한 방사율 값이 예측 값보다 낮은 경향을 보였다. 이는 적외선 카메라 자체의 열복사 영향을 완전히 제거하지 못했기 때문으로 판단된다. 위의 식 (4)를 이용하여 추산한 그래핀/유리 구조체에서 그래핀 층수에 따른 방사율 변화는 그림 5(b)와 같다. 12층의 그래핀으로 그래핀/유리 구조체의 방사율을 0.91에서 0.72로 낮추었다. 또한, 그

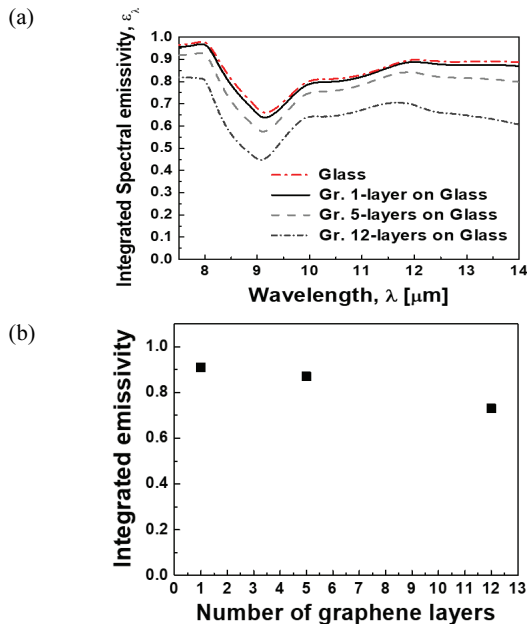


Fig. 5. Effect of the number of graphene layers on (a) the integrated spectral emissivity and (b) the integrated emissivity.

림 5(b)로부터 그래핀/유리 구조체는 그래핀 층수에 따라 방사율의 미세 조정이 가능하다는 것을 알 수 있다. 방사율 변화에 따른 실제 겉보기 온도 변화는 그림 6(a)와 같다.

실제 표면 온도가 100°C일 때, 그래핀의 층수에 따른 표면 겉보기 온도는 1층의 경우 97.4, 5층의 경우 94.4, 12층의 경우 85.5°C이며, 이를 통해 그래핀을 이용하여 적외선 영역의 위장이 가능함을 알 수 있다. 그래핀 1층의 두께는 0.33 nm이며 [14], 12층의 두께는 4 nm 수준으로 추정할 수 있다. 실제 열화상 카메라에서 측정하는 파장의 영역은 7.5~13 μm 이며, 이 파장에 비해 매우 얇은 다층 그래핀을 사용하였음에도 큰 방사율의 변화를 얻을 수 있다. 다층 그래핀/유리 구조체의 특성 분석 결과는 표 1에 요약되어 있다.

표 1과 그림 6(b)에서 볼 수 있듯이, 12층 그래핀은 74.0%의 우수한 광투과율을 가진다. 나노스케일 두께의 다층 그래핀을 PET (polyethylene terephthalate) 필름이나 PI (polyimide) 필름 등의 유연 기판에 전사 및 적층할 경우 우수한 광투과율과 함께 유연한 특성을 확보할 수 있다. 그래핀은 전기적으로 적외선 영역에서 방사율을 조절할 수 있는 물질이기 때문에 향후 본 연구에서 제작한 다층 그래핀을 이용하여 층수에 따라 적외선 위장 특성을 조절할 수 있는 투명하고 유연한 적외선 위장에 응용이 기대된다.

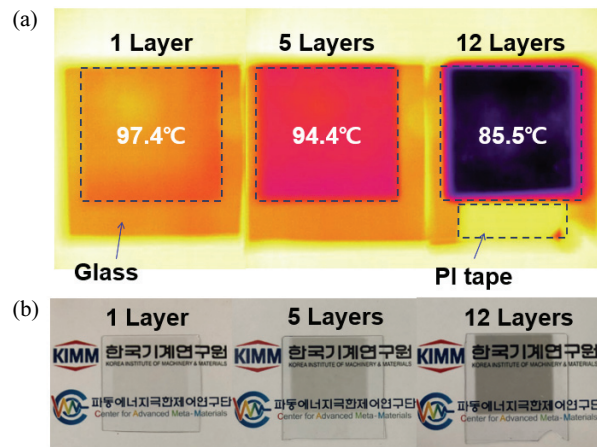


Fig. 6. Effect of the number of graphene layers on (a) the corresponding apparent temperature of the multi-layer graphene/glass structure and (b) photograph of multilayer graphene/glass structure (graphene size = 30 mm $\times$ 30 mm).

Table 1. The electrical, optical, and thermal properties of the multilayer graphene/glass structure.

Graphene layers	1	5	12
Sheet resistance (ohm/sq.)	423.0 $\pm$ 8.3	72.7 $\pm$ 0.2	26.2 $\pm$ 0.2
Optical transmittance (%)	96.9 $\pm$ 0.12	88.5 $\pm$ 0.36	74.0 $\pm$ 0.27
Integrated emissivity on glass	0.91	0.87	0.72

4. 결 론

본 연구에서는 유리기판에 그래핀을 건식 전사로 적층한 후, 그래핀/유리 구조체에서 그래핀의 층수에 따른 전기·광학적 및 열복사 특성을 분석하였다. 그래핀의 층수가 증가됨에 따라 투과율과 면 저항은 감소하며, 라만 분석으로 다층 그래핀/유리 구조체가 분명하게 제조되었음을 확인할 수 있었다. 1층에서 12층으로 적층될 때, 그래핀/유리 구조체의 방사율은 0.91에서 0.72로 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 층수에 따른 열화상 이미지를 통해 12층 그래핀/유리 구조체의 겉보기 온도가 감소함으로써 다층 그래핀/유리 구조체와 같은 복합 구조의 적외선차단 효과를 확인할 수 있었다. 투명하고 유연한 특성을 가진 나노스케일 두께의 다층 그래핀은 전사 및 적층되는 그래핀의 층수에 따라 방사율의 미세 조정이 가능하며, 이를 바탕으로 향후 유연하고 투명한 특성을 갖는 적외선 위장막 등 국방 분야에 적용할 수 있을 것으로 기대된다.

ORCID

Hyun-June Jung

<https://orcid.org/0000-0002-5412-3255>

감사의 글

This work was supported by the Center for Advanced Meta-Materials (CAMM) funded by the Ministry of Science and ICT as Global Frontier Project (CAMM-No.2014M3A6B3063700 and 2014M3A6B3063701) and by internal research program of KIMM (NK224D).

REFERENCES

- [1] K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. J. Booth, V. V. Khotkevich, S. V. Morozov, and A. K. Geim, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **102**, 10451 (2005). [DOI: <https://doi.org/10.1073/pnas.0502848102>]
- [2] A. K. Geim, *Science*, **324**, 1530 (2009). [DOI: <https://doi.org/10.1126/science.1158877>]
- [3] K. S. Kim, Y. Zhao, H. Jang, S. Y. Lee, J. M. Kim, K. S. Kim, J. H. Ahn, P. Kim, J. Y. Choi, and B. H. Hong, *Nature*, **457**, 706 (2009). [DOI: <https://doi.org/10.1038/nature07719>]
- [4] Y. W. Kim, G. Y. Roh, H. S. Sung, W. Choi, Y. J. Ahn, and S. E. Lee, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **32**, 93 (2019). [DOI: <https://doi.org/10.4313/JKEM.2019.32.2.93>]
- [5] G. Kim, S. S. Kim, J. Jeon, S. I. Yoon, S. Hong, Y. J. Cho, A. Misra, S. Ozdemir, J. Yin, D. Ghazaryan, M. Holwill, A. Mishchenko, D. V. Andreeva, Y. J. Kim, H. Y. Jeong, A. R. Jang, H. J. Chung, A. K. Geim, K. S. Novoselov, B. H. Sohn, and H. S. Shin, *Nat. Commun.*, **10**, 230 (2019). [DOI: <https://doi.org/10.1038/s41467-018-08227-1>]
- [6] S. K. Lee and J. H. Ahn, *J. Korean Ceram. Soc.*, **50**, 309 (2013). [DOI: <https://doi.org/10.4191/keers.2013.50.5.309>]
- [7] A. Yi, S. Chae, S. Won, H. J. Jung, I. H. Cho, J. H. Kim and H. J. Kim, *Nano Energy*, **77**, 105182 (2020). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2020.105182>]
- [8] O. Salihoglu, H. B. Uzlu, O. Yakar, S. Aas, O. Balci, N. Kakenov, S. Balci, S. Olcum, S. Süzer, and C. Kocabas, *Nano Lett.*, **18**, 4541 (2018). [DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.8b01746>]
- [9] L. Zhao, R. Zhang, C. Deng, Y. Peng, and T. Jiang, *Nanomaterials*, **9**, 1096 (2019). [DOI: <https://doi.org/10.3390/nano9081096>]
- [10] M. S. Ergoktas, G. Bakan, P. Steiner, C. Bartlam, Y. Malevich, E. Ozden-Yenigun, G. He, N. Karim, P. Cataldi, M. A. Bissett, I. A. Kinloch, K. S. Novoselov, and C. Kocabas, *Nano Lett.*, **20**, 5346 (2020). [DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.0c01694>]
- [11] S. E. Zhu, S. Yuan, and G.C.A.M. Janssen, *Europhys. Lett.*, **108**, 17007 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.1209/0295-5075/108/17007>]
- [12] Y. A. Cengel, J. M. Cimbala, R. H. Turner, and M. Kanoglu, *Fundamentals of Thermal-Fluid Sciences*, 5th ed. (McGraw Hill Education, New York, USA, 2016) p. 367.
- [13] J. S. No, J. S. Ahn, B. J. Kim, H. Y. Jeon, S. K. Seo, S. H. Kim, and S. W. Lee, *J. Korean Inst. Surf. Eng.*, **42**, 95 (2009). [DOI: <https://doi.org/10.5695/JKISE.2009.42.2.095>]
- [14] Z. H. Ni, H. M. Wang, J. Kasim, H. M. Fan, T. Yu, Y. H. Wu, Y. P. Feng, and Z. X. Shen, *Nano Lett.*, **7**, 2758 (2007). [DOI: <https://doi.org/10.1021/nl071254m>]