차세대 신소재 그래핀의 기술동향

〈목 차〉

Ⅰ. 그래핀의 개요
Ⅱ. 그래핀의 기술 현황
Ⅲ. 그래핀의 시장 현황
Ⅳ. 사업화 유망 분야

Ⅰ 그래핀의 개요

1. 정의 및 특징

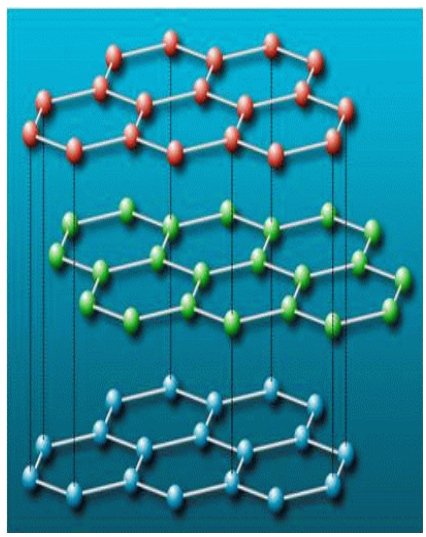
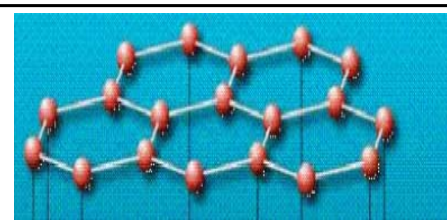
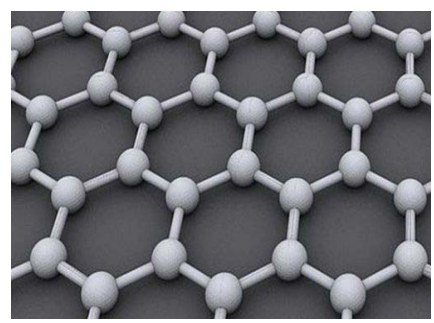
□ 정 의

- 그래핀은 탄소 원자로 만들어진 2차원 물질로 벌집 모양의 구조를 가지고 있으며, 단층의 그래핀은 3Å[1]의 두께로 매우 얇은 물질이며 반금속성(Semi-metallic) 물질임
- 연필심으로 사용되는 흑연은 탄소들이 육각모양의 벌집구조를 이루는 2차원 구조의 판들이 층층이 쌓인 3차원 결합구조의 형태로 이루어졌으며, 이 한 층의 2차원 탄소결합 판을 떼어낸 것이 그래핀임

* 본고는 기술평가부 조윤상 차장이 집필하였으며, 본고의 내용은 집필자의 견해로 당행의 공식입장이 아님

1) 길이의 단위로 10^{-10}m를 의미하며, 주로 분자나 결정의 원자간 거리 등을 나타내는데 사용됨

흑연과 그래핀 상관관계

	 
흑연 구조	그래핀 구조

– 그래핀은 연필심에 쓰이는 흑연의 구성 물질로, 흑연을 뜻하는 그래파이트(Graphite)와 탄소 이중결합을 가진 분자를 뜻하는 접미사 -ene를 결합하여 만들어진 용어임

- 그래핀의 종류로는 한층 그래핀(Single-Layer Graphene), 두층 그래핀(Two-Layer Graphene) 및 다층 그래핀(Multi-Layer Graphene 또는 Graphite) 등으로 나눌 수 있음

– 순수한 2차원 그래핀은 한 층 구조이나 보통 최초 그래핀 공정시 층의 개수에 따라 한 개 층부터 여러 층을 가진 그래핀이 관찰됨

2. 특 징

▷ 물리적 특성

- 그래핀은 투명하며 빛의 2.3%만을 흡수해도 상온에서 은보다 열전도성이 높으며, 전자가 마치 질량이 없는 것처럼 움직여 기존 반도체보다 전기의

흐름이 빨라질 수 있어 실리콘 기판을 대체할 수 있는 차세대 재료로 각광받고 있음

- 현존하는 소재 중 가장 얇은 물질로 구리보다 전류밀도가 높고 극저온에서만 관측되는 양자 홀효과[2]를 상온에서 보이는 특성이 있음
- 그래핀은 강도, 열전도율, 전자이동도 등 여러 가지 특징이 현존하는 물질 중 가장 뛰어난 소재로 디스플레이, 이차전지, 태양전지, 자동차 및 조명 등 다양한 분야에 응용되어 관련 산업의 성장을 견인할 전략적 핵심소재로 인정받고 있음

그래핀의 우수한 물리적 특성

물리적 성질	그래핀	비교재료
두께	가장 얇은 물질	-
인장강도	130Gpa	강철의 200배
열전도율	5,300W/mK	구리의 13배
허용 전류밀도	108A/㎠	구리의 100만배
전자 이동도	200,000㎠/Vs	실리콘의 100배

3. 탄소 구조에 따른 분류

▶ 탄소 나노튜브와 그래핀

- 다이아몬드 및 흑연, 탄소 나노튜브, 그래핀 및 플러렌을 구성하는 원소는 탄소(C, Carbon)로 동일하며, 이들은 모두 탄소의 배열상태·결합구조가 다른 동소체[3]임
- 따라서 탄소의 동소체는 3-Dimension(차원)의 다이아몬드 및 흑연, 2-Dimension의 그래핀, 1-Dimension의 탄소 나노튜브 및 0-Dimension의 플러렌으로 구분됨

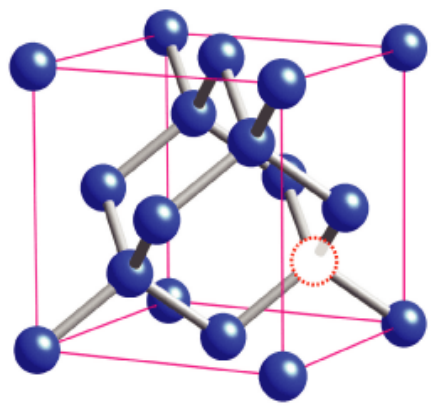
2) 도체나 반도체에 전류가 흐를 때 수직 방향으로 자기장을 걸면 이에 비례해 전압이 생기는 현상으로, 반도체칩이나 슈퍼컴퓨터 등에 적용됨

3) 물질을 구성하는 원자수가 다르거나 같은 원자수(화학조성)를 가지지만 배열상태·결합양식이 다른 것을 의미함. 예를 들어, 산소(O_2)와 오존(O_3)은 원자수는 다르지만 모두 같은 원소인 산소로 된 동소체이며, 그래핀과 흑연 등은 탄소로 구성되었으나 배열상태·결합양식이 다른 동소체임

– 흑연은 그래핀이 번갈아 어긋난 적층구조 형태이며, 플러렌 및 탄소 나노튜브는 그래핀이 각각 구형이나 원통형으로 가공된 형태임

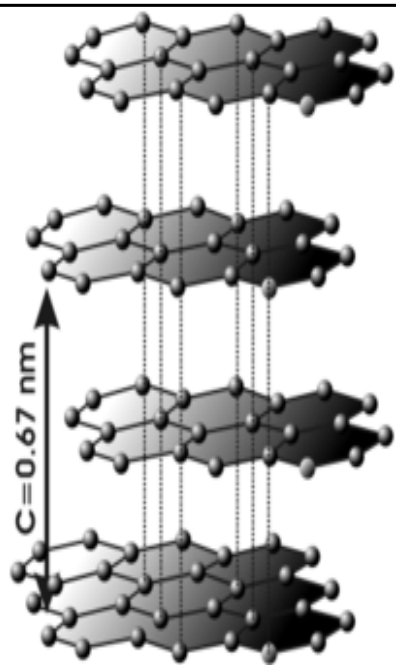
– 다이아몬드 역시 탄소로 구성되어 있으나, 흑연 및 그래핀 등과는 다소 상이한 결정구조를 갖고 있음

다이아몬드의 결정구조

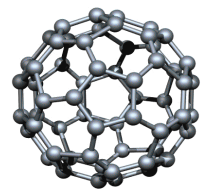


● 그래핀을 3차원으로 쌓으면 흑연이 되고, 1차원으로 말면 탄소 나노튜브가 되며, 0차원인 공 모양으로 만들면 플러렌이 됨

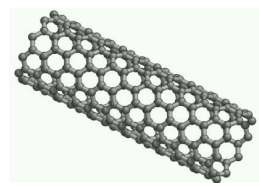
탄소 구조에 따른 분류



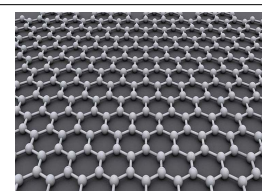
흑연(3-D)



플러렌(0-D)



탄소 나노튜브(1-D)



그래핀(2-D)

가. 흑연

- 흑연은 평면을 이루려는 성향이 강하기 때문에 결정구조가 층층이 쌓인 지층 같은 모습을 하고 있으며, 판이 겹쳐진 결정구조로 인해 연필심으로 사용 시 부드럽게 밀리며, 전기를 잘 통하는 특징을 보임

나. 플러렌

- 플러렌은 탄소 원자가 오각형과 육각형으로 배열된 공에 가까운 모양을 갖는 분자를 통칭하는 것임
  - 탄소 원자 60개가 공 모양으로 뭉친 결정으로 어떤 원자는 3개, 어떤 원자는 4개 전자를 공유결합에 사용하기 때문에 소수의 자유전자가 생성되며, 이 전자들은 초전도 현상[4]을 일으킴

4) 특정 온도 하에서 도체의 전기 저항이 갑자기 소멸하여 장애 없이 전기가 흐르는 현상

다. 탄소 나노튜브

- 탄소 나노튜브는 탄소 6개로 이루어진 육각형들이 서로 연결되어 관 모양을 이루고 있으며, 관의 지름이 수십 나노미터에 불과하여 탄소 나노튜브라고 명명됨
  - 육각형의 벌집무늬로 결합된 탄소 원자가 튜브형태를 구성
  - 튜브의 직경이 ㎚[5] 수준
  - 반도체, 평판 디스플레이, 배터리, 초강력 섬유 및 바이오센서 등에 사용됨
  - 하지만 형태가 약간만 바뀌어도 전기적 성질이 크게 바뀌는 등 시간이 지나면서 여러 가지 한계가 나타남

라. 그래핀

- 그래핀에서 탄소원자들은 각각 원자가 강한 공유결합을 통해 3개의 이웃한 원자들에 결합하는 벌꿀집(Honeycomb) 패턴으로 배열됨
- 단층 그래핀의 두께는 탄소원자 1개분인 약 0.34㎚로 대단히 얇으나, 강도는 다이아몬드와 동일한 수준으로 매우 단단하며, 그래핀 시트를 겹쳐서 ㎜ 수준의 두께로 만들면 2톤짜리 자동차를 지지할 수 있는 강도가 발생함
- 탄소 나노튜브는 다양한 특성에서 그래핀과 동등한 수준의 특성을 나타내고 있으나, 탄소 나노튜브가 상용화에 실패한 이유는 1차원적인 형상에 의한 가공의 어려움, 양산을 전제로 한 제조 프로세스를 확립할 수 없었기 때문임
  - 이는 아무리 우수한 특성을 나타내도 생산 프로세스의 확립 없이는 실용화로 이어지지 못한다는 사실을 보여준 것으로, 이에 비해 그래핀의 생산 프로세스는 단순하여 사업화 가능성이 높은 것으로 판단됨

5) 1㎚= 10억분의 1m

Ⅱ 그래핀의 기술 현황

1. 그래핀 합성과 응용분야

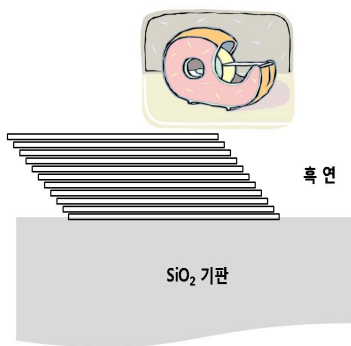
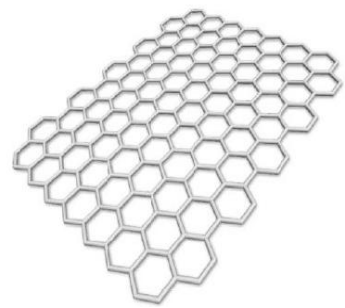
▶ 그래핀 합성

- 현재까지 이루어진 그래핀의 개발은 크게 그래핀을 대량 생산할 수 있는 그래핀 「합성분야」와 생산된 그래핀을 적용하여 기존의 재료를 대체하여 성능을 개선시킬 수 있는 「응용분야」로 진행되고 있음
- 현재 그래핀을 생산하는 방법은 크게 4가지 Process로 구분되나, 본격 대량생산에 이르기까지는 일정 기간이 소요될 것으로 예상됨
  - 셀로판테이프를 활용한 기계적 박리법
  - 메탄과 수소 등과 탄소의 반응을 이용한 화학증착법
  - 실리콘 카바이드를 한층 한층 쌓아올려 만드는 에피텍셜 합성법
  - 산화-환원 반응을 이용한 화학적 박리법 등

가. 기계적 박리법

- 기계적 박리법은 다층으로 구성된 흑연 결정에서 기계적인 힘으로 한 층을 벗겨내어 그래핀을 만드는 방법임
  - 연필심에서 종이로 흑연의 얇은 막이 밀리면서 글씨가 부드럽게 써지듯이 마찰을 이용해 흑연 결정으로부터 그래핀을 생성시키는 방법임
- SiO_2 기판 위를 연필심으로 문지르면 그래핀의 주원료인 흑연이 기판에 쌓이게 됨
  - 이 때 겹겹이 쌓여있던 흑연을 테이프로 층층이 벗기면, 여러 층의 흑연이 유리 위에 붙어있는 상태가 됨
  - 테이프를 반복적으로 붙였다가 떼기를 반복하면 유리판 위에는 한두 겹의 그래핀이 남게 됨

기계적 박리법 모식도

	
Peeling Process	그래핀 생성

자료 : 당행 재구성

- Peeling Process 이후, 환원 분위기에서 열처리를 통해 그래핀에 잔류한 접착제 성분을 제거시킴

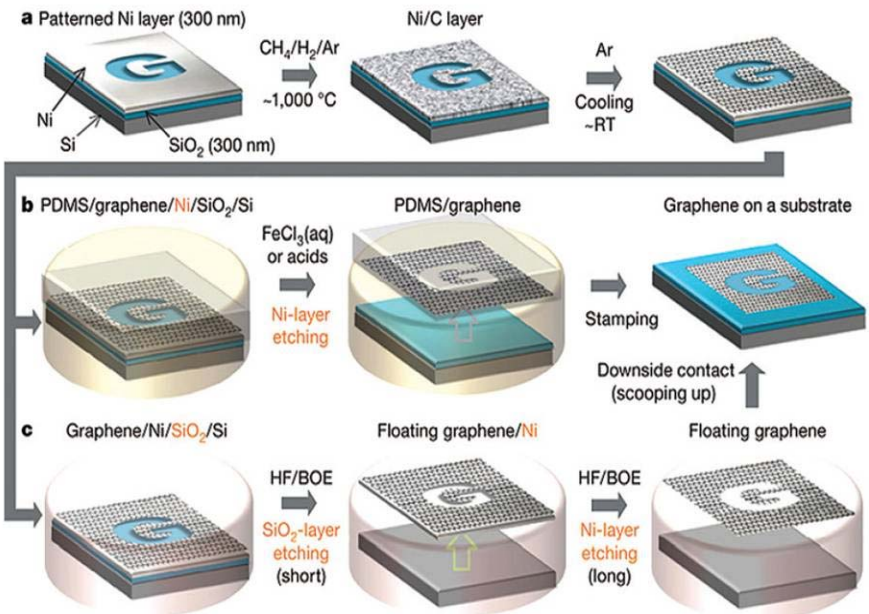
● 기계적 박리법으로 제조된 그래핀은 크기와 형태를 제어할 수 없기에 소자 및 전극재료 등 산업화로의 응용에 제한이 있음

- 또한 그래핀의 대면적 성장이 불가능하며, 대량 생산을 위한 공정확보 역시 불가능하기에 실제 상업적인 측면에서는 큰 제약이 있음

나. 화학증착법

● 화학증착법은 고온에서 탄소 또는 합금을 잘 형성하거나, 탄소와의 흡착성이 우수한 전이금속을 촉매로 사용하여 그래핀을 합성하는 방법임

화학증착법 모식도



자료 : 2011 그래핀 워크샵(지식경제부), 2011

- Ni, Cu, Pt 등과 같이 탄소를 잘 흡착하는 전이금속을 촉매층으로 SiO_2 기판 위에 증착하고, 1,000℃의 고온에서 메탄, 수소 등의 혼합가스 분위기에서 탄소가 촉매 층과 반응하여 적절한 양의 탄소가 촉매 층에 녹아 들어가거나 흡착되도록 함
  - 이 후 냉각을 하면 촉매 층에 포함되어 있던 탄소원자들이 표면에서 결정화되면서 그래핀 결정구조를 형성하게 됨
  - 합성된 그래핀은 촉매층을 제거함으로써 기판으로부터 분리시킨 후 원하는 용도에 맞게 사용할 수 있음

다. 에피텍셜 합성법

- 에피텍셜 합성법은 실리콘 카바이드(SiC)와 같이 탄소가 결정에 흡착되거나 포함되어 있는 재료를 약 1,500℃의 고온 분위기에서 열처리하여 그래핀을

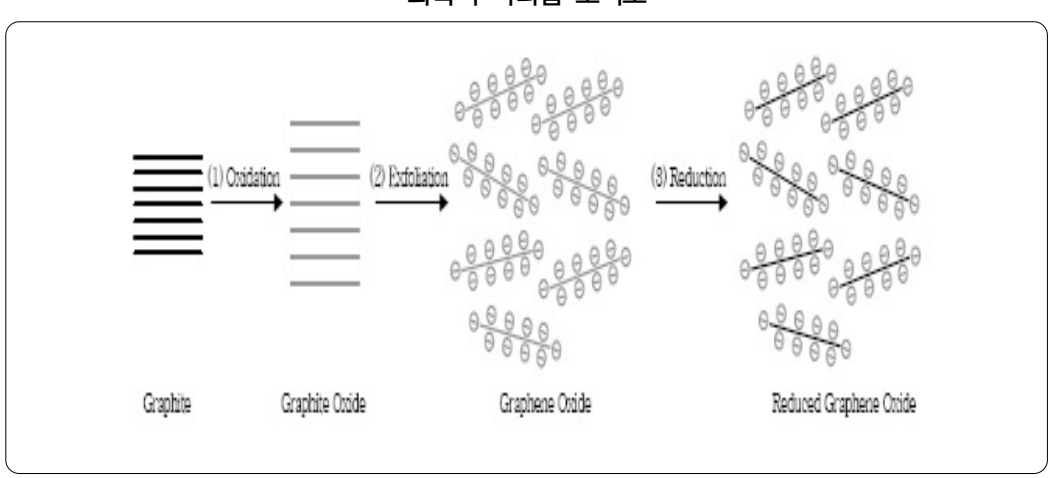
형성함

- 열처리 공정 중 탄소가 실리콘 카바이드 표면의 결을 따라 성장하면서 그래핀이 형성됨
- 에피텍셜 합성법은 기계적 박리법이나 화학적 증착법에 의해 성장된 그래핀보다 특성이 뛰어나지 못하며 재료가 비싸고 제작이 어렵다는 단점이 있어 이를 극복하기 위한 연구가 진행 중임

라. 화학적 박리법

- 화학적 박리법은 그래핀의 대면적 성장과 대량생산이라는 두 가지 목표에 가장 근접해 있는 방법으로 알려져 있으며, 흑연의 산화-환원 특성을 활용한 방법임
  - 흑연을 강산과 산화제 등으로 산화시켜 산화 흑연(Graphite Oxide)을 제작 후, 물과 닿게 하면 산화 흑연의 강한 친수성으로 물 분자가 면과 면 사이에 침투함
  - 물 분자에 의해 산화 흑연의 면간 간격이 벌어지면, 초음파 분쇄기 등을 통해 쉽게 산화 그래핀 시트를 생산할 수 있음

화학적 박리법 모식도



자료 : 2011 그래핀 워크샵(지식경제부), 2011

– 이 후 환원(Reduction)공정을 통해 불순물을 제거하면 그래핀이 생성되나, 이 환원공정에서 불순물 발생 등의 단점이 있음

- 이 중 흑연의 화학적 박리법과 화학증착법이 가장 상용화에 유리한 것으로 알려져 있으며, 현재 대량 생산이 가능하다고 알려진 미국 벤처 기업들은 화학적 박리법으로, 국내 기업들은 화학증착법으로 그래핀을 Pilot 생산하고 있음

▶ 그래핀 응용 분야

가. 투명전극

- 현재 일반적으로 사용되고 있는 투명 도전막인 ITO(Indium Tin Oxide)를 대체할 수 있는 재료로서 그래핀이 적용되고 있으며, 터치패널, Flexible 패널 등으로 적용된 시제품도 개발되고 있음

나. 투명 디스플레이

- 반도체 공정에 적용가능한 대면적 합성기술과 그래핀으로 회로를 구성할 수 있는 패터닝 기술을 통해 투명 디스플레이에 적용하여 Flexible 특성 구현이 가능함

다. 이차전지 전극 재료 등

- 전기자동차 개발을 위한 고효율, 장수명의 리튬이온 2차전지(Li-ion Battery)에 대한 요구가 높아지는 가운데 그래핀의 넓은 표면적과 안정적인 결합구조 등을 활용하여, 이차전지 및 슈퍼 커패시터 전극재료 등으로 개발이 진행되고 있음

2. 국내·외 특허 동향

▶ 국가별 특허 동향

- 그래핀과 관련된 특허는 2000년 이후부터 본격적으로 출원되기 시작하여 최근 3년간 급격하게 증가하는 추세를 보임
- 우리나라는 반도체 및 디스플레이 분야의 기술을 바탕으로 반도체 분야가 76건으로 가장 많은 특허가 출원되고 있으며, OLED 44건, 고강도 복합재가 36건 및 이차전지 30건 순임

주요 국가별 응용분야별 특허 분석

(단위 : 건)

구 분		미국	유럽	일본	한국	합 계
디스플레이	터치패널	28	-	-	26	54
	OLED	37	18	28	44	127
	스마트 윈도우	2	-	-	2	4
에너지	이차전지	79	16	17	30	142
	슈퍼 커패시터	17	3	1	13	34
	고강도 복합재	43	5	6	36	90
복합소재	복합필름소재	17	1	-	3	21
	전자파차폐 소재	30	-	1	27	58
	고내식 강판	5	-	1	14	20
반도체		89	6	34	76	205
방 열		22	1	9	9	41
기 타		185	38	68	74	365
합 계		554	88	165	354	1,161

자료 : 차세대 신소재 그래핀의 기술현황 및 연구개발 동향, 하연, 2011

– 상대적으로 미국은 이차전지와 반도체 부문에 특허를 집중적으로 출원하고 있는 추세임

- 응용분야별로는 반도체 부문이 205건으로 특허 집중도가 가장 높았으며, 다음으로는 이차전지 142건, OLED 127건, 고강도 복합재 90건 순임
- 분야별로 특허 현황에서 집중되는 분야는 그래핀의 상용화 가능성이 높고 향후 시장 파급효과가 큰 분야라고 할 수 있음
- 실제로 이차전지 시장의 경우, 음극 및 양극재에 그래핀을 첨가시킴으로써 고용량·고출력을 구현할 수 있는 장점이 있기 때문에 국내·외에서 다양한 연구가 진행되고 있으며, ITO를 대체할 수 있는 현존 가장 유력한 소재이기 때문에 디스플레이 분야에서도 꾸준한 관심을 모으고 있음
- 한국은 이차전지와 디스플레이 분야에 강국으로 자리매김하고 있는 상황에서 그래핀의 조기 상용화를 실현할 경우 독보적인 글로벌 시장 강자로서 군림할 수 있는 잠재력을 보유하고 있음

▶ 주요 출원인 현황

- 주요 출원인 Top 10을 살펴보면 삼성전자가 36%(104건)로 가장 많은 특허를 출원하고 있으며, 그 뒤를 GSI(日)가 15%(43건), KIST(한국과학기술연구원) 14%(41건) 순을 나타내고 있음
  - Top 10 내에 국내 연구기관이 5개를 나타내고 있어, 최근 들어 한국이 그래핀 강국으로 성장한 것으로 나타남

주요 출원인 분석

출원인	삼성전자	GSI	KIST	IBM	성균관대	삼성 테크윈
출원건수	104	43	41	21	17	13

자료 : 차세대 신소재 그래핀의 기술현황 및 연구개발 동향, 하연, 2011

  - 주요 출원인 중 GSI의 경우, 2002년 42건을 출원한 이후 2005년의 1건이 전부이기 때문에, 그래핀에 대한 R&D가 중단된 것으로 판단됨

▷ 특허 추이에 따른 상용화 가능성 검토

- 전세계적으로 최근 2~3년 들어 그래핀 관련 분야 특허가 집중적으로 출원되고 있어 기술적인 측면에서는 이미 레드오션으로 분류할 수 있음
- 보통 특정 기술의 특허 건수가 급격히 증가한 이후 5년 이내에 상용화가 되고 있다는 선례를 감안 시, 그래핀의 경우에도 현재 개발추이를 고려했을 때, 향후 5년 이내에 다양한 분야로 상용화 가능성이 충분하다고 판단됨
- 결과적으로 그래핀의 상용화 시점을 고려해 본다면 현재 시점에서 본 사업을 주축으로 그래핀 상용화 기술개발에 집중적인 투자가 필요하며, 이제는 Catch-Up 방식에서 벗어나 Lead-Up 전략을 구사하여 글로벌 시장을 선점하는 것이 중요한 과제임

▷ 국내 특허 동향

- 최근 그래핀 관련 특허출원 동향 조사에 따르면 그래핀을 최초로 분리에 성공한 2004년 이후 서서히 증가하다가 2009년에 급증한 것으로 나타났음
  - 그래핀을 초고속 반도체, 투명전극, 나노구조체, 태양전지 등에 적용하는 연구가 활발히 진행되고 있는 것으로 분석됨
- 구체적으로 살펴보면, 2005년 및 2006년에 각각 3건 및 6건의 특허출원으로 미미한 수준이었으나, 2007년 및 2008년에 각각 23건 및 44건의 특허출원으로 서서히 증가하였음
  - 재료/제조 부문 95건, 나노구조체 25건, 전자소자 51건, 2차 전지 등 에너지 분야 전극 부문 38건, 태양전지 18건 및 디스플레이 부문 10건 등의 순으로 연구 개발 활동이 이루어지는 것으로 조사됨
- 모든 기술분야별 특허출원이 2009년 이후에 급증하는 동일한 패턴을 가지고 있음

특허출원 현황

(단위 : 건)

연도	재료·제조	전자소자	전극	나노구조체	조성물	태양전지	디스플레이	기타	총계
2005년	0	0	0	1	1	0	0	1	3
2006년	1	2	1	0	0	1	0	1	6
2007년	8	8	3	0	1	1	0	2	23
2008년	14	10	3	6	4	4	0	3	44
2009년 이후	72	31	31	18	17	12	10	12	203
계	95	51	38	25	23	18	10	19	279

자료 : 차세대 신소재 그래핀의 기술현황 및 연구개발 동향, 하연, 2011

Ⅲ 그래핀의 시장 현황

1. 시장 전망

▶ 시장 규모

- 현재 그래핀 시장은 기초 및 응용연구 단계에 머무르고 있으나, 3~4년 이후 본격적인 상용화가 시작될 것으로 전망되어 2015년 이후 폭발적으로 확대될 것으로 예상됨
- 2015년 세계시장 규모는 300억 달러 규모로 예상되며, 2030년까지 연평균 22.1%의 성장률로 시장 확대가 전망됨
  - ITO를 대체할 수 있는 투명전극 분야로 확대되면, 디스플레이 시장에 적용될 수 있어 1,200억 달러의 시장이 예상됨
  - 전기자동차 등을 위한 이차전지 및 슈퍼 커패시터 전극으로 응용되면, 약 1,631억 달러의 시장이 형성될 것으로 보임

그래핀 세계시장 규모

(단위 : 억달러)

분야 \ 연도	2015년	2020년	2025년	2030년
투명전극	59	203	547	1,200
이차전지용 전극	54	190	582	1,631
차세대 반도체	10	48	203	780
초경량/고강도 소재	80	183	360	652
방열재료	70	222	613	1,564
배리어/코팅재료	12	25	45	75
인쇄전자용 소재	15	29	53	98
전체시장	300	900	2,404	6,000

자료 : 그래핀 응용 기술 연구개발 동향 및 사업화 전망, KEIT, 2012

▶ 응용분야별 시장 점유 전망

- 그래핀 기반 산업은 우리나라가 R&D 단계부터 세계 최고 수준의 경쟁력을 갖춘 것으로 판단됨
  - 반도체, 디스플레이, 자동차 등 세계 최고수준의 국내 산업과 융합하여 상용화 기술을 획득할 때 세계시장의 높은 점유율 달성이 가능할 것임

그래핀 세계시장 점유율 전망

(단위 : 억원, %)

응용분야 \ 연 도		전 망				최종 점유율
		2015년	2020년	2025년	2030년	
투명전극	금액	47	147	356	690	58.0
	점유율	80.0	72.5	65.0	57.5	
이차전지용 전극	금액	5	25	93	310	19.0
	점유율	10.0	13.0	16.0	19.0	
차세대 반도체	금액	4	20	91	371	48.0
	점유율	40.0	42.5	45.0	47.5	
초경량/고강도 복합소재	금액	8	25	63	138	21.0
	점유율	10.0	13.8	17.5	21.3	
방열소재	금액	14	59	202	618	40.0
	점유율	20.0	26.5	33.0	39.5	
배리어/ 코팅소재	금액	1	4	10	22	30.0
	점유율	10.0	16.5	23.0	29.5	
인쇄전자용 소재	금액	2	5	12	29	30.0
	점유율	10.0	16.5	23.0	29.5	
금액 합계		81	285	828	2,178	36.0
점유율		27.0	31.7	34.4	36.3	-

자료 : 그래핀 응용 기술 연구개발 동향 및 사업화 전망, KEIT, 2012

Ⅳ 사업화 유망 분야

▶ 전략적 지원 분야

- 우리나라의 경우, 특허가 OLED, 이차전지 및 반도체 분야에 집중되고 있어 상기 분야 사업화가 가장 유망할 것으로 예상됨
  - 그러나 다양한 기술개발의 사례에서 보여지듯이 특허가 사업화에 연결되기까지 보통 5년의 기간이 소요되는 것을 감안하면, 당장의 사업화는 힘들 것으로 예상됨
- 그래핀의 대표적 수요산업인 디스플레이, 반도체, 이차전지, 자동차 등의 전방산업이 세계 수준이므로, 사업 성공시 커다란 경제 산업적 파급효과와 고용창출이 예상됨
  - 향후에도 세계적 경쟁우위 산업으로 성장하기 위해서는 후방산업인 부품소재 산업의 경쟁력 확보가 필수적임

▶ 유의 사항

- 고강도 복합재, 전도성 잉크, 방열 재료 등은 디스플레이, 이차전지 소재 등에 비해 그래핀 적용 상용화 가능성이 떨어질 것으로 예상됨
  - 현재 단일 그래핀만의 물성은 논문 등을 통해 검증되었으나 복합화를 통한 물성 극대화 기술은 알려진 바가 없어 고강도 복합재의 상용화는 상당 기간이 소요될 것으로 예상됨
  - 전도성 잉크 등으로의 적용을 위해서는 프린팅 및 기판 종류별 그래핀 분산의 최적화를 통한 코팅성 및 안정성 등을 검증해야 하며, 그래핀과 함께 첨가될 고분자, 첨가제 등과의 조성 확보기술이 선행되어야 할 것임