

그래핀 원스텝 전사(Graphene One-Step Transfer) 공정 기반 다층 그래핀 잔여분말 제거 기술 연구

우채영^a · 조영수^b · 홍순규^a · 이형우^{a,b,c,*}

^a부산대학교 나노융합기술학과, ^b부산대학교 에너지융합기술연구소, ^c부산대학교 나노에너지공학과

A Study on Residual Powder Removing Technique of Multi-Layered Graphene Based on Graphene One-Step Transfer Process

Chae-young Woo^a, Yeongsu Jo^b, Soon-kyu Hong^a and Hyung Woo Lee^{a,b,c,*}

^aDepartment of Nano Fusion Technology, Pusan National University, Busan 46241, Republic of Korea

^bResearch Center of Energy Convergence Technology, Pusan National University, Busan 46241, Republic of Korea

^cDepartment of Nanoenergy Engineering, Pusan National University, Busan 46241, Republic of Korea

(Received January 17, 2019; Revised January 31, 2019; Accepted January 31, 2019)

Abstract In this study, a method to remove residual powder on a multi-layered graphene and a new approach to transfer multi-layered graphene at once are studied. A graphene one-step transfer (GOST) method is conducted to minimize the residual powder comparison with a layer-by-layer transfer. Furthermore, a residual powder removing process is investigated to remove residual powder at the top of a multi-layered graphene. After residual powder is removed, the sheet resistance of graphene is decreased from 393 to 340 Ohm/sq in a four-layered graphene. In addition, transmittance slightly increases after residual powder is removed from the top of the multi-layered graphene. Optical and atomic-force microscopy images are used to analyze the graphene surface, and the Ra value is reduced from 5.2 to 3.7 nm following residual powder removal. Therefore, GOST and residual powder removal resolve the limited application of graphene electrodes due to residual powder.

Keywords: residual powder, removing, graphene, one-step transfer, sheet resistance

1. 서 론

그래핀(graphene)은 sp^2 결합을 하는 탄소 단일원자층으로 이루어져 있으며 탄소나노튜브(carbon nanotubes)[1]와 같은 탄소 동소체 중에서도 2차원 구조의 물질로 분류된다[2, 3]. 그래핀은 전기적, 화학적, 기계적 특성이 뛰어나고 높은 전기 이동도($\sim 200,000/\Omega\text{-cm}$)와 열적 안정성 등 우수한 특성을 갖는 소재이며[4, 5] 전극[6], 트랜지스터[7] 등 다양한 분야에서 연구되고 있다.

이러한 그래핀은 기계적 박리법[8], 산-환원을 이용한 화학적 합성법[9], 화학기상증착법(chemical vapor deposition,

CVD)[10] 등에 의해 합성된다. 특히 화학기상증착법은 니켈(Ni), 구리(Cu)등의 촉매 금속 표면에 고온의 탄화수소 기체를 반응시켜 탄소의 용해도에 따라 그래핀을 합성하는 방법이며, 고순도 및 대면적 그래핀 합성이 가능한 장점이 있다[11]. 이 방법은 1000°C 이상의 고온에서 합성되며 합성 후 그래핀은 촉매 금속 박막 또는 금속판 위에 매우 얇은 층으로 존재한다. 따라서 그래핀을 다양한 응용 분야에 사용하기 위해서 원하는 기판으로 전사하는 방법이 반드시 필요하다.

그래핀 전사 방법은 크게 2가지로 습식 전사(wet transfer) 와 건식 전사(dry transfer)로 나뉜다. 습식 전사는

- 우채영: 학생, 조영수: 학생, 홍순규: 학생, 이형우: 교수

*Corresponding Author: Hyung Woo Lee, TEL: +82-51-510-6115, FAX: +82-51-514-2358, E-mail: LHW2010@pusan.ac.kr

고분자 물질인 Poly(methylmethacrylate) (PMMA), Poly(bisphenol-a carbonate)(PC) 등을 그래핀 표면에 스핀 코팅 (spin coating)하고, 이를 지지 층으로 이용하여 그래핀을 원하는 곳으로 전사하는 방법이며, 건식 전사는 열 박리 테이프(thermal released tape)를 그래핀 표면에 부착하고 그래핀을 전사한 뒤 열을 가하여 테이프를 박리하는 방법이다. 건식 전사의 경우, 대부분 테이프의 박리 과정에서 그래핀 일부가 함께 박리 되거나 그래핀 표면에 테이프 잔여분말이 남아 결함이 생긴다[12].

습식 전사는 가장 일반적으로 알려진 그래핀 전사 방법이지만 용액 공정으로 인한 공정 호환성의 문제가 있으며, 그래핀의 결함을 최소화시킬 수 있는 장점이 있지만 사용되는 고분자를 제거하는 과정에서 완전히 제거되지 않아 잔여분말이 그래핀 표면에 남게 되어 다층의 그래핀 전사 시 전사된 층마다 그래핀 표면에 잔여분말이 쌓이게 된다. 이는 그래핀을 사용하여 전기적 특성 및 그래핀을 응용하는데 있어 치명적이기 때문에 많은 연구자들은 잔여분말을 제거하기 위한 방법을 제시하였다. 일반적으로는 고분자 제거 용매인 아세톤에 고분자 물질을 담그는 시간을 조절하거나[13] 용매를 증기화시켜 잔여분말을 제거하였으며[14], 높은 온도로 가열하여 열 수축을 통해 고분자를 제거하기도 하였다[15]. 그러나, 이런 방법들의 경우 높은 온도와 장시간의 공정이 필요하며 공정 이후에도 고분자 잔여분말이 남게 되므로 다른 잔여분말 제거 공정 연구의 필요성이 대두되고 있다.

본 연구에서는 고분자 잔여분말을 최소화 하기 위해 PMMA/그래핀에 구리/그래핀을 반복 전사하여 다층 그래핀을 만들고, 원하는 기판에 다층 그래핀을 한번에 전사하는 그래핀 원스텝 전사(graphene one-step transfer, GOST) 방법을 제안하였으며, 이 방법을 통해 그래핀 표면에 남게 되는 PMMA 잔여분말을 최소화하였다. 또한 전사 후 잔여분말 제거 공정(residual powder removing process)을 거쳐 표면에 있는 잔여분말을 제거한 후 특성을 확인하였다.

2. 실험 방법

2.1. 그래핀 합성

그래핀 합성을 위해서 구리 호일(copper foil, JX Nippon Mining & Metals Corporation, Thickness: 35 μm)을 금속 촉매로 사용하였다. 그래핀 합성을 위해 화학기상증착법을 이용하였으며 자체 제작한 석영(quartz)관 퍼니스(furnace, ㈜ISAC Research)를 사용하였다. 20°C/min의 속도로 1,030°C까지 승온 시킨 후, 같은 온도로 약 30분간 수소(H_2) 분위기에서 전처리 과정을 거쳤다. 이후, 1,030°C에서 30분 간 수소와 메테인(CH_4)을 각각 30 sccm, 50

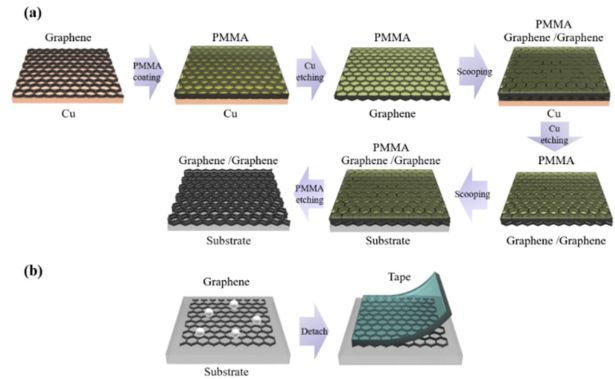


Fig. 1. Schematics of (a) graphene one-step transfer process and (b) residual powder removing process.

sccm 유량으로 반응시켜 그래핀을 합성하였다.

2.2. 그래핀 전사 및 잔여분말 박리

화학기상증착법을 이용해 합성한 그래핀을 습식 전사하기 위해 그래핀/구리 표면에 아니솔(anisol) 용매에 PMMA(Sigma Aldrich, M_w : ~120,000 g/mol)를 9 wt% 녹여 600 rpm 속도로 스핀 코팅하고, 70°C에서 10분간 경화 공정을 거쳐 구리/그래핀 표면에 고분자 지지층을 형성시켰다. 구리 에칭 용액(FeCl_3 , Alfa Aesar)을 이용해 구리를 제거하고 에칭 용액이 그래핀 표면에 남지 않도록 증류수(deionized water)로 세척하였다.

본 연구에서는 PMMA/그래핀을 원하는 기판으로 층별로 직접 전사하지 않고, PMMA/그래핀에 구리/그래핀을 전사한 후 구리를 제거하는 과정을 반복하여 PMMA 한 층에 다층의 그래핀이 적층된 상태로 제작하였다. 최종적으로, 다층의 그래핀을 원하는 기판에 전사한 후 30분 동안 60°C의 아세톤을 이용하여 PMMA를 제거한 후 공정을 완료하였다. (그림 1(a))

이 공정을 통해 전사된 그래핀 표면에 스카치 테이프(3 M)를 붙였다 떼어내는 잔여분말 제거 공정(그림 1(b))을 거쳐 표면의 잔여분말 제거 여부 및 특성 변화를 확인하였다.

2.3. 그래핀 특성 평가

라만 분광법(raman spectroscopy, UniNano Tech UniRAM-II, $\lambda = 532 \text{ nm}$)을 통하여 전사된 그래핀의 품질(quality)을 확인하고 층 개수에 따른 피크(peak)를 비교하였다. 라만 분광법은 산란 현상을 통해 재료의 구조를 분석하는 방법이다. 일반적으로 그래핀의 경우 1580 cm^{-1} 부근에서 흑연과 관련된 물질들에 공통으로 나타나는 G 피크를, 2700 cm^{-1} 부근에서 2D 피크를[16] 나타낸다. 1350 cm^{-1} 부근에서 나타나는 피크는 D 피크로, 그래핀의

결합 존재여부를 나타낸다.

그래핀의 전기적 특성을 분석하기 위해, 4-point-probe (AiT, CMT-ST2000N)를 이용하여 그래핀의 면 저항을 측정하였다. 4-point probe의 경우 1 mm 간격으로 정렬된 4 개의 탐침이 전류 및 전압을 측정하여[17] 전사된 그래핀의 면 저항 값을 계산한다. 또한 자외선-가시광선 분광 분석법(ultra violet-visible spectroscopy, Thermo Fisher Scientific, EVO 300 PC)을 실시하여 전사된 그래핀의 층 수에 따른 투과도를 비교하였다. 빛이 시편을 통과하게 되면 입사된 빛과 시편을 통과한 빛의 강도를 비교하여 시편의 투과도를 확인하고, 가시광선인 400~700 nm 영역에서의 그래핀 투과도를 확인하였다.

광학 현미경(optical microscope, Nikon, ECLIPSE LV150) 및 AFM(atomic force microscopy, Park System, Park NX10)를 통해 전사된 그래핀의 표면 및 전사 과정 중에 생겨 남아있는 잔여분말 및 잔여분말 박리 후의 표면을 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 전사된 그래핀의 라만 분석

그림 2는 SiO₂ 기판에 전사된 그래핀의 라만스펙트럼 결과를 보여준다. 한 층만 전사된 그래핀부터 GOST 공정을 통해 4개의 층까지 쌓여진 그래핀의 측정 결과를 비교하였으며, 단일 층의 경우 D 피크가 현저히 낮게 나타나며 G 피크와 2D 피크 강도(intensity)의 비율(I_{G/2D})이 0.5 정도로 나타나는 것을 확인할 수 있다. 이는 화학기상증착법을 통해 합성된 그래핀이 단일 층으로 성장 및 전사되었음을 나타내며[18] 전사 과정에서 생긴 결함이 현저히 적다는 것을 나타낸다. 2층 ~ 4층으로 전사된 그래핀 수가 많아질수록 D 피크가 소폭 증가함을 보이나 변화하는 강도가 크게 변하지 않으므로 GOST 공정에서 발생하는 결함이 적음을 확인할 수 있었다. I_{G/2D} 값은 각각 0.92, 0.94, 1.02의 결과를 보였으며, 그래핀 층이 쌓일수록 I_{G/2D} 값이 증가하여 단일 층이 아닌 다층의 그래핀이 전사 되었음을 확인할 수 있었다.

3.2. 그래핀 층 수 및 잔여분말 박리 여부에 따른 전기 전도도 및 투과도 변화

표 1은 GOST 공정 후 잔여분말 제거 공정 유무에 대한 그래핀 적층 수에 따른 면저항 값의 변화를 나타낸다. 2~4 개의 층으로 적층된 그래핀의 평균 면저항 값은(그림 3(a), GOST) 680.35 ± 109 Ohm/sq, 567.06 ± 100 Ohm/sq, 393.67 ± 100 Ohm/sq으로 측정되었다. 즉, 그래핀 수가 증가할수록 전도층 증가로 인해 면저항 값이 적층수와 비례하여

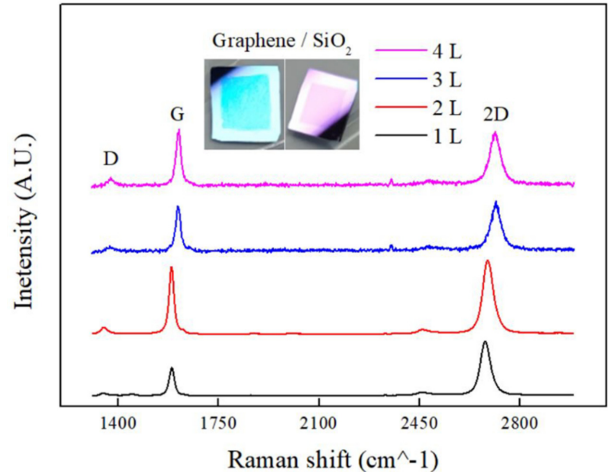


Fig. 2. Raman spectrum of one-step transferred graphene on SiO₂.

Table 1. Sheet resistance of one-step transferred graphene and after exfoliation of residue graphene

	2 Layer	3 Layer	4 Layer
GOST (Ohm/sq)	680.35 ± 109	567.06 ± 100	393.67 ± 100
GOST-Ex (Ohm/sq)	635.39 ± 100	506.55 ± 100.5	340.82 ± 75

감소하였다. 또한, 잔여분말의 박리공정 과정을 진행한 후에도 면저항을 측정한 결과(그림 3(a), GOST-Ex), 면저항 값은 635.39 ± 100 Ohm/sq, 506.55 ± 100.5 Ohm/sq, 340.82 ± 75 Ohm/sq으로 확인 되었으며, 5개 층 이상의 그래핀을 전사한 후 잔여분말 제거 공정을 진행하였을 때 역시 면저항의 감소 및 그림 3(a)와 같은 경향성을 나타내었다. 잔여분말 제거 공정을 통해 면저항 증가 인자를 제거함으로써 면저항이 감소함을 확인할 수 있었다.

그림 3(b)는 그래핀 적층 수에 따른 투과도 변화를 보여준다. 투과도 측정을 위해 그래핀은 유리 기판에 전사되었으며, 550 nm 파장의 가시광선을 기준으로 2-4 층의 그래핀은 각각 90.32%, 88.25%, 85.71%의 투과도를 가짐을 확인할 수 있었다. 잔여분말 제거 공정이 진행된 후 측정 한 결과 값은 각각 90.39%, 88.61%, 85.76%로서 투과도는 크게 변화하지 않음을 확인할 수 있었다(그림 3(b), -Ex). 이는 본 연구에서 제안한 잔여분말 제거 공정이 잔여분말만 제거하고 그래핀 층을 제거하지 않았다고 할 수 있다. 잔여분말 제거 공정 후에도 투과도의 차이가 거의 없는 것은 그래핀 표면에 부분적으로 존재해 있던 잔여분말이 제거된 결과라 할 수 있다.

3.3. 전사된 그래핀과 잔여분말 제거 공정 후의 표면 분석

그림 4에서 보듯이, GOST 공정 및 잔여분말 제거 공정

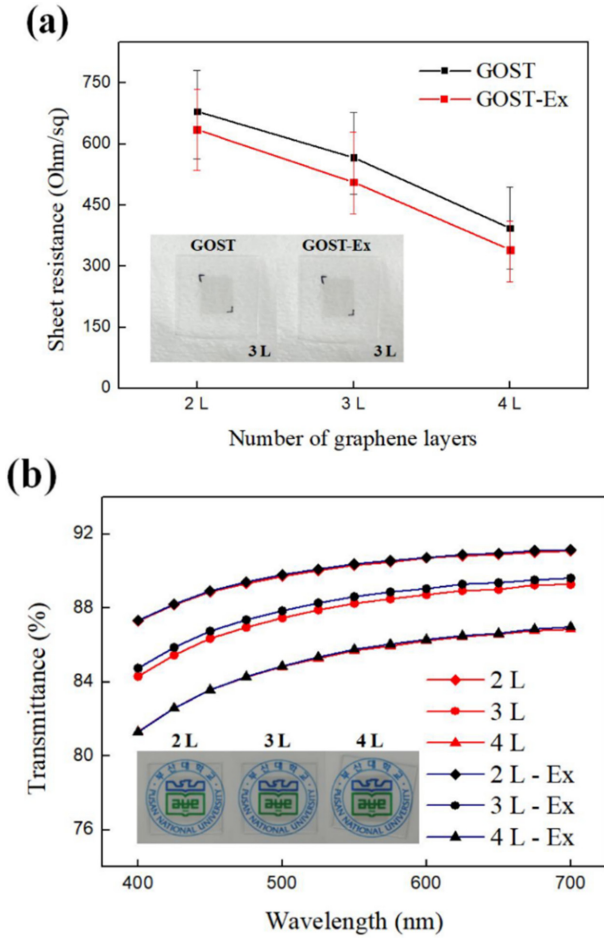


Fig. 3. (a) Sheet resistance and (b) transmittance of one-step transferred graphene and residual powder removed graphene by residual powder removing process.

을 통해 전사된 그래핀의 표면 분석을 위해 4층의 그래핀이 전사된 시편의 광학 현미경과 AFM 이미지를 측정하고 분석하였다. 그림 4(a), (b)는 4층의 그래핀 전사 후와 잔여분말 제거 공정 후의 그래핀-기판 경계면 부분을 광학현미경으로 촬영한 이미지를 보여준다. 그림에서 그래핀과 유리 기판의 경계면을 뚜렷하게 확인할 수 있으며, 그림 4(a)에서와 같이 화살표로 구분 되어 있는 그래핀 표면의 잔여분말이 그림 4(b)에서는 제거 되었음을 확인할 수 있다. 즉, 그래핀 표면에 존재하는 잔여분말들이 잔여분말 제거 공정을 통해 제거 되었으며, 잔여분말 제거 공정 이후에도 기판과 그래핀의 경계면을 뚜렷하게 확인할 수 있으므로 이 과정이 그래핀을 박리하지 않음을 알 수 있다.

전사 후(그림 4(c))와 잔여분말 제거 공정 후(그림 4(d))의 그래핀 표면을 확인한 결과, 평균 거칠기를 나타내는 R_a 값이 전사 후는 5.214 nm였으며, 잔여분말 제거 공정 후는 3.755 nm로 평균 거칠기 값의 감소를 확인할 수 있

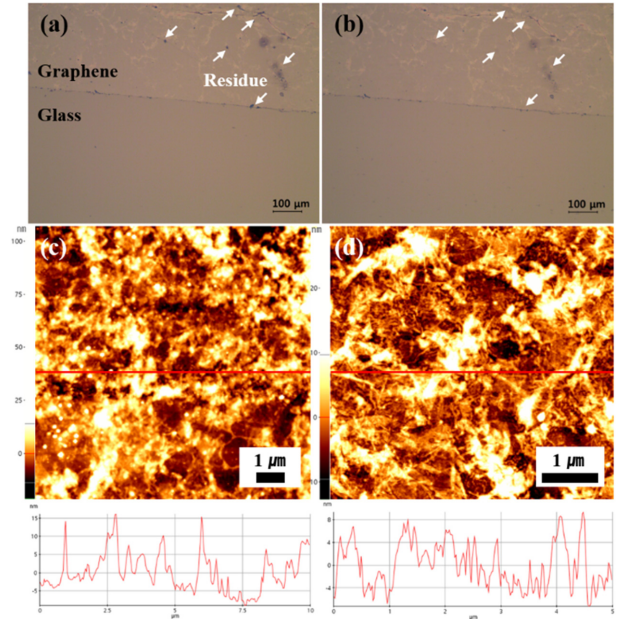


Fig. 4. Optical microscopy images and atomic force microscopy images of (a), (c) one-step transferred graphene and (b), (d) residual powder removed graphene by removing process.

다. 또한 그림 4(c), (d)에 함께 표현된 라인 프로파일(line profile) 비교 결과, 전사 직후 R_a 값이 4.139 nm이며 잔여분말 제거 이후 3.418 nm로 감소하였다. 이는 광학현미경의 결과와 함께 미루어보아 잔여분말 제거의 효과로 전사된 그래핀 표면의 거칠기가 개선 되었음을 확인할 수 있다.

4. 결 론

본 논문에서는 화학기상증착법으로 합성된 그래핀을 원하는 기판으로 전사하여 다층 그래핀을 적층할 때 발생할 수 있는 잔여분말을 최소화하는 공정 방법에 대해 연구하였다.

기존의 다층 그래핀 적층 방법은 반복된 습식 전사를 통해 이루어지므로 층마다 PMMA 잔여분말이 남아서 전기적, 화학적 특성을 떨어뜨리는 요인이 될 수 있으나, 본 연구에서 제안한 GOST 방법을 통해 맨 위층만 PMMA를 코팅하여 그래핀 적층 구조에서 층마다 잔여분말이 존재하지 않는 결과를 얻을 수 있었다. 라만 분광법을 통해, GOST 방법으로 결함이 거의 없이 그래핀의 적층이 원하는대로 이루어졌음을 확인하였다.

또한, GOST 방법으로 전사된 그래핀 다층 구조의 맨 위층은 여전히 PMMA 잔여분말이 남아 있으므로, 잔여분말 제거 공정을 통해 최종 PMMA 잔여분말도 제거하였다. 잔여분말 제거 전후에 대한 면 저항 측정 결과를 통해 전기적 특성이 향상되었음을 확인하였다. 적층된 그래핀 층

간의 접착력이 잔여분말과 그래핀 간의 접착력보다 크므로 제거 공정을 통해 그래핀은 박리 되지 않고 잔여분말만 제거할 수 있었으며, AFM 측정결과 평균 거칠기 값(R_a)이 5.214 nm에서 3.755 nm로 감소하는 것으로 보아 표면 거칠기 개선도 이루어졌음을 확인하였다.

본 연구를 통해 습식 전사를 통한 다층 그래핀 적층시 발생할 수 있는 PMMA 잔여분말을 최소화 하는 공정을 제안하였으며, 또한 남아있는 잔여분말도 최종적으로 완전히 제거하여 잔여분말이 없는, 전기적, 화학적 특성이 뛰어난 다층 그래핀 구조를 얻을 수 있는 잔여분말 제거 공정도 제시하였다. 본 연구에서 제안한 그래핀 원스텝 공정 및 잔여분말 제거 공정은 기존 PMMA 공정 방법에 비해 매우 간단하고 그래핀 적층하는 시간이 상대적으로 매우 짧아서 대면적, 대량 공정에 매우 큰 이점이 있으며, 또한 그래핀 습식 전사 이후 발생하는 잔여분말을 최소화하고 전사 후 그래핀의 투과도 유지 및 표면 거칠기 개선을 통해 잔여분말에 의한 그래핀 응용 한계점을 해결할 수 있을 것으로 사료된다.

감사의 글

이 과제는 부산대학교 기본연구지원사업(2년)에 의하여 연구되었음.

References

- [1] S. K. Hong and H. W. Lee: J. Korean Powder Metall. Inst., **24** (2017) 248.
- [2] A. K. Geim: Science, **324** (2009) 1530.
- [3] X. Li, W. Cai, J. An, S. Kim, J. Nah, D. Yang, R. Piner, A. Velamakanni, I. Jung, E. Tutuc, S. K. Banerjee, L. Colombo and R. S. Ruoff: Science, **324** (2009) 1312.
- [4] Z. S. Wu, W. Ren, L. Gao, J. Zhao, Z. Chen, B. Liu, D. Tang, B. Yu, C. Jiang and H. M. Cheng: ACS Nano, **3** (2009) 411.
- [5] X. Liu, C. Z. Wang, M. Hupalo, H. Q. Lin, K. M. Ho and M. C. Tringides: Crystals, **3** (2013) 79.
- [6] 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** (2009) 706.
- [7] F. Xia, D. B. Farmer, Y. M. Lin and P. Avouris: Nano Lett., **10** (2010) 715.
- [8] P. Blake, E. W. Hill, A. H. Castro Neto, K. S. Novoselov, D. Jiang, R. Yang, T. J. Booth, and A. K. Geim: Appl. Phys. Lett., **91** (2007) 91.
- [9] D. Li, M. B. Müller, S. Gilje, R. B. Kaner and G. G. Wallace: Nature Nanotech., **3** (2008) 101.
- [10] A. Reina, X. Jia, J. Ho, D. Nezich, H. Son, V. Bulovic, M. S. Dresselhaus and J. Kong: Nano Lett., **9** (2009) 30.
- [11] P. R. Kidambi, B. C. Bayer, R. Blume, Z. J. Wang, C. Baetz, R. S. Weatherup, M. G. Willinger, R. Schloegl and S. Hofmann: Nano Lett., **13** (2013) 4769.
- [12] J. Kang, D. Shin, S. Bae and B. H. Hong: Nanoscale, **4** (2012) 5527.
- [13] B. H. Son, H. S. Kim, H. Jeong, J. Y. Park, S. Lee and Y. H. Ahn: Sci. Rep., **7** (2017) 18058.
- [14] H. Park, P. R. Brown, V. Bulović, and J. Kong: Nano Lett., **12** (2012) 133.
- [15] T. Uwanno, Y. Hattori, T. Taniguchi, K. Watanabe and K. Nagashio: 2D Materials, **2** (2015) 1.
- [16] M. S. Dresselhaus, A. Jorio, M. Hofmann, G. Dresselhaus, and R. Saito: Nano Lett., **10** (2010) 751.
- [17] F. M. Smits: Bell System Technical Journal, **37** (1958) 711.
- [18] L. M. Malard, M. A. Pimenta, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus: Phys. Rep., **473** (2009) 51.