

# 펄토초 레이저 펄스를 이용한 환원된 그래핀의 최소 선폭 패턴 구현에 관한 연구

정태인<sup>1</sup>, 김승철<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>부산대학교 인지메카트로닉스공학과 석사과정

<sup>2</sup>부산대학교 광메카트로닉스공학과, 인지메카트로닉스공학과 교수

## The study of optimal reduced-graphene oxide line patterning by using femtosecond laser pulse

Tae-In Jeong<sup>1</sup>, Seung-Chul Kim<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>Master Course, Dept. of Cogno-Mechatronics Engineering, Pusan National University

<sup>2</sup>Professor, Dept. of Optics and Mechatronics Engineering,  
Dept. of Cogno-Mechatronics Engineering, Pusan National University

**요약** 최근 레이저를 이용하여 환원된 친환경 그래핀 패턴 기술(Laser Induced Graphene, LIG)은 간단하고 효율적으로 원하는 형태로 다양한 기판 위에 패터닝하는 것이 가능하여 신축 유연 전자 소자, 박막 형태의 에너지 저장 소자 등과 같이 새로운 친환경 전자 소자 제작에 많이 활용되고 있다. 이러한 그래핀 패턴 구조를 이용한 전자 소자의 성능과 효율성을 높이기 위해서는 그래핀 고유의 2차원 특성을 유지하면서 가능한 최소한의 선폭을 구현할 수 있는 최적화된 레이저 패터닝 조건에 대한 연구가 필수적이다. 본 논문에서는 최근 레이저 그래핀 패턴 연구에서 많이 사용되는 Ti:sapphire 펄토초 레이저를 이용해서 그래핀 광-열 산화반응을 분석하여 최적화된 그래핀의 최소선폭을 구현하였다. 레이저 에너지의 확산 효과를 최소화하기 위하여 레이저 광강도와 레이저 스캔 속도를 조절하여 최적의 그래핀 특성을 나타내는 패턴을 연구하였으며 18  $\mu\text{m}$ 의 집속된 빔을 이용하여 최소 30  $\mu\text{m}$ 의 이차원 그래핀 선폭을 구현하였다.

**주제어** : 산화 그래핀, 환원된 산화 그래핀, 레이저 유도 그래핀, rGO 패턴, 펄토초 레이저

**Abstract** In recent years, laser induced graphene process have been intensively studied for eco-friendly electronic device such as flexible electronics or thin film based energy storage devices because of its simple and effective process. In order to increase the performance and efficiency of an electronic device using such a graphene patterned structure, it is essential to study an optimized laser patterning condition as small as possible linewidth while maintaining the graphene-specific 2-dimensional characteristics. In this study, we analyzed to find the optimal line pattern by using a Ti:sapphire femtosecond laser based photo-thermal reduction process. we tuned intensity and scanning speed of laser spot for generating effective graphene characteristic and minimum thermal effect. As a result, we demonstrated the reduced graphene pattern of 30 $\mu\text{m}$  in linewidth by using a focused laser beam of 18 $\mu\text{m}$  in diameter.

**Key Words** : Graphene, Reduced graphene oxide, Laser induced graphene, Minimum linewidth, Femtosecond laser direct writing

\*This work was supported by a 2-Year Research Grant of Pusan National University

\*Corresponding Author : Seungchul Kim(s.kim@pusan.ac.kr)

Received May 7, 2020

Accepted July 20, 2020

Revised June 19, 2020

Published July 28, 2020

## 1. 서론

Hummer's method[1]를 이용해서 얻어지는 Graphene Oxide(GO) 용액을 환원하여 그래핀 패턴을 구현하는 방법은 고품질의 그래핀 디바이스를 구현하는 간단한 방법이다. 이 중에서 레이저를 GO 용액에 조사하여 환원시키는 그래핀 패턴 구현 방법은 기존에 이용되었던 hydrogen sulfide, hydrazine 등의 화학적 물질을 이용한 환원방법 또는 표준대기압에서 325 °C에서 진행되는 고온환원 방법들과 비교할 때 친환경적이고 공정 단계가 간단하므로 그래핀 패턴을 구현하고자 하는 기관이나 소자에 최소한의 영향을 주면서 고품질의 reduced Graphene Oxide(rGO)을 얻을 수 있는 방법이다[2,3]. 이에 따라 레이저 패턴 방식을 이용한 rGO를 활용한 다양한 디바이스 개발에 관한 연구들이 계속되어지고 있으며, 특히 웨어러블 전자기기(flexible electronics)의 급격한 발전과 더불어 유연하면서도 신축성이 뛰어난 센서나 디스플레이에 고품질의 환원된 그래핀을 레이저 패턴 기술을 적용하고자 하는 연구들이 매우 활발하게 진행되고 있다[4-10]. 또한 전자기기의 발전과 함께 에너지 저장 소자의 소형화와 고효율화를 이루어내기 위한 연구에 뛰어난 전기화학적 특성을 가지고있는 그래핀을 적용하는 연구도 최근 보고되었다[11]. 예를 들어 슈퍼캐패시터는 활성탄소와 같이 비표면적이 넓은 탄소 소재를 이용하며 에너지의 저장용량은 탄소 소재 전극의 비표면적에 비례하기 때문에 비표면적이 넓은 그래핀을 구현하려는 연구들이 보고되었다[12]. 레이저를 이용하여 환원된 GO 패턴은 레이저의 에너지가 GO에 가해지는 순간 GO 표면에 붙어있던 카복실산(Carboxylic acid), 하이드록실기(hydroxyl group)와 같은 작용기들이 제거되

면서 안정적인 이차원 층이 형성되며 만들어지게 된다. 이렇게 형성된 rGO 패턴은 레이저 에너지에 의하여 국부적으로 열팽창이 유도될 수 있으므로 다른 원리를 통해서 구현된 그래핀 패턴보다 상대적으로 간단한 방법으로 높은 비표면적을 가진 rGO를 제작 가능하다는 장점을 가지게 된다. 레이저를 이용한 그래핀 패턴은 크게 광 반응(Photo-induced)과 열 반응(Thermal-induced)으로 나눌 수 있다. 광 반응의 경우, 시간적 효율성을 위해 광 촉매재를 이용해 환원을 시키지만, 환원 후에도 광 촉매재들이 남아 있는 문제점이 있다. 열 반응의 경우, 환원된 그래핀을 따라서 빠르게 열 확산이 일어날 수 있으므로 원하는 패턴 크기보다 더 넓게 패턴이 구현될 수 있어 선평이 얇은 패턴 구현에 어려움이 있다. 하지만 기존의 다른 레이저와는 달리 펄스 레이저는 매우 짧은 시간 동안만 레이저 에너지를 GO에 주입할 수 있기 때문에 열확산 효과를 최소화할 수 있어, 일반적인 레이저 시스템에 비해 좁은 선평 구현이 가능하다.

펄스 레이저를 이용한 (Femtosecond Laser Direct writing, FsLDW) 그래핀 패턴 구현의 경우, 펄스 레이저가 수 또는 수십 나초 수준의 시간 간격을 두고 샘플로 조사되는데, 효율적인 그래핀 패턴을 구현하기 위해서는 한 위치에 조사되는 펄스의 개수를 조절하거나 펄스 하나당 갖는 에너지의 크기를 조절해야 한다. 단위 시간당 조사되는 레이저 에너지는 펄스 하나의 에너지와 펄스 개수의 곱으로 정의할 수 있다. 따라서 동일한 에너지가 GO 표면에 조사될 경우, 두 변수를 조절하여 최소 선평을 갖는 환원 그래핀 패턴 조건을 찾는 과정이 필요하다. 기존 연구들의 경우, 다양한 파장과 특성을 갖는 레이저들을 이용해 최소 수백 nm의 선평을 구현한 연구들이 보고되었지만, 라만 분광 분석에서 그래핀의 고유한

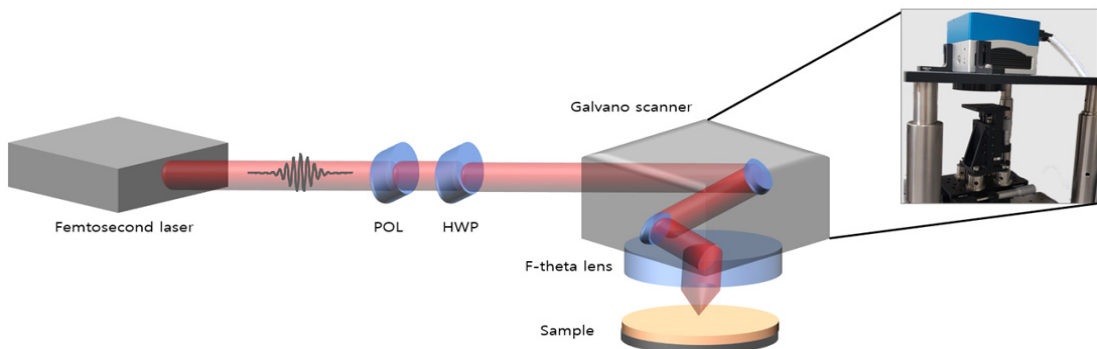


Fig. 1. Experiment setup

특성을 나타내어주는 2D peak이 관찰되지 않거나 패턴 형태가 균일하지 않는 등 여러 단점들이 보고되었다[13]. 따라서 본 연구에서는 가장 대표적으로 사용되고 있는 Ti : Sapphire 기반의 펄스 레이저와 갈바노 스캐너를 이용하여 펄스 레이저의 펄스당 에너지와 펄스 개수를 조절하여, 2D peak 특성이 관찰되는 최소 선폭의 rGO 패턴을 구현하는 연구를 수행하였다.

### 2. 실험 과정

펄스 레이저를 이용한 rGO의 최소 선폭 구현 실험 구성은 Fig. 1과 같다. 85 MHz의 반복률, 820 nm의 중심 파장, 파장대역폭 400 nm 및 10 fs의 펄스 폭을 갖는 Ti : Sapphire pulse laser(Thorlabs, Octavius-85M-HP)를 편광기와 반파장판을 이용하여 광 강도를 조절하였으며, 갈바노 스캐너(Sino-galvo, AF7106)를 이용해서 패턴의 광 조사 속도를 조절하였다. 갈바노 스캐너에 32.2 mm의 유효 초점 거리를 가지는 F-theta 렌즈(Sino-galvo, S4LFT4031/094)를 장착하여 GO가 코팅된 기판 위에 일정하게 레이저가 조사될 수 있도록 하였다.

Hummer's method를 이용해서 제작된 4 mg/mL 농도의 GO 용액(Sigma Aldrich, 777676-200ML)을 증류수와 혼합함으로써 2 mg/mL의 GO 용액을 초음파 발생장치를 이용해서 30 분 동안 균질화를 시켜주고 이를 실리콘 웨이퍼 위에 마이크로 피펫을 이용해 드랍 캐스팅 방법을 통하여 증착하였다. 증착된 GO 용액은 하루 동안 자연 건조를 하였다. 갈바노 스캐너와 결합된 펄스 레이저 시스템으로 제작된 rGO 패턴은 광학 현미경과 전자 현미경을 이용하여 형태와 크기를 측정하였고, 라만 분광 분석법(UniDRON, UniNanoTech)을 이용하여 구현된 그래핀의 화학적 및 구조적 특성 분석하였다.

### 3. 결과 및 고찰

$$\omega_0 = \frac{\lambda}{\pi\theta} \tag{1}$$

( $\omega_0$  : beam waist,  $\lambda$  : wavelength,  $\theta$  : half divergence angle)

갈바노 스캐너에 입사되는 빔의 크기와 f-theta 렌즈의 유효 초점 거리를 고려하여 계산된 빔의 발산각과 펄스 레이저의 중심 파장(820 nm)을 Rayleigh 공식 (1)

에 대입함으로써, 이론적으로 가능한 포커싱된 빔의 크기 (18  $\mu\text{m}$ )를 계산하였다. 얻어진 빔의 크기와 펄스 레이저의 에너지를 이용하여 GO기판에 조사되는 빔의 광 강도를 계산하였다. 최소 선폭을 가지는 그래핀을 얻기 위해서 광 강도, 레이저 스캔 속도를 변화시키며 실험을 진행하였다. 동일한 광 강도(176.8  $\text{kW}/\text{cm}^2$ )에서 스캔 속도를 각각 500 mm/s와 4000 mm/s로 설정하였을 경우, Fig. 3. A-D)에서 보는 것과 같이 4000 mm/s의 스캔 속도의 경우에 비해서 500 mm/s의 스캔 속도 설정에서 나타나는 그래핀 패턴의 선폭이 약 2 배 가까이 증가하는 것을 관찰하였다. 레이저 스캔 속도를 증가시킬 경우 단위 시간당 단위 면적에 가해지는 펄스의 수가 줄어들기

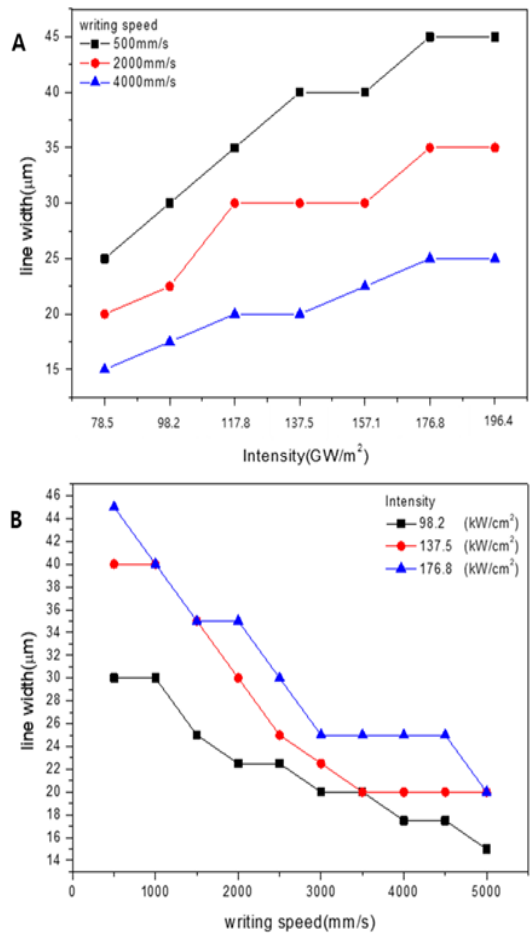


Fig. 2. A) Change line width depending on light intensity at each constant speed, B) change line width depending on speed at each constant light intensity

때문에 열확산 효과가 줄어드는 것을 알 수 있다. Fig. 2. A)와 같이 최소 광강도 78.5 kW/cm<sup>2</sup>에서 최대 광강도인 196.4 kW/cm<sup>2</sup>까지 펄스당 에너지를 조절해 가면서 3가지의 각기 다른 스캔 속도로 그래핀 패턴을 구현하였을 때, 레이저 광 강도의 크기와 관계없이 스캔 속도에 따른 선평의 증가 비율이 매우 유사한 것을 관찰하였다. 또한 Fig. 2. B)를 통해서 알 수 있듯이 레이저의 광 강도보다 단위시간당 조사되는 펄스의 개수, 즉 레이저 스캔 속도를 높일수록 약 15-20 μm 수준의 이론적으로 계산된 레이저 빔의 크기와 근사한 크기의 패턴이 구현됨을 관찰하였다. 레이저를 이용하여 최소 크기로 패턴된 그래핀의 화학적 구조적 특성을 분석하기 위하여 라만분광법을 이용하였다[14]. Fig. 3. A)와 같이 일정한 광 강도에서 레이저의 스캔 속도를 조절해 가면서 그래핀의 품질을 평가할 수 있는 D band(1355 cm<sup>-1</sup>)의 peak과 G band(1604 cm<sup>-1</sup>)의 peak의 비율을 비교하여 보았을 때 스캔 속도가 증가할수록  $I_D/I_G$  비율이 증가하는 경향을 확인할 수 있었다. 또한 Fig. 3. B)에서와 같이 더 강한 광강도에서도 스캔 속도가 증가할수록  $I_D/I_G$  비율의 증가를 확인할 수 있었다.

$$La(nm) = (2.4 \times 10^{-10}) \times \lambda_c^4 \times \left(\frac{I_D}{I_G}\right)^{-1} \quad (2)$$

(La : crystalline size,  $\lambda_c$  : center wavelength )

Fig. 3. B)의 2000 mm/s 조건에서의  $I_D/I_G$  비율은 0.8484이고 4000 mm/s 조건에서의  $I_D/I_G$  비율은 0.9710이다. 그래핀 구조의 불안정 정도를 의미하는  $I_D/I_G$  비율을 결정화 크기 식2)에 대입함으로써 결정화 크기[15]를 구해 보았을 때 결정화 크기가 4000 mm/s 조건에서의 결정화 크기보다 약 1.15배 큰 것으로 확인하였다. 이는 Fig 3. C-F)의 전자 현미경 사진을 통해서도 확인 가능한 것과 같이 더 낮은 스캔 속도에서 더 큰 결정 구조가 보임을 알 수 있다. 라만 분광 측정법으로 얻은  $I_D/I_G$  비율과 그래핀의 이차원 특성의 정도를 보여주는 2D peak의 크기를 통해 117.8 kW/cm<sup>2</sup>의 광강도와 2000 mm/s의 레이저 스캔 속도에서 2D 특성이 가장 좋은 그래핀 패턴이 구현되었다. 이는 레이저의 광 강도를 줄이거나 스캔 속도를 높일 경우, 더 좁은 선평의 그래핀 패턴이 얻어질 수 있으나 주입된 레이저 에너지가 부족하여 양질의 그래핀 특성이 구현되지 않음을 확인하였다.

즉 최소 117.8 kW/cm<sup>2</sup>의 광 강도를 갖는 펄스가 단

위시간당 1275 개 이상 주입되었을 때 그래핀 고유의 성질을 나타내는 2D peak을 가지는 rGO를 안정적으로 얻을 수 있음을 확인하였다. 또한 Fig. 4. A-C) 에서와 같이 본 연구를 통해 획득한 레이저 조건을 활용하면 다양한 형태의 패턴에서도 동일한 그래핀 특성을 얻을 수 있음을 실험적으로 관찰하였다.

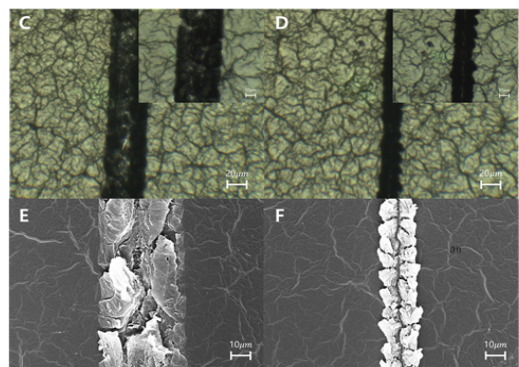
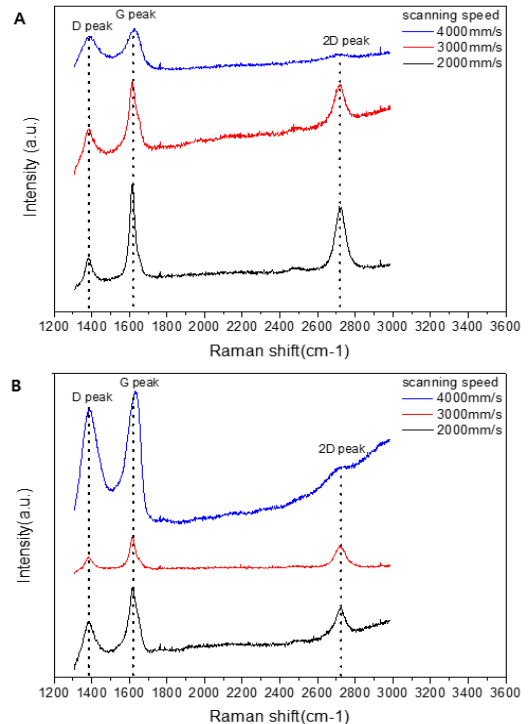


Fig. 3. Optical Microscopy rGO Image at 196.4 (kW/cm<sup>2</sup>) intensity condition A) magnification 10, scanning speed 500 mm/s, inset magnification 20, B) magnification 10, scanning speed 4000 mm/s, inset magnification 20, SEM Image C) scanning speed 500 mm/s, D) scanning speed 4000 mm/s, E) intensity 117.8 (kW/cm<sup>2</sup>), F) 196.4 (kW/cm<sup>2</sup>) raman data at each speed

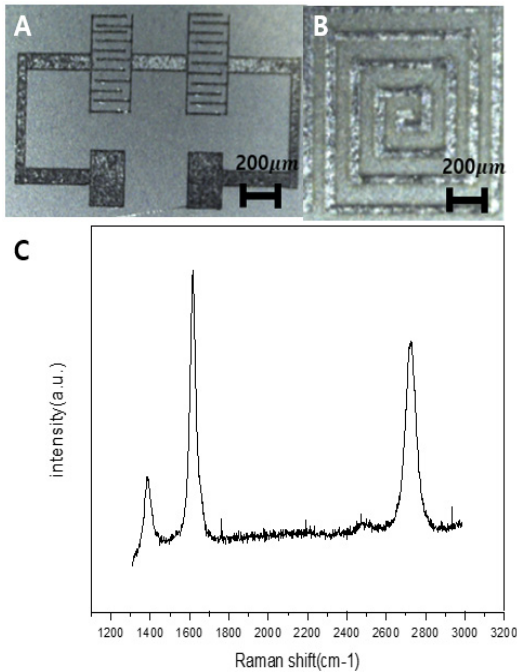


Fig. 4. A), B) pattern C) optimized condition raman data at 117.8(kW/cm<sup>2</sup>) intensity, scanning speed 2000mm/s condition

#### 4. 결론

본 연구에서는 산화 그래핀 용액과 Ti:Sapphire 펄스 레이저를 이용해 2D 특성이 구현된 최소선폰을 갖는 rGO 패턴 구현에 관한 연구를 진행하였다.

본 실험에서 사용된 조건들을 이용해 계산된 빔의 크기 18 μm에서 30 μm의 최소선폰을 갖는 그래핀 패턴을 구현하였다. 레이저의 스캔 속도와 광 강도를 변화시켜 가면서 패턴된 그래핀을 라만분광법을 이용해서 각 조건에서의 그래핀의 구조 불안정도를 나타내는  $I_D/I_G$  비율과, 그래핀의 결정화 사이즈를 비교함으로써 그래핀이 가지는 고유한 특성인 2D peak을 확인함으로써 2D 특성이 구현된 환원그래핀 최소선폰을 연구하였다.

#### REFERENCES

[1] Zaaba, N. I., Foo, K. L., Hashim, U., Tan, S. J., Liu, W. W. & Voon, C. H. (2017). Synthesis of graphene oxide using modified hummers method: solvent influence.

*Procedia engineering*, 184, 469-477.

[2] Trusovas, R., Račiukaitis, G., Niaura, G., Barkauskas, J., Valušis, G. & Pauliukaite, R. (2016). Recent advances in laser utilization in the chemical modification of graphene oxide and its applications. *Advanced Optical Materials*, 4(1), 37-65.

[3] Huang, L., Liu, Y., Ji, L. C., Xie, Y. Q., Wang, T. & Shi, W. Z. (2011). Pulsed laser assisted reduction of graphene oxide. *Carbon*, 49(7), 2431-2436.

[4] Wang, F. et al. (2018). Laser-induced graphene: preparation, functionalization and applications. *Materials technology*, 33(5), 340-356.

[5] Park, S., Lee, H., Kim, Y. J. & Lee, P. S. (2018). Fully laser-patterned stretchable microsupercapacitors integrated with soft electronic circuit components. *NPG Asia Materials*, 10(10), 959-969.

[6] An, J. et al. (2018). Single-step selective laser writing of flexible photodetectors for wearable optoelectronics. *Advanced Science*, 5(8), 1800496.

[7] You, R., Liu, Y. Q., Hao, Y. L., Han, D. D., Zhang, Y. L. & You, Z. (2020). Laser fabrication of graphene-based flexible electronics. *Advanced Materials*, 32(15), 1901981.

[8] Liu, Y. Q., Chen, Z. D., Mao, J. W., Han, D. D. & Sun, X. (2019). Laser fabrication of graphene-based electronic skin. *Frontiers in chemistry*, 7, 461.

[9] Yu, C., An, J., Chen, Q., Zhou, J., Huang, W., Kim, Y. J. & Sun, G. (2020). Recent Advances in Design of Flexible Electrodes for Miniaturized Supercapacitors. *Small Methods*, 1900824.

[10] Das, C. M., Kang, L., Ouyang, Q. & Yong, K. T. (2020). Advanced low-dimensional carbon materials for flexible devices. *InfoMat*, 2(4), 698-714.

[11] Li, L., Zhang et al. (2016). High-performance pseudocapacitive microsupercapacitors from laser-induced graphene. *Advanced Materials*, 28(5), 838-845.

[12] Kumar, R., Joanni, E., Singh, R. K., da Silva, E. T., Savu, R., Kubota, L. T. & Moshkalev, S. A. (2017). Direct laser writing of micro-supercapacitors on thick graphite oxide films and their electrochemical properties in different liquid inorganic electrolytes. *Journal of colloid and interface science*, 507, 271-278.

[13] Wan, Z. et al. (2019). Tuning the sub-processes in laser reduction of graphene oxide by adjusting the power and scanning speed of laser. *Carbon*, 141, 83-91.

[14] Trusovas, R., Ratautas, K., Račiukaitis, G., Barkauskas, J., Stankevičienė, I., Niaura, G. & Mažeikienė, R. (2013). Reduction of graphite oxide to graphene with laser irradiation. *Carbon*, 52, 574-582.

[15] Cançado, L. G. et al. (2006). General equation for the determination of the crystallite size  $L_a$  of nanographite by Raman spectroscopy. *Applied Physics Letters*, 88(16), 163106.

정 태 인(Tae-In Jeong)

[학생회원]



- 2020년 2월 : 부산대학교 광메카트로닉스공학과 (공학사)
- 2020년 ~ 현재 : 부산대학교 인지메카트로닉스 공학과
- 관심분야 : 초고속광학, 플라즈모닉스, 나노 레이저 공정
- E-Mail : jti3217@pusan.ac.kr

김 승 철(Seung-Chul Kim)

[정회원]



- 2009년 2월 : KAIST 기계공학과(공학박사)
- 2016년 9월 ~ 현재 : 부산대학교 광메카트로닉스공학과 조교수
- 관심분야 : 초고속광학, 플라즈모닉스, 레이저 가공 및 공정
- E-Mail : skim@pusan.ac.kr