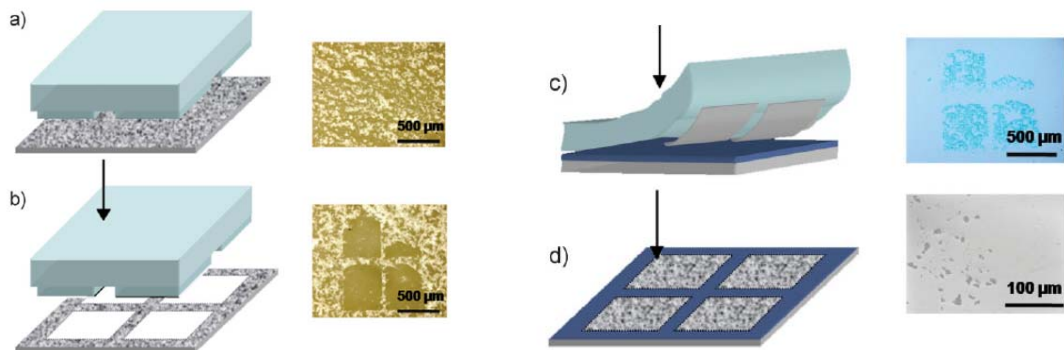


그래핀 전사 방법

중앙대학교 화학신소재공학부
김수영

지난 회에 알아본 그래핀 제작방법 중 화학 증기 증착법을 활용하여 제작된 그래핀의 특성이 가장 우수하고 대량 생산이 가능하다는 장점을 지니고 있다. 하지만 화학증기 증착법을 이용할 경우 전이금속을 촉매 층으로 이용하여 제작이 되기에 전이금속 위에 성장된 그래핀을 원하는 기판으로 옮겨하는 공정이 필요하게 된다. 또한 graphite 산화물을 사용할 경우에 있어서도 스프인 코팅을 행한 후 원하는 모양으로 패터닝을 할 경우 graphite 산화물을 원하는 기판으로 옮겨하는 공정이 필요하게 된다. 마찬가지로 SiC의 C-face 에 성장된 그래핀의 경우 역시 원하는 기판으로 전사를 해야만 소자로서 작동이 가능하다. 이번 회에서는 성장된 그래핀을 원하는 기판으로 전사하는 방법에 대해서 알아보자.

(1) PDMS를 이용한 soft transfer printing^[1]

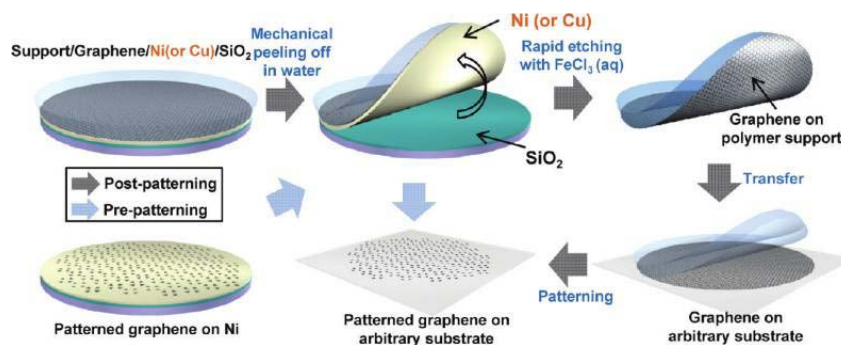


[From ref. 1]

본 연구 방법은 spin-coating 된 graphite를 원하는 기판에 전사시키는 것으로 이용되었다. Graphite 산화물은 널리 알려져 있는 Hummer's 방법을 이용하여 제작한다.^[2] 분산액은 1 mg/L로 물에 분산시킨 후 알루미늄 멤브레인 위에 통과시켜 박막으로 형성한 후 24시간 건조시킨다. 이 후 약 1 mg의 graphite 산화물을 glove box에 넣어 anhydrous hydrazine 처리를 통해서 환원과 동시에 분산시킨다. 24시간 정도 교반을 한다. 피라나 용액과 산소 플라즈마 처리된 Si/SiO₂ 기판 위에 환원된

graphite 산화물을 spin-coating 한 후 건조시켜 hydrazine 용액을 제거한다 (그림 a). Polydimethylsiloxane (PDMS)를 이용하여 원하는 모양의 스탬프를 만든다. 이 stamp를 이용하여 환원된 graphite 산화물과 접촉 시킨다 (그림 b). 떼어낸 스탬프를 Si/SiO₂ 기판에 접촉시켜 75 °C의 열을 가하면 30분 정도 후에 완전히 전사가 이루어진다 (그림 c, d). 본 방법은 열 화학 증착법으로 제작된 그래핀의 전사에도 이용은 가능하지만 수율을 높이기 위해서는 좀 더 많은 연구가 필요하다.

(2) PDMS 혹은 PMMA를 이용한 전사방법^[3]



[From ref. 3]

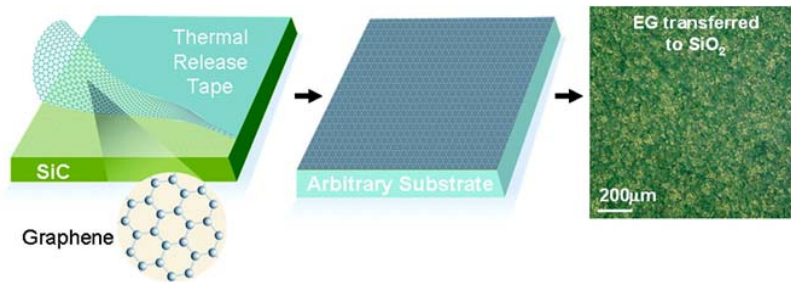
이 방법은 Ni 혹은 Cu 금속 위에 성장된 그래핀을 PDMS나 Poly(methylmethacrylate) (PMMA)을 지지층으로 활용하여 금속을 식각하여 전사하는 방법이다. 300 nm Ni 혹은 700 nm Cu가 증착된 SiO₂/Si 기판을 quartz 튜브에 넣고 상압 H₂ 가스 분위기 하에서 1000 °C 까지 온도를 상승시킨다. Ni의 경우는 CH₄:H₂:Ar = 250:325:1000 sccm의 비율로, Cu의 경우는 CH₄:H₂:He = 50:15:1000 sccm의 비율로 5분간 처리한 후 상온으로 quenching 시켜 그래핀을 형성한다. 이렇게 형성된 그래핀 위에 PDMS 와 열 방출 테이프를 사용하여 지지층을 형성한다. 이후 샘플을 물에 담그어 금속과 SiO₂를 분리시킨 후 FeCl₃ 용액에 담그어 금속층을 식각시킨다. 이후 원하는 기판에 그래핀을 전사시킨다.

(3) PMMA 재코팅을 통한 전사 성공률 향상^[4]

본 논문은 (2)번 방법의 단점을 개선하여 전사 성공률을 향상시키고자 하는 방법을 소개하고 있다. Cu foil에 성장된 그래핀 위에 PMMA를 drop-coating 한 후 180

°C에서 1분간 열처리를 한다. Cu foil의 경우 양면에 그래핀이 동시에 성장되므로 PMMA가 코팅되지 않은 면은 폴리싱을 통하여 제거한다. FeNO₃ (0.05g/mL)를 사용하여 Cu 기판을 에칭한 후 원하는 기판위에 놓는다. PMMA를 다시 drop-coating 하여 먼저 코팅된 PMMA를 녹인다. 이후 새롭게 코팅된 PMMA를 상온에서 굳힌 후 아세톤을 이용하여 제거한다. 이렇게 하게 되면 그래핀의 전사 수율을 높일 수 있다.

(4) 열 방출 테이프를 이용한 전사방법^[5]



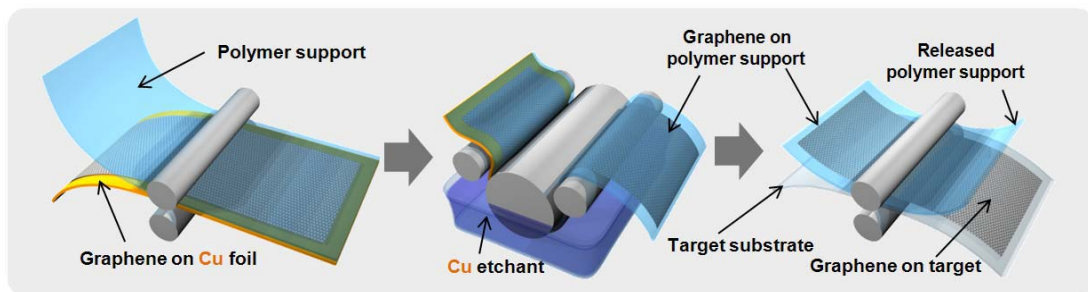
[From ref. 5]

본 방법은 SiC의 C-면에 성장된 epitaxial 그래핀을 라발파 열 방출 테이프를 이용해서 원하는 기판으로 전사시키는 것이다. 전이 금속 상에 성장된 그래핀의 경우 전이 금속을 식각 시키는 방법이 가능하지만 SiC 위에 성장된 그래핀의 경우는 식각이 불가능하여 고안된 방법이다. 원하는 기판은 그것의 표면 에너지를 최대화 하기 위해서 산소 플라즈마 등을 통하여 깨끗이 세정 하였다. 그림에서 보듯이 열 방출 테이프를 그래핀이 성장된 SiC 위에 붙인 후 3 ~ 6 N/mm²의 압력을 가하여 그래핀을 테이프로 전사시킨다. 이후 원하는 기판에 테이프를 붙인 다음 3 ~ 6 N/mm²의 압력을 가한다. 마지막으로 120 °C 정도의 열을 가하여 테이프의 접착력을 감소시켜 그래핀 전사를 마무리한다.

(5) Roll을 이용한 전사방법^[6]

이 방법은 Cu foil 위에 성장된 그래핀의 대량생산을 위해서 고안되었다. 이 방법은 3가지의 필수적인 과정이 진행된다. 위의 그림에서 보듯이 고분자 지지체를 Cu foil위의 그래핀에 붙이고, Cu foil을 Cu etchant를 활용해서 지운다음 고분자 지지체 밑면에 붙어있는 그래핀을 원하는 기판위로 전사하는 것이다. 그래핀을 합성하기 위해서 Cu foil을 quartz tube에 넣어서 10 sccm의 수소를 흘려주면서 180

mTorr 의 압력을 유지하고 온도를 1000 °C까지 올린다. 수소 량과 압력을 유지하면서 30분동안 열처리를 하여 Cu foil의 grain 크기를 성장시킨다. 이후 CH₄ : H₂ = 30 sccm : 10 sccm의 비율로 1.6 Torr의 압력에서 15분간 흘려준다. 마지막으로 H₂를 180 mTorr 압력하에서 흘려주면서 온도를 10 °C/sec의 빠른 속도로 quenching하여 그래핀 성장을 마무리한다. 그래핀을 전사하기 위해서 thermal release 테이프를 약 0.2 MPa 정도의 압력을 가하여 그래핀 위에 붙인다. 이후 Cu foil을 플라스틱 수조에서 녹인 이후에 원하는 기판으로 전사를 하여 공정을 마무리한다. 본 공정의 장점은 대형 기판 사용이 가능하고 대량 생산이 가능하다는데 있다.



[From ref. 6]

(References)

- [1] M. J. Allen et al., "Soft transfer printing of chemically converted graphene", *Adv. Mater.* **21**, 2098 (2009).
- [2] W. S. Hummers and R. E. Offeman, "Preparation of Graphitic Oxide", *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 1339 (1958).
- [3] Y. Lee et al., "Wafer-scale synthesis and transfer of graphene films", *Nano Lett.* **10**, 490 (2010).
- [4] X. Li et al., "Transfer of large-area graphene films for high-performance transparent conductive electrodes", *Nano Lett.* **9**, 4359 (2009).
- [5] J. D. Caldwell et al., "Technique for the dry transfer of epitaxial graphene onto arbitrary substrate", *ACS nano* **4**, 1108 (2010).
- [6] S. Bae et al., "30 inch roll-based production of high-quality graphene films for flexible transparent electrodes", arXiv:0912.5485v3.