구리기판을 이용한 그래핀 박막 특성 및 그래핀을 이용한 트랜지스터의 특성 분석

오테레사*

Analysis of Characteristic of Graphene Thin Film Transistor and Properties of Graphene using Copper Substrate

Teresa Oh*

Department of Semiconductor Engineering, Cheongju University, Cheongju 360-764, Korea

요 약

화학적 증착방법으로 구리기판 위에 그래핀을 형성하고 일반적인 전사방법을 이용하여 그래핀 박막을 제작하였다. 메탄과 수소 가스의 유량비에 따른 특성에 대하여 라만 분석법을 이용하여 조사하였다. 메탄의 유량이 많을수록 그래핀의 형성이 잘 이루어지는 것을 확인하였다. 수소의 양이 증가할수록 D (1350 cm^{-1}), G (1580 cm^{-1}) 대역이 증가하였으며, 상대적으로 메탄의 유량비가 증가할수록 2D (2700 cm^{-1})의 피크 강도가 증가하였다. D (1350 cm^{-1})은 결함과 관련되어 있는 피크이다. 그래핀의 단층확인인 G/2D의 비율이 작을수록 그래핀이 단일박막임을 알 수 있고, 200도에 서 열처리 후 0.55의 값을 나타내는 것을 확인하였다. 그래핀 채널 트랜지스터를 제작한 결과 p 형 반도체로서의 전 달특성이 나타나는 것을 확인하였다.

ABSTRACT

Graphene thin film was prepared on the copper foils by chemical deposition, and the characteristic of graphene depending on H_2 and CH_4 gas flow rates was analyzed by the Raman spectra. The graphene formation was improved with increment of methane gas flow rates. The increment of hydrogen gas flow rate made high intensity of D(1350 cm^{-1}) and G(1580 cm^{-1}). The peak of D(1350 cm^{-1}) is related with the defects, and the 2D(2700 cm^{-1}) increased depending on the increment of amount of methane gas flow rate. The rate of G/2D indicates the quality of garphene to like a monolayer, and the small value of G/2D means better grapheme. The G/2D of graphene after annealed at 200°C was 0.55 and improved the characteristic of graphene than the deposited-graphene. Thin film transistor with graphene as an active channel was p-type semiconductor.

키워드 : 그래핀, 구리부식액, 전사, 트랜지스터

Key word : Graphene, Copper acent, Transfer, Transistor

접수일자 : 2013. 05. 20 심사완료일자 : 2013. 07. 09 게재확정일자 : 2013. 07. 23

* **Corresponding Author** Teresa Oh(E-mail:teresa@cju.ac.kr, Tel:+82-43-229-8445)

Department of Semiconductor Engineering, Cheongju University, Cheongju 360-764, Korea

Open Access <http://dx.doi.org/10.6109/jkiice.2013.17.9.2127>

print ISSN: 2234-4772 online ISSN: 2288-4165

©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.
Copyright © The Korea Institute of Information and Communication Engineering.

I. 서 론

그래핀은 2차원 구조로 탄소가 6각형 벌집 모양으로 배열된 구조를 가지며, 두께는 원자 한층 정도이다. 그래핀은 전도띠와 가전자띠가 한점에서 만나고 에너지와 역격자의 k 벡터가 선형적으로 비례하는 에너지 구조를 가진다. 이로 인해 그래핀은 매우 빠른 전하 이동도를 가지며, 원자 한층의 두께임에도 불구하고 약 2.3%의 빛을 흡수할 수 있으며 자외선 영역부터 적외선 영역까지의 넓은 파장대의 빛을 흡수할 수 있다. 이처럼 아주 얇고, 규칙적인 탄소 결정구조는 그래핀의 물리적, 화학적, 기계적, 열적 특성 등이 매우 뛰어나게 만든다.

또한 얇은 두께로 인하여 가시광선 영역에서 그래핀 한 층의 투과도는 97.7%에 이르며, 이러한 특성으로 인하여 태양전지, 터치스크린, 등 투명전극으로의 응용 가능성 연구가 활발히 진행 중이다[1]-[4]. 특히 그래핀은 현재 투명전극으로 가장 많이 사용되고 있는 인듐틴 산화막(ITO)로 구현하기 힘든 유연성 있는 디스플레이의 어플리케이션으로 사용하기 위한 목적으로 많은 기술 개발이 이루어지고 있다.

이러한 그래핀의 응용은 가장 먼저 그래핀의 생산이 안정적이고 원활히 이루어질 때 실질적으로 가능할 것이다. 하지만, 탄소로 이루어진 그래핀의 성장은 제한된 기판 위에서만 가능하기 때문에 성장이 이루어진 그래핀을 다른 기판에 전사시켜야 하는 문제점이 있다. 그래핀 전사방법에는 직접전사, 유기용매전사, 금속전사, 망전사 방법 등 다양한 방법이 있다. 이 중에서 현재 가장 많이 사용되고 있는 전사방법으로는 직접전사, 유기용매 (PMMA) 전사방법이 있다. 직접전사의 경우 니켈 위에 성장된 다층의 그래핀을 전사시킬 때 많이 사용되는 방법으로 니켈 에천트에 전사시킬 그래핀을 띄워 니켈을 녹인 후 원하는 기판을 이용하여 전사하는 간단한 방법이다.

직접전사는 전사가 이루어진 후 그래핀에 남은 결합이 거의 존재하지 않는 장점이 있지만 문제점은 단일층의 그래핀의 경우 니켈 부식액 위에서 잘 보이지 않을 뿐 아니라 부식액에서 기판으로 전사할 때 너무 얇은 막으로 인해 다 찢어져 버린다는 것이다. 이를 해결하기 위해 사용되는 전사 방법으로 구리 위에 성장된 그래핀을 상온 시에는 점성을 가진 테이프를 이용해 부치

고 구리부식액에 구리를 녹인후 원하는 기판 위에 놓고 열을 가해 그래핀을 전사하는 방법이 있다[5]-[6]. 또 다른 방법으로 얇은 막의 그래핀을 찢어지지 않도록 지지해 주어 대면적 기판 위에도 전사할 수 있는 장점이 있지만 전사 후 그래핀에 남아 있는 잔여물들이 많고 테이프를 이용한다는 점에서 그래핀의 얇은 막이 손상될 수 있다는 단점이 있다.

최근 그래핀의 연구는 그래핀과 다른 원자층 소재들을 적층하여 다양한 기초 물성 연구와 보다 많은 가능성을 부여한 응용 가능성에 관한 연구가 진행되고 있다. 그래핀은 화학성장법에 의한 단결정전이금속, 다결정 니켈, 구리 등의 금속 박막 위에서 이루어졌다. 대면적 그래핀 성장을 위해서는 화학증착 방법이 가장 잘 알려진 방법이며, 신뢰성 있는 박막의 성장을 위해서는 원료 가스인 매탄의 공정 시간과 유량이 중요한 변수가 된다[7]-[8].

본 연구에서는 구리 호일을 이용한 화학적 증착 방법에 의해서 그래핀을 성장시켰으며, 신뢰성 있는 그래핀을 합성하기 위해서 라만 분석법을 이용하였으며, 개스가 유입되는 비율에 따른 그래핀의 특성을 라만분석과 광전자분석을 이용하여 조사하였으며, 면저항을 측정하였다. 그리고 그래핀을 이용한 트랜지스터를 제작하여 전자소자로의 적용가능성을 측정하였다.

II. 실험방법

화학적증착공정과 단계별 증착압력의 변화는 그림 1에서 보여주고 있다. 기판은 구리호일을 이용하였으며, 수소를 흘려주면서 기판의 온도가 1000℃에서 안정되도록 유지한다. 1000℃에서 CH_4 가스를 50분간 압력은 1 Torr를 유지하면서 흘려보내 주면 그래핀 증착이 진행된다. 이때 수소와 CH_4 가스의 비를 다르게 하여 그래핀을 증착하였다. 그래핀의 품질을 향상시키기 위해서 그래핀 증착이 끝난뒤 30 분간 수소를 흘려주었다. 모든 공정이 이루어진 시편의 냉각은 200℃ 까지 내려간 다음 시편을 꺼내고 구리 부식액에 넣어 SiO_2/Si 기판위에 그래핀을 전사시킨다.

(a)

(b)

그림 1. (a) 확산증착방법에 의한 공정단계 (b) 그래핀 공정을 위한 챔버구성

Fig. 1 (a) Process for chemical deposition of graphene (b) Chamber diagram for graphene

III. 본 론

그림 2는 수소와 메탄 가스의 유량비에 따른 라만 스펙트럼의 결과를 보여주고 있다.

라만결과에서 그래핀의 품질과 관련된 픽들로 D (1350 cm^{-1}), G (1580 cm^{-1}) 그리고 2D (2700 cm^{-1})이 존재하며, 메탄의 가스유량이 가장 적은 샘플에서 2D픽이 보이지 않는다. 메탄의 양이 증가할수록 G와 2D 픽이 잘 발달되는 것을 알 수 있다.

각각의 데이터에서 라만데이터가 조금씩 다른 이유는 형성된 그래핀의 층수가 다르다는 것을 의미한다. 그림 2(a)는 $\text{H}_2=15\text{ sccm}$ 와 $\text{CH}_4=15\text{ sccm}$ 의 가스 유량에 의해 형성된 그래핀의 라만데이터로서 D 픽이 형성이 이루어지지 않았다.

(a)

(b)

(c)

그림 2. (a) $\text{H}_2=15\text{ sccm}$, $\text{CH}_4=15\text{ sccm}$ 의 라만 결과 (b) $\text{H}_2=10\text{ sccm}$, $\text{CH}_4=20\text{ sccm}$ 의 라만 결과 (c) $\text{H}_2=5\text{ sccm}$, $\text{CH}_4=25\text{ sccm}$ 의 라만 결과

Fig. 2 (a) Raman spectra for $\text{H}_2=15\text{ sccm}$, $\text{CH}_4=15\text{ sccm}$ (b) Raman spectra for $\text{H}_2=10\text{ sccm}$, $\text{CH}_4=20\text{ sccm}$ (c) Raman spectra for $\text{H}_2=5\text{ sccm}$, $\text{CH}_4=25\text{ sccm}$

그림 2(b)에서 $H_2=10$ sccm, $CH_4=20$ sccm의 유량을 갖는 그래핀의 라만 결과는 G와 2D 픽의 형성이 불균일하게 나타나고 있으며, G의 형성이 불안정하게 발달하고 있는 곳에서 2D가 형성되지 않는 것을 알 수 있다. 그림 2(c)에서 G/2D의 비가 작을수록 그래핀의 층수는 작고 그래핀의 품질이 우수하다. 따라서 그래핀의 형성에 있어서 메탄가스의 유량이 충분히 많은 경우에 그래핀의 형성이 잘 이루어지고 있는 것을 확인할 수 있다.

그림 3. H_2 와 CH_4 의 가스 유량에 따른 그래핀의 라만 결과
Fig. 3 Raman spectra of graphenes depending on the gas flow rates of H_2 and CH_4

그림 4. $H_2=5$ sccm, $CH_4=25$ sccm 가스 유량에 따른 그래핀의 후 열처리온도에 따른 라만 결과
Fig. 4 Raman spectra of graphenes depending on the gas flow rates of $H_2=5$ sccm, $CH_4=25$ sccm

각 샘플마다 그래핀의 두께에 따라서 조금씩 다른 라만 결과를 보여주고 있으며, 가스 유량비에 따라서 다시 정리를 하면 그림 3과 같다. D (1350 cm^{-1}) 픽은 그래핀의 결함을 나타내며, D/2D의 값이 작을수록 결함이 작다는 의미를 갖는다. 메탄가스의 유량비가 많을수록 D/2D의 값이 현저히 작아지고 있어서 그래핀의 형성이 잘 이루어지고 있는 것을 알 수 있다. 상대적으로 메탄의 유량이 작은 샘플에서는 D 픽이 크며, 결함이 많이 생기고 있다는 것을 알 수 있다.

그림 4는 $H_2=5$ sccm, $CH_4=25$ sccm 가스 유량에 따른 그래핀을 형성 후 열처리온도에 따른 라만 결과이다. G/2D의 값은 100도에서 0.67이고 200도에서 0.55이다. 따라서 온도가 높을수록 그래핀이 단일층으로 얇아지고 품질이 우수해지고 있는 것을 알 수 있다.

그림 5는 유량이 $H_2=5$ sccm, $CH_4=25$ sccm으로 SiO_2/Si 기판 위에 형성된 그래핀에 대한 광전자 분석기(X-ray photoelectron spectroscopy)를 이용한 데이터이다.

그림 5. $H_2=5$ sccm, $CH_4=25$ sccm 가스 유량에 따른 그래핀의 후 열처리온도에 따른 XPS 결과
Fig. 5 XPS spectra of graphenes depending on the gas flow rates of $H_2=5$ sccm, $CH_4=25$ sccm

광전자 분석 데이터는 Si 2p, C 1s 그리고 O 1s의 데이터가 각각 98.5 eV, 184.5 eV 그리고 531.5 eV의 값을 나타내고 있다. 면저항을 측정한 결과 $1.0\text{ k}\Omega$ 정도로 다소 높게 나타났다.

그림 6은 채널층으로 그래핀을 사용하여 트랜지스터를 제작하여 전류전압특성을 측정하였다.

그림 6(a)은 그래핀 트랜지스터의 구조이며, 게이트 전극에 (+) 혹은 (-) 전압을 인가한 경우 게이트 절연체의 반대편에 있는 그래핀 채널층에 (-) 혹은 (+) 전하들이 활성화되면서 트랜지스터가 동작하게 된다. P-형 반도체의 경우, 음의 게이트전압을 인가하면 게이트 절연막의 반대편에 있는 그래핀 채널층에서 양의 전하들이 모여들고 게이트전압의 크기에 비례하는 전류가 발생하게 된다. 또한 출력특성은 드레인-소스전압도 영향을 줄 수 있다. 최종적으로 그림 6(b)와 같은 트랜지스터의 전달특성을 얻을 수 있다.

(a)

(b)

그림 6. (a) 그래핀을 사용한 트랜지스터 구조 (b) 채널층으로 그래핀을 사용한 트랜지스터의 전달특성

Fig. 6 (a) Schematic diagram of graphene transistor (b) Transfer characteristic of thin film transistor with graphene as an active layer

그림 6(b)의 전달특성은 전형적인 P형 반도체특성을 나타내는 것을 알 수 있었으며, 투명반도체로서 스위칭 소자로 적용할 수 있음을 확인하였다. 이동도 $2.42 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, On/Off 1.85×10^3 의 우수한 특성을 나타내었다.

IV. 결 론

화학적증착방법으로 구리 호일을 이용한 일반적인 전자방법으로 그래핀을 제작하였다. 수소와 메탄 가스의 유량비를 다르게 하여 그래핀의 품질을 분석하였으며, 메탄의 유량이 많을수록 결함의 함량이 줄어들고 그래핀이 잘 구성이 되는 것을 확인하였다. 그래핀은 또한 후 열처리를 하게 되면 결함이 줄어들고 두께가 얇아지면서 특성이 더 개선되는 것을 확인하였다. 그래핀을 이용한 트랜지스터는 투명도가 가장 높은 전자 소자로 사용될 수 있으며, P형 반도체 특성의 전압전류 전달특성에서 이동도가 $2.42 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 로 나타났으며, 이제까지 알려진 그래핀의 이동도가 대부분 $1.0 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 이하인 것을 감안하면 상대적으로 이동도향상이 크다는 것을 알 수 있다. 이렇게 이동도가 높은 그래핀의 구현은 발열체, 스마트 윈도우, 투명디스플레이 산업분야에 적용가능성이 크다는 것을 시사한다.

REFERENCES

- [1] D. Geng, B. Wu, Y. Guo, L. Huang, Y. Xue, J. Chen, G. Yu, L. Jiang, W. Hu and Y. Liu, "Uniform hexagonal graphene flakes and films grown on liquid copper surface," *PNAS*, 21, 2012, pp. 7992-7996.
- [2] Wan Young Jung, Yung Su Seo, Jong Gin Kim, Tae Ha Kwon, "LED visible light communication and their application," *The Journal of the Korean Institute of Information and Communication Engineering*, 14, 2010, pp.1375- 1381.
- [3] Vasilii I. Aeryukhov, Yuanyue Liu and Boris I. Yakobson, "Euailibrium at the ede and atomistic mechanisms of graphenegrowth," *PNAS*, 18, 2012, pp.15136-14140.
- [4] H. M. W. Khalil, O. Kelekci, H. Noh and Y. H. Xie, "Anisotropic electronic transport of graphene on a nanopatterned substrate," *J. Korean Vacuum Soc. Soc.*, 5, 2012, pp.279-285.
- [5] S. Suzuki, Y. Takei, K. Furukawa, F. Webber, S. Tanabe and H. Hibino, "Graphene growth from spin coated polymers without a gas," *Jpn. J. Appl. Phys.*, 51, 2012, 06FD01.
- [6] R. Negishi, Y. Ohno, K. Maehashi, K. Matsumoto and Y. Kobayashi, "Carrier transport properties of the field effect

- transistors with graphene channel prepared by chemical vapor deposition,” Jpn. J. Appl. Phys. 51, 2012, 06FD03.
- [7] Shin Hae Na, Soo Kil Yun, “Effect of the thickness and the annealing conditions of the catalytic Ni films on the graphene films grown by a rapid thermal pulse CVD,” Materials Research of Korea, 21, 2011, pp. 78-82.
- [8] T. Oh, “Investigation on electrical properties of low-dielectric constant fluorinated amorphous carbon film” Jpn. J. Appl. Phys. Vol.45, pp. 7871-7875, 2006.

오데레사(Teresa Oh)

공학박사, 청주대학교 반도체공학과 교수

※관심분야 : 반도체, 투명디스플레이, 유기물반도체, 태양광집적회로