

유전 영동을 통한 산화 그래핀 소자 특성

Characteristic of Graphene Oxide based Device Assembled by Dielectrophoresis

오주영*, 정영모*, 전성찬†

Juyeong Oh, Youngmo Jung and Seong Chan Jun

(2012년 9월 10일 접수; 2012년 9월 20일 심사완료; 2012년 9월 24일 게재확정)

Abstract

Graphene oxide, which is exfoliated by oxidant from graphite, is the material for solving the problem of mass production and positioning. We made graphene oxide based devices by dielectrophoresis, studied and controlled factors which can affect the characteristic of graphene oxide channel. Graphene oxide channel assembled by dielectrophoresis can be constructed differently by various frequency options. We confirmed the change of gate characteristics and I-V characteristics in the range from 80K to 300K temperature.

Key Words: Graphene Oxide, Dielectrophoresis, transistor.

기호설명

- ϵ_0 : Permittivity of Air
- ϵ_m : Permittivity of Matter
- σ : Conductivity
- ω : Frequency
- r : Particle size
- F_{DEP} : Dielectrophoretic force
- F_{CM} : Clausius-Mossotti Coefficient
- E_{RMS} : Root Mean Square Value of Electrical field

1. 서론

그래핀이란 탄소 원자들이 육각형의 2 차원 구조로 배열되어 있는 물질을 말한다. 그래핀이 가지는 대표적인 특징은 매우 높은 전자 이동도와 97.7%의 투명도를 가진다는 것이다. 이로 인하여 그래핀은 미래 전자 장비에서 중요한 역할을 할 대표 주자로 여겨지고 있다. 실제로 그래핀의 유연한 특성과 늘어나는 특성을 유연 소자에 활용하기 위한 연구가 활발히 진행 중이다[1-3]. 그래핀은 그 독특한 2 차원의 전기적 구조로 인해 일반적인 3 차원 물질에서는 찾아볼 수 없는 원뿔 형

태의 에너지 대역을 가지고 있으며 그래핀 내부에서는 전자가 보다 가벼운 질량을 갖는 것처럼 행동하는 것을 관찰 할 수 있다. 이는 곧 위에서 언급한 높은 전하 이동도와 관련된다. 이는 이론적으로 그래핀의 격자구조 내에서는 전자가 질량이 0 인것과 같이 움직이는 것을 시사한다[4-6]. 가장 양질의 그래핀을 얻는 방법은 테이프를 이용한 기계적 박리 방법이다. 대부분의 연구에서 얻은 그래핀의 최상의 물리적 성질은 기계적 박리를 통해 얻어진 그래핀을 이용한 것이다. 그러나 소자 제작에 있어 기계적 박리법은 수율이 낮고, 그래핀의 위치를 조절할 수 없으며, 그래핀의 층수 및 형태를 제어할 수 없다는 단점이 있다. 이에 따라 그래핀을 소자에 응용하기 위한 새로운 방법이 연구되고 있다. 이 방법들 중 대표적인 것으로는 화학증기증착을 이용한 그래핀의 합성을 들 수 있다 [7]. 화학증기증착법은 구리 혹은 니켈 표면에 가스 상태의 촉매를 이용하여 그래핀을 인위적으로 성장시키는 것으로, 대면적으로 그래핀을 얻을 수 있는 장점이 있으나 소자 구성을 위해 그래핀 층을 전사해야 한다는 단점이 있다. 전사 과정 중에 폴리머 물질에 오염이 되거나 주름이 생기는 문제는 완벽히 해결되지 않는다. 이러한 문제를 해결하기 위하여 개발된 기술이 산화 그래핀 제조 기술이다.

산화 그래핀은 흑연으로부터 그래핀을 화학적 방법으로 박리하여 얻는 것으로 그 과정 중에 생기는 산소와 그래핀의 결합에 의해 산화 그래핀이 생성된다[8]. 산화 그래핀은 산화된 형태에 따라

† School of Mechanical Engineering, Yonsei Univ.
E-mail : scj@yonsei.ac.kr
TEL : (02)2123-5817

* School of Mechanical Engineering, Yonsei Univ.

여러 가지 작용기를 갖게 된다. 이러한 작용기는 연구 목적에 따라 장점 혹은 단점으로 작용하게 되며, 필요에 따라 열처리 혹은 화학 처리에 의하여 어느 정도 작용기를 환원시켜 제거하는 것이 가능하다[9-10]. 산화 그래핀의 합성은 수정된 Hummer's method 를 통하여 이루어지며, 이는 흑연 조각을 산화제를 통하여 조각으로 분리하는 방법이다. 이 방법은 대량생산이 용이하며 액체에 분산된 형태의 시료 제작이 가능하여 그래핀 외의 다른 물질과의 합성이 용이해짐과 동시에 소자 제작에 있어 다양한 장점을 갖게 된다. 액체물질에 분산된 산화 그래핀은 여러 가지 방법을 통하여 소자 구성이 가능하다. 스펀코팅[9] 및 여과[11] 등의 방법이 주로 사용되지만, 두 방법은 추가적으로 산화 그래핀 패턴을 형성을 위한 작업이 추가적으로 요구된다. 하지만 유전 영동 기법을 이용하면 목적하는 특정 영역에 필요한 만큼 산화 그래핀을 모을 수 있다[12].

유전 영동은 전기장에 의하여 전기장 내부에 존재하는 유전체가 대전될 때, 전기장의 불 균일한 분포에 의하여 전기장의 밀도 차가 생기고 이에 따라 전기력의 차이가 생겨 유전체가 움직이는 것을 말한다[13]. 산화 그래핀의 경우, 제조 과정에 형성된 작용기가 외부 전기장의 밀도 차이에 의하여 합력을 받아 움직이게 된다. 유전 영동력은 몇 가지 조건을 조절하여 그 크기를 변화시킬 수 있는데, 이는 크게 3 가지의 조건으로 구분할 수 있다. 첫째, 전극의 구조적인 조건을 변화시켜 유전영동력을 조절하는 방법이 있다. 예를 들어 반구 형태의 두 전극 사이에 기전력을 가하면 전극 사이에 전기력선이 형성되는데, 반구 형태의 전극 형상으로 인하여 전기장의 밀도에 차이가 발생하게 되고, 유전물질의 대전된 정도에 따라 이동방향이 정해지게 된다. 둘째로 유전 영동에 사용되는 물질의 특성에 따라 유전 영동력을 변화시키는 방법이다. 유전 영동력의 크기 및 그 방향을 결정하는 데 있어서 입자와 용매의 유전율은 매우 중요하다. 입자의 유전율과 용매의 유전율의 차이는 직접적으로 유전 영동력에 영향을 주는 요인이다. 즉, 입자에 가해지는 유전 영동력을 조절하기 위해서는 용매의 교환을 통해 그 힘을 조절할 수 있다. 마지막으로 걸어주게 되는 기전력의 형태 및 특징에 따라 유전 영동력을 조절할 수 있다. 가해지는 전압의 종류 및 형태(직류 / 교류)에 따라 유전영동의 방향이 결정되며, 교류 기전력의 경우 유전영동력은 전압의 세기, 주파수 등의 요인에 크게 영향을 받는다. 유전 영동은 입자와 용매의 유전율의 차이, 입자의 이동 특성을 이용하면 쉽게 소자 제작에 응용할 수 있으며, 그 응용범위는 반도체 장치 및 디스플레이 소자에 이르기까지 매우 광범위하다[12,14]. 따라서 이를 산화 그래핀을 이용한 집적 소자 등의 제작에 응용한다면 빠르고 정확한 소자 생산이 가능하다.

2. 실험의 설계 및 제작

2.1 유전 영동의 조건

앞서 언급한 유전 영동에 영향을 주는 요인을 종합하여 그 영향력을 공식으로 표현 하면 다음과 같다.

$$F_{DEP} = 2\pi r^3 \epsilon_0 \epsilon_m \text{Re}[F_{CM}] \nabla |E_{rms}|^2 \quad (1)$$

Clausius-Mossotti 요소의 경우는 다시 다음과 같이 복소수의 형태로 나타내게 된다.

$$F_{CM} = (\epsilon_p^* - \epsilon_m^*) / (\epsilon_p^* + 2\epsilon_m^*) \quad (2)$$

$$\epsilon^* = \epsilon - j\sigma / \omega \quad (3)$$

따라서 Clausius-Mossotti 상수의 경우는 주파수의 값에 따라 일정하지 않은 값을 갖는다. 즉 극값을 갖고 있기 때문에 특정한 주파수에서 유전 영동에 의한 힘이 물질의 특성에 따라 다르게 나올 수 있다. 이는 많은 연구에서 유전 영동을 물질의 분류로 이용하게 하는 근거가 된다. 또한 Clausius-Mossotti 상수에 따라 용매 내 입자의 이동 방향이 결정되며, 교류 기전력의 경우 입자의 이동뿐 만이 아니라 주파수를 조절을 통하여 입자를 한 자리에 고정시키는 것 또한 가능하다. 이를 통해 산화그래핀 채널 형성이 이루어진다.

2.2 소자 제작 및 측정

본 연구에서 이용한 산화 그래핀은 수정된 Hummer's method 를 통하여 합성되었다. 이는 두 번의 산화 과정과 투과, 원심 분리를 거쳐 산화 그래핀을 생성한다. 합성된 산화 그래핀은 물에 0.3mg/ml 의 농도로 분산되었다. 리소그래피 기술을 이용하여 전극을 도핑이 되어 있는 실리콘 기판 위에 패턴하고, Sputtering 을 통해 금과 티타늄을 증착하였다. 두 전극 사이의 간격은 3μm 로서, 이 사이에 3μl 의 산화 그래핀 분산 용액을 마이크로 피펫을 이용하여 위치시킨다. 전극에 프로브를 이용하여 전기장을 정해진 조건에 따라 3 분 동안 가해주었다. 증류수에 분산된 산화 그래핀은

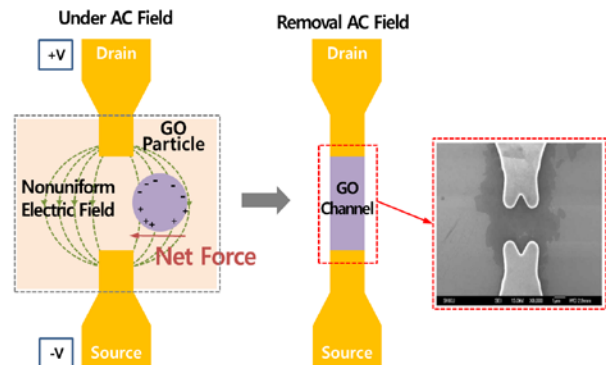


Fig. 1 Graphene Oxide based FET device fabrication using dielectrophoresis method in AC field

전극 사이의 불 균일한 전기장내에 놓이게 된다. 이에 따라 산화 그래핀은 입자 내부에서 극성으로 대전되게 되고 이에 따라 불 균일한 전기장 내에서 힘을 받게 된다(Fig. 1). 이러한 힘은 전기장의 불균일 전도가 가장 심한 곳으로 향하게 된다. 산화 그래핀 입자의 이동이 끝난 후 질소를 불어 주어 남은 용액을 제거한다. 식(1)에 따르면 Pick-to-Pick 전압의 경우 전압에 따라 유전영동력은 증가함수의 꼴을 보인다. 그러나 주파수의 변화는 분산액과 분산되는 물질의 유전을 및 전도도에 따라 극 값을 갖기 때문에 주파수의 따른 변화 특이성만을 고려하였다. 샘플의 특성 확인을 위하여 광학 현미경 및, SEM, AFM, Source-meter 로 각 샘플을 확인하였다. 또한 산화그래핀 소자의 트랜지스터로서의 특성을 확인하기 위해 소자 밑면에 게이트 전극을 도핑된 실리콘과 실버페이스트를 통해 연결 하였다. 제작된 게이트 소자는 챔버 안에서 3mTorr 이하의 압력 조건 하에서 80K 부터 290K 까지 측정하였다.

3. 결과

3.1 주파수 변화에 따른 유전 영동

본 연구에서는 산화 그래핀 채널 형성을 위해 교류 기전력을 이용하였으며, 전압의 주파수 파형을 변화시켜가면서 산화 그래핀 채널 특성 변화를 연구하였다. 주파수를 각각 10kHz 부터 1MHz 영역에서 5 구간에 나누어 유전 영동을 실시한 샘플에 bias 전압을 걸어 전류를 측정하였다. 각 주파수에 대하여 10 개의 샘플이 제작되었으며, 전류 측정 결과 각각 비슷한 영역의 전류 특성을 얻었다. AFM 을 통하여 전극 사이에 모인 산화 그래핀의 두께를 각 샘플에 대하여 측정하였고, 측정된 값은 50kHz 에서 가장 높은 값을 기록하였다(Fig. 2(B)). 이는 Hummer's method 를 통해 화학적 박리된 산화 그래핀의 경우 50kHz 정도에서 가장 높은 전류 값을 갖는 것을 앞서 언급한 Clausius-Mossotti 요소에 의하여 유추할 수 있다. Bias 전압 10V 에서의 전류 값을 주파수에 따라 측정한 결과, 유전 영동력에 의해 채널 사이에 모인 산화 그래핀의 전류-전압 특성은 산화 그래핀 층의 두께에 영향을 받아 50kHz 에서 가장 높은 값을 갖는다 (Fig2 (A) inset).

Fig. 3 및 Fig. 4 는 각각 10kHz, 100kHz 주파수 영역에서 형성된 산화 그래핀 채널의 저항 특성 및 온도에 따른 전류 특성을 나타낸 그래프이다. 100kHz 의 주파수로 모은 산화 그래핀의 경우, -10V 에서 10V 까지 bias 전압 구간에서 10kHz 에서 모은 산화 그래핀 채널과 비교하여 매우 높은 저항을 나타내는 것을 알 수 있다. 이는 Fig. 3 및 Fig.4 의 (B)를 통해 비교가 가능하다.

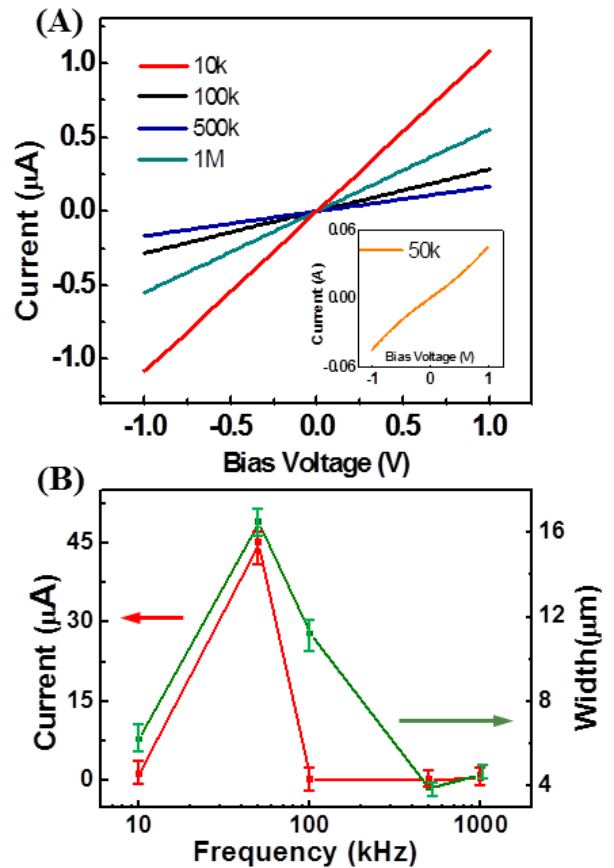


Fig. 2 Electrical characteristics change according to the change in dielectrophoresis frequency. (A) Current-Voltage characteristics change and (B) Maximum current measurement in each frequency condition at 1V. Inset is the assemble data of current except 50kHz condition.

전반적으로 100kHz 에서 모아진 산화 그래핀의 소자의 경우 저항 값이 높을 뿐만 아니라, 낮은 bias 전압 구간(-10V~10V)에서 훨씬 높은 저항 증가량을 보인다. 이는 100kHz 에서는 유전을 차이의 의한 입자의 이동 능력에 비하여 주파수의 파형 진동 속도가 빠르기 때문에, 유전 영동력이 상대적으로 감소되어 산화 그래핀 입자가 안정적으로 전극 사이에 모이지 않았기 때문에 발생한 것이다. 이는 산화 그래핀 층의 두께 차이를 야기하게 된다. 100kHz 의 경우 산화 그래핀 층의 두께가 얇아 전반적으로 저항이 큰 특성을 나타내며, 산화 그래핀의 측정된 밀도 및 응집도가 월등히 낮아, 낮은 bias 전압에서 급격하게 증가한다. 온도의 변화에 따른 산화 그래핀 채널의 전기적 특성 변화는 Fig. 3 및 Fig.4 의 (B)에서 확인할 수 있다. 측정 온도 영역은 80K - 290K 이며, 온도가 증가함에 따라 산화 그래핀 채널 내부의 전자 이동도가 더욱 활발해져 채널 내에 흐르는 전류량이 증가하는 것을 볼 수 있다.

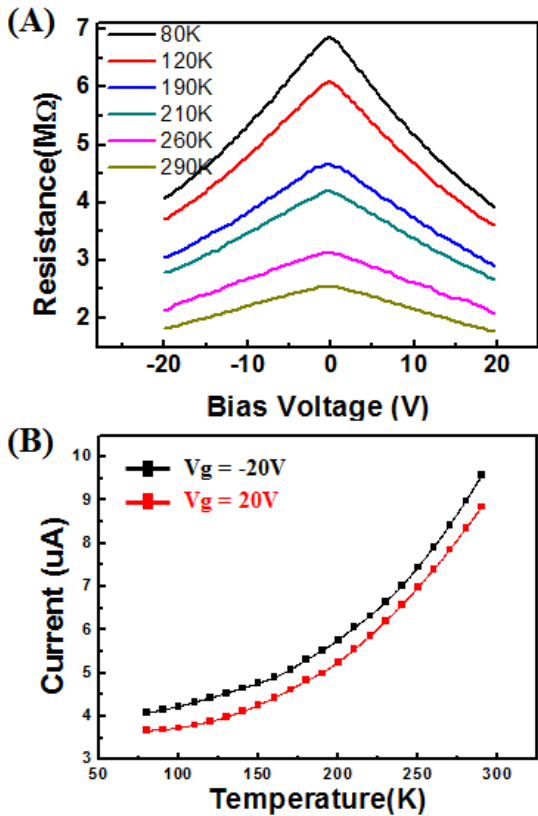


Fig. 3 Resistance of Graphene Oxide in 10kHz DEP frequency (A) and Current versus Temperature characteristic in 10kHz(B).

3.1 반도체적 특성

산화그래핀 채널의 반도체 특성은 초기 형성 주파수에 따라 달라진다. 기존 연구에 따르면 그래핀의 경우, 게이트 전압에 따라 흐르는 전류의 값이 변화함이 보고되었다. 산화 그래핀 역시 많은 연구에서 게이트 특성이 보고되었으며, 유전 영동을 통한 트랜지스터 소자 개발 역시 연구가 진행 중이다. 주파수에 따른 유전 영동 효과에 의해 제작된 소자의 게이트 특성의 경우 Fig. 5에 나타난다. (A)와 (B)의 경우 각각 10kHz 에서 제작된 소자의 저온 게이트 특성 및 상온 게이트 특성을 나타내는 것이고, (C)와 (D)의 경우는 각각 100kHz 에서 제작된 소자의 저온 게이트 특성 및 상온 게이트 특성을 나타낸다. Fig. 5에서 (B)와 (D)가 (A)와 (C)에 비해서 on-off ratio 가 적어 보이나 실제 그 차이는 거의 없다. 즉 온도에 따라 on-off ratio 에는 영향을 끼치지 않으며, 이는 산화 그래핀으로 이루어진 트랜지스터 소자의 경우 온도에 의하여 스위칭 능력에 영향을 받지 않는다는 것을 의미한다. 다만, 온도에 따라서 on 상태와 off 상태의 경계 값의 조정이 필요하다는 단점이 있다. 산화 그래핀으로 만들어진 트랜지스터 소자의 다른 특징은 on-off ratio 값이 1.05 정도로 매우 작다는 것이다. 이는 일반적인 트랜지스터 소자가 십만 정도의 on-off ratio 를 갖는 것에 비하여 볼 때 낮은

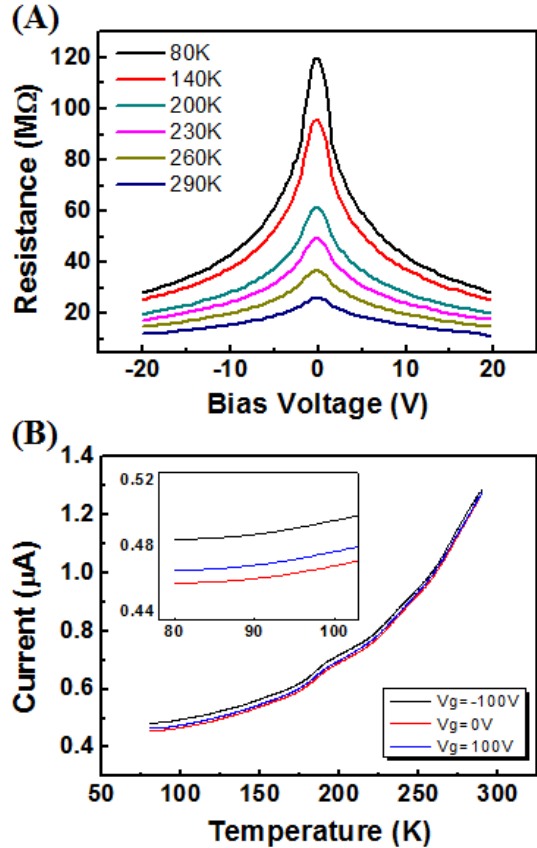


Fig. 4 Resistance of Graphene Oxide in 100kHz DEP frequency (A) and Current versus Temperature characteristic in 10kHz (B).

수치이다. 다만, 50kHz 에서 제작된 샘플의 경우 일정 게이트 전압 이상에서는 전류 값이 충분히 높아 반도체적인 성질을 보인다기 보다는 도체적인 성질을 보여 반도체 소자로서의 활용 가능성보다는 환원 후, 인터커넥터 등의 정보 전달 소자로서의 활용을 기대해 볼 수 있다.

Fig. 3 및 Fig. 4의 (B)를 보면, 게이트 전압(V_g)의 값이 음수일 때 좀 더 많은 전류가 흐르는 것을 관찰 할 수 있다. 이는 Fig. 5에서도 관찰 할 수 있는데, 음수의 게이트 전압 영역이 양수의 게이트 전압 영역에 비해 미세하게 큰 전류 값을 지니는 비대칭한 구조를 이루고 있다. 또한 Dirac voltage 가 약간 양의 게이트 전압 값으로 치우쳐 있음을 확인 할 수 있다. 이는 그래핀으로 이루어진 소자의 경우 그래핀이 정공에 의한 전류 전달 능력이 좀 더 높다는 것을 의미하고, 정공의 양이 전자의 양보다 많다는 것을 의미 한다. 또한 그래프가 양의 게이트 전압과 음의 게이트 전압에서 모두 그 절대값이 증가함에 따라 전류가 증가하는 것을 관찰 할 수 있으며, 이는 그래핀 뿐 만 아니라 산화 그래핀 역시 정공과 전자 모두 전류 전달 자로서 존재 한다는 것을 의미하게 된다.

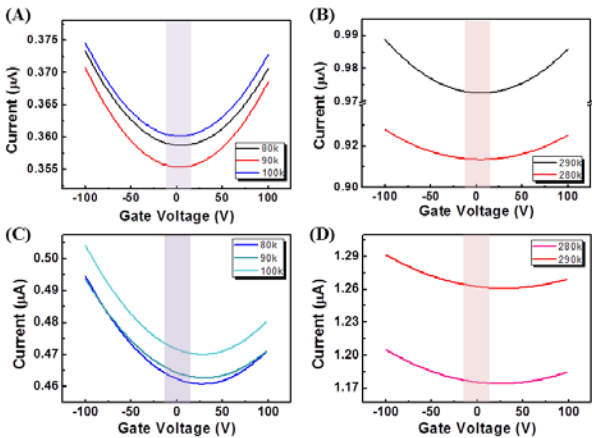


Fig.5 Gate characteristics of graphene oxide. (A) and (B) are 10kHz assembled sample at different temperature region, (C) and (D) are 100kHz assembled sample at different temperature region

4. 결론

산화 그래핀 소자는 기존 그래핀 소자와 비교할 때 낮은 수율 및 복잡한 공정 문제를 해소할 수 있는 대안이 될 수 있다. 유전 영동법의 응용은 산화 그래핀 기반 반도체 소자의 제작을 좀 더 용이하게 할 수 있다. 유전 영동력은 교류 기전력 하에서 전압의 주파수 특성에 따라 다르게 작용하며, 이에 따라 산화 그래핀 채널의 전기적인 특성을 조절하는 것이 가능하다. 산화 그래핀 입자와 용매에 대하여 유전 영동력이 최대로 작용하는 특정 주파수 구간이 존재하며, 이는 산화 그래핀 입자와 용매의 유전을 차이를 통하여 알 수 있다. 유전 영동력에 의하여 만들어진 산화 그래핀 입자의 경우 저온(80K) 및 상온(300K) 구간에서 게이트 전압에 반응하는 특성을 나타내나, on-off ratio 값은 거의 차이가 없다. 이는 그래핀으로 이루어진 트랜지스터 소자의 경우 온도에 의하여 스위칭 능력에 영향을 받지 않는다는 것을 의미한다. 산화 그래핀 소자는 음수의 게이트 전압 영역이 양수의 게이트 전압 영역과 비교하여 높은 값을 나타내며, 이는 정공에 의한 전류 전달이 전류에 의한 것보다 활성화되어 있음을 의미한다.

후 기

이 논문은 2012년도 정부(교육과학기술부) 및 민간기업체(삼성전자주)의 재원으로 한국과학재단의 지원을 받아 수행된 연구임. (No. 2012-8-0622 / No. 2010-8-2239)

참고문헌

[1]Keun Soo Kim, Yue Zhao, Houk Jang, Sang Yoon Lee, Jong Min Kim, et al, 2009, "Large-scale pattern

growth of graphene films for stretchable transparent electrodes", Nature, Vol 457, pp. 706-710
 [2]Beom Joon Kim, Houk Jang, Seoung-Ki Lee, Byung Hee Hong, Jong-Hyun Ahn, et al, 2010, "High-Performance Flexible Graphene Field Effect Transistor with Ion Gel Gate Dielectrics", Nano letters, Vol 10, pp. 3464-3466
 [3]Ting Yu, Zhenhua Ni, Chaoling Du, Yumeng You, Yingying Wang, et al, 2008, "Raman Mapping Investigation of Graphene on Transparent Flexible Substrate: The Strain Effect", J. Phys. Chem. C, Vol. 112, No. 33 pp. 12602-12605
 [4]K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, et al, 2005, "Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene", Nature, Vol 438, pp. 197-200
 [5]K. I. Bolotin, K. J. Sikes, Z. Jiang, M. Klima, G. Fudenberg, et al, 2008, "Ultra-high electron mobility in suspended graphene", Solid State Communication, Vol 146, pp. 351-355
 [6]Jannik C. Meyer, A. K. Geim, M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, T. J. Booth, et al, 2007, "The structure of suspended graphene sheets", Nature, Vol 446, pp. 60-63
 [7]Alfonso Reina, Xiaoting Jia, John Ho, Daniel Nezich, Hyungbin Son, et al, 2009, "Large Area, Few-Layer Graphene Films on Arbitrary Substrates by Chemical Vapor Deposition", Nano Lett., Vol 9, No. 1, pp. 30-35
 [8]William S. Hummers Jr, Richard E. Offeman, 1958, "Preparation of Graphitic Oxide", J. Am. Chem. Soc., Vol 80 (6), pp. 1339-1339
 [9]Hector A. Becerril, Jie Mao, Zunfeng Liu, Randall M. Stoltenberg, Zhenan Bao, Yongsheng Chen, 2008, "Evaluation of solution processed reduced graphene oxide films as transparent conductors", ACSNANO, Vol 2, No.3, pp. 463-470
 [10]Cristina Gomez-Navarro, R. Thomas Weitz, Alexander M. Bittner, Matteo Scolari, Alf Mews, et al, 2007, "Electronic Transport Properties of Individual Chemically Reduced Graphene Oxide Sheets", NANO LETTERS, Vol .72, No.11, pp. 3499-3503
 [11]GOKI EDA, GIOVANNI FANCHINI, MANISH CHHOWALLA, 2008, "Large-area ultrathin films of reduced graphene oxide as a transparent and flexible electronic material", Nature nanotechnology, Vol. 3, pp. 270-274
 [12]Daeha Joung, A Chunder, Lei Zhai, Saiful I Khondaker, 2010, "High yield fabrication of chemically reduced graphene oxide field effect transistor by dielectrophoresis", Nanotechnology, Vol 21, pp. 1-5
 [13]Thomas B. Jones, 1995, "Electromechanics of particles", Cambridge University Press, Cambridge
 [14]Steffen Archer, Tong-Tong Li, Tudor Evans, Stephen T. Britland, Hywel Morgan, 1999, "Cell Reactions to Dielectrophoretic Manipulation", Biochemical and Biophysical Research Communications, Vol 257, pp. 687-698