금속기판에 형성된 그래핀의 직접 전사기술

글_한창수

고려대학교 기계공학과 교수
cshan@korea.ac.kr

글쓴이는 서울대학교 조선공학과 졸업 후 동대학원에서 석사 학위를, 한국과학기술원에서 박사학위를 받았다. 삼성전자연구원 및 한국기계연구원 책임연구원을 지냈다.

그래핀은 21C에 발견된 가장 주목받는 나노물질 중 하나로 물리적 특성이 매우 우수해서 많은 응용분야에 활용이 가능할 것으로 기대되는 물질이다. 특히, 0.3㎚정도의 두께로 지구 상에서 가장 얇은 물질이며, 전기가 흐를 수 있는 도전체로서 매우 낮은 저항과 낮은 열 손실을 가지고 있어 전자소재로서도 유망하다. 또한 늘어나도 쉽게 찢어지지 않기 때문에 최근 화두가 되고 있는 플렉서블 디스플레이(Flexible Display, 유연 디스플레이)의 전극으로의 사용이 검토되고 있다. 최근에는 2차원의 면 형태로 되어 있는 그래핀을 포장재, 유연디스플레이의 수분을 차단하는 막, 지구 온난화에 영향이 클 것으로 판단되는 CO^2기체를 분리하는 용도로도 사용이 가능한 것으로 보고되고 있다.

CVD 방법을 활용한 그래핀 성장 기법

일반적으로 그래핀은 성장방법에 따라 여러 가지로 나뉘어지는데 기존의 흑연덩어리인 그래파이트(Graphite)로부터 기계적으로 떼어내는 방식으로 그래핀 조각들을 얻을 수 있으며, 이렇게 얻은 조각들을 이용해 그래핀의 성질을 측정하거나 작은 응용품을 만들어 그 가능성을 확인해왔다. 그러나 이러한 조각들은 길이가 1㎛ 정도의 매우 작은 크기이고, 균일한 특성을 보이지 않으므로 이를 이용해 제품을 개발하거나 공학적으로 응용하는 것은 한계가 있다.

따라서 보통 CVD(Chemical Vapor Deposition)라고 부르는 방법으로 제작된 넓은 크기의 그래핀을 가지고 다양한 연구를 진행하고 있다. 이러한 방식은 그래핀을 수십㎝ 크기 또는 그 이상으로 합성하는 것이 가능하기 때문에

향후 그래핀을 이용한 연구에 많이 사용될 것으로 판단되고 있다.

일반적으로 CVD방법으로 그래핀을 성장시키려면 촉매역할을 하는 금속기판이 주로 사용되는데, 구리나 니켈, 플라티늄 등이 이용되며 이 중에서 단일층(monolayer)그래핀을 얻기 위해서는 구리기판이 많이 사용된다. 이와 같이 구리기판 위에 성장된 그래핀은 구리기판에 어느 정도 강하게 부착되어 있어서 그냥 떼어내는 것이 어렵고 구리기판을 녹임으로써 다른 기판으로 옮기게 되는데 이를 전사(transfer)과정이라고 하며, 대부분의 그래핀을 응용한 일을 하기 위해 반드시 거쳐야 하는 과정이다.

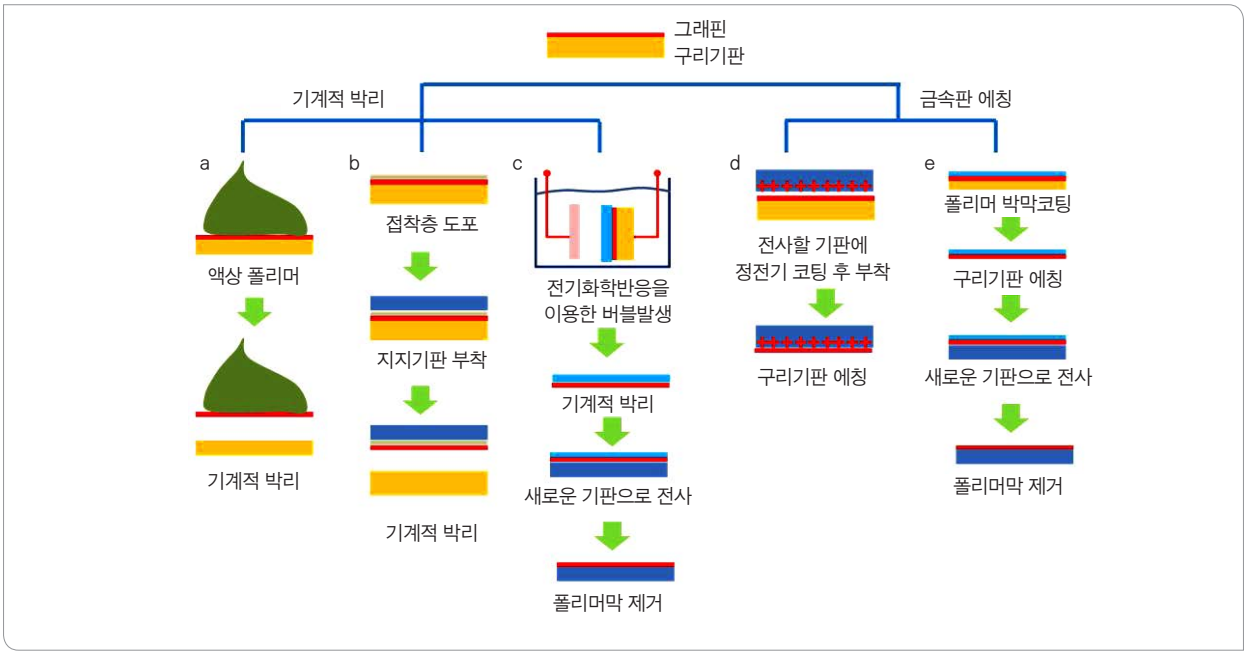
〈그림 1〉은 다양한 방법으로 그래핀을 전사하는 예를 보여준 것이다. 크게 나누어 기계적으로 박리하는 방법과 구리와 같은 금속기판을 화학적으로 에칭해서 제거하면서 전사하는 방법으로 나눌 수 있으며, 각각 장·단점이 있다.

그래핀 전사 공정의 다양한 문제점

가장 많이 사용되는 방법은 〈그림 1〉의 (f)에 나와 있는 방법으로서 금속기판 위에 성장된 그래핀 위에 PMMA와 같은 얇은 폴리머층을 입힌다. 그리고 금속을 녹일 수 있는 에칭 용액 안에 담그게 되면 금속판은 에칭되어 녹게 되고, 최종적으로는 폴리머층에 부착된 그래핀만 남게 된다. 이 후에 이를 원하는 기판 즉 Si wafer나 다른 폴리머 기판에 옮기게 된다. 이때 처음 지지층으로 사용했던 폴리머층을 제거하는 것이 바람직하기 때문에 이를 제거하여 그래핀의 표면을 세척하게 된다.

이와 같은 방법은 대면적의 그래핀을 큰 손상 없이 원하는 기판에 전사하는데 매우 유용한 공정이지만 다른 한편으로는 폴리머 층의 사용과 제거, 금속판의 에칭 과정이 불가피하다. 따라서 전체적으로 공정에 요구되는 시간이 매우 길며, 환경적으로 유해한 오염물질의 발생 및 금속판의 재활용이 어렵게 된다. 그리고 전사하는 과정에 폴리머 지지층으로 그래핀을 고정시켰어도 용액에 장시간 노출되어 있는 동안에 그래핀 표면에서 접힘이나 찢어짐과 같은 손상이 발생하게 된다. 또한 최종적으로 원하는 기판 위에 전사 한 후에 폴리머층을 제거하더라도 폴리머 잔유물이 그래핀 위에 남아있게 되어 이를 전자소자와 같은 곳에 사용할 때 성능저하를 가져오기도 한다.

마지막으로 이러한 전사과정에서 폴리머층에 부착된 그래핀을 원하는 기판에 올릴 때 일반적으로 자연적인 접촉에 의해 올려놓은 상태에서 폴리머층



▸▸ 1. 금속판에서 그래핀을 원하는 기판에 전사하기 위한 다양한 방법들

을 제거하게 된다. 하지만 이는 전사되는 기판과 그래핀 사이의 접착력이 자연적 접촉에 의존하기 때문에 그리 크지 않을 뿐더러 일부분에서는 들떠있을 가능성이 있다.

이러한 다양한 문제점을 해결하기 위해 여러 방법들이 개발되었으나 모든 문제를 다 해결할 수 있는 방법은 아직까지 개발되지 않고 있다. 기계적 박리에 의한 방법은 처음 그래핀 연구가 보고될 때부터 사용하던 방법이지만 구리기판을 특히 제거하지 않아도 된다는 것 때문에 매우 관심을 받고 있다. 다만, 이 방법을 수행하는 과정에서 다른 문제점들이 발생하기 때문에 그 동안 상대적으로 많이 사용되지는 않고 있었다.

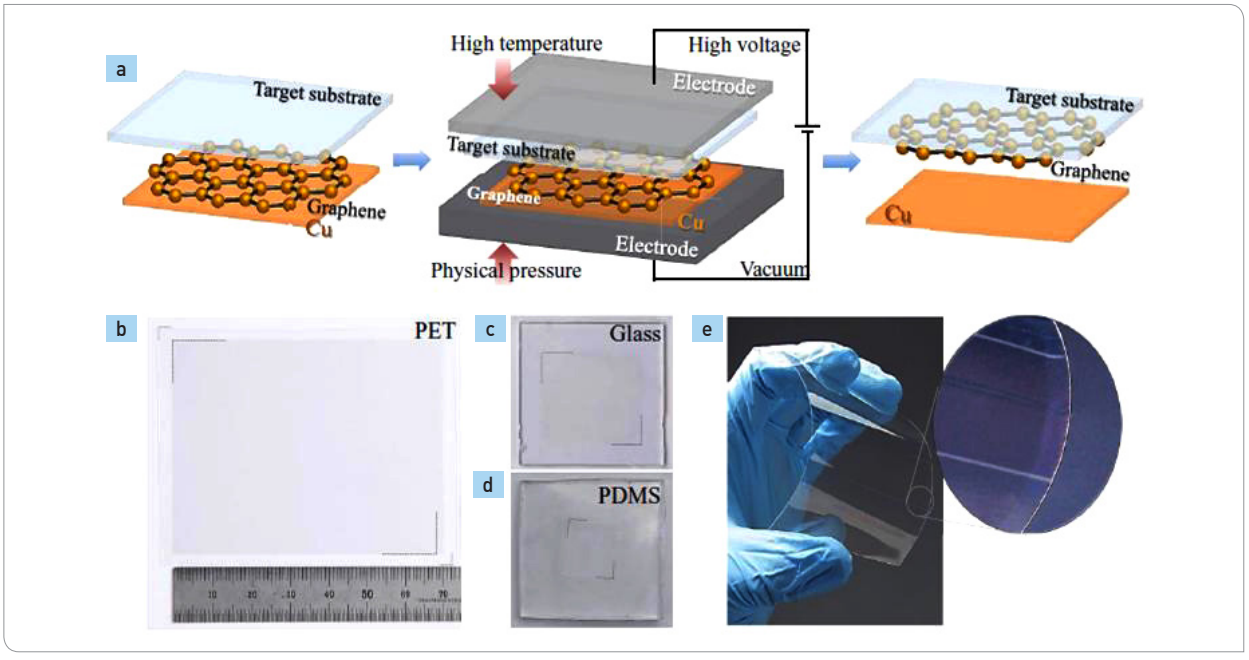
기계적으로 직접 박리하는 MET 공정 개발

본 연구진(KAIST의 정원석 연구원, 김수현 교수 및 한국기계연구원의 김재현 박사)은 전사하고자 하는 기판을 그래핀 위에 매우 강하게 접착시켜 초밀착접촉(Ultraconformal contact) 상태를 만든 후 구리기판으로부터 기계적으로 직접 박리하는 기계-전기-열적(MET) 공정을 개발하였다. 이 공정기술의 가장 큰 주안점은 구리기판과 그래핀의 접착에너지보다 그래핀과 전사할 기판의 접착에너지를 더 크게 만들어 기계적으로 박리할 때 그래핀이 전사할 기판 쪽으로 딸려올 수 있도록 하는 데 있다.

〈그림 1〉은 새롭게 제안된 전사공정으로서 약한 진공환경에서 기계적으로 전사할 기판과 그래핀 사이를 밀착시킨 상태에서 정전기력과 히팅을 통해 초밀착접촉상태를 유도하게 된다. 10여분 정도 이러한 상태를 유지시킨 후에 샘플을 챔버에서 꺼낸 후 즉시 모서리부분에서 손으로 트위저를 이용해 구리기판을 테이프를 벗겨내듯 떼어내게 된다. 이 공정은 다른 어떤 추가적인 공정이 필요 없으며, 떼어내는데 걸리는 시간은 1분 이내이다.

이와 같은 공정을 한 후에 남겨진 구리기판은 그대로 다시 합성에 사용할 수 있는 장점이 있다. 〈그림 2(b)〉는 7㎝×7㎝크기의 단일층 그래핀을 본 연구팀이 개발한 MET공정을 이용해 PET 기판에 직접 전사한 결과를 보여준다. 유사한 방법으로 PDMS와 유리기판에 직접 그래핀을 전사한 결과는 〈그림 2(c),(d)〉에 나타냈다.

본 연구에서 사용한 가열 및 기계적 압력에 대한 조건들은 〈표 1〉에 나타냈다. 예를 들어, PET기판은 전사를 위해서 대체적으로 140~200도 정도의



▸▸ 2. (a) 물리적 압력, 전압, 고온환경에서 금속기판상에 성장된 단일층그래핀상에 전사할 기판을 접착하여 전사는 공정의 개략도 (b) 7×7㎠의 그래핀이 PET소재에 전사된 결과 (c), (d) 유리와 PDMS에 각각 전사된 그래핀 (e) 그래핀의 투명전도성 필름으로서의 구성

온도를 요구하게 되는데, 이는 고분자의 Rubbery 영역에 해당되어 Viscoelastic 상태가 되어 초밀착 접촉이 상대적으로 유리하게 되며, 또한 접착력이 상승되는 효과를 얻게 된다. 표에 나타난 바와 같이 실험에 사용된 샘플은 PET, PMMA, 유리이다. 각각의 경우에 대해 적절한 온도와 전압을 설정하게 되는데 본 연구에서 결과들을 토대로 살펴본 결과 전압은 일정 수준 이상이 넘어가면 의도한 대로 초밀착접촉을 유지하는데 큰 문제가 없는 반면, 온도의 경우에는 온도가 적절한 수준보다 낮은 경우에는 전사의 성공률에 큰 영향을 미치게 된다.

PET의 경우만 보더라도 일부만 전사되거나 전혀 박리되지 않은 경우에는 주로 온도가 낮은 경우에 해당되며, 특히 온도가 낮은 경우 전압까지 낮은 경우에는 반드시 박리가 되지 않는 상황이 발생한다. 그러나 다소 온도가 낮더라도 전압이 높을 경우에는 이를 초밀착접촉 상태를 보상하는 효과가 일부 있음을 확인할 수 있었다.

PDMS의 경우에는 주로 185도 이상의 온도와 900V 이상의 전압에서만 제대로 박리되는 결과를 나타냈으며, 두 조건 중 어느 하나라도 그 이하의 값에서는 일부만 박리되거나 전혀 박리되지 않는 결과가 도출되었다. 다음으로 유리의 경우에는 폴리머 기판과는 다소 다른 메커니즘에 의해 박리가 이루어진다. 일반적으로 360~420도의 고온에서 Pyrex라 불리는 유리는 전해질 상태로 변하게 되는데, 이때 높은 전압을 양 면에 걸어주게 되면 양이온과 음이온으로 내부의 화합물이 분리되어 각각의 전극에 따라 이동하게 되며, 이것이 Anodic bonding의 기본적인 원리이다.

구리기판에서 유리기판으로 깨끗이 옮겨져

본 연구진은 이전에 그래핀을 사이에 두고 유리와 SOI wafer를 결합시켰을 때 그래핀의 카본과 산소이온 사이에서 C-O 공유결합이 발생함을 확인했으며, 이러한 화학적 결합은 궁극적으로 그래핀과 유리기판의 강력한 접착을 의미한다고 할 수 있다. 따라서 본 연구에서도 이러한 유리기판과 그래핀이 성장된 구리기판을 그래핀을 사이에 두고 부착한 후에, 구리기판을 기계적으로 박리하게 되면 그래핀이 유리기판 쪽에 남겨지게 될 것으로 기대하였다. 결과적으로 그래핀이 구리기판에서 유리기판으로 깨끗이 옮겨지는 것을 확인할 수 있었다. 다만, 900V, 450도와 같은 조건 및 C-O결합과 같은 경계면에서의 화학적 변화는 그래핀의 물리적 특성에 불가피한 변화를 초래하게 된다.

본 연구진은 전사가 되기 전과 전사가 된 후의 그래핀에 대해서 광학현미경, 주사전자현미경(Scanning Electron Microscopy, SEM), 원자현미경(Atomic Force Microscopy, AFM) 및 라만 스펙트로스코피 (Raman spectroscopy)와 같은 장치를 이용해서 표면의 특성과 물리적 특성을 분석하였

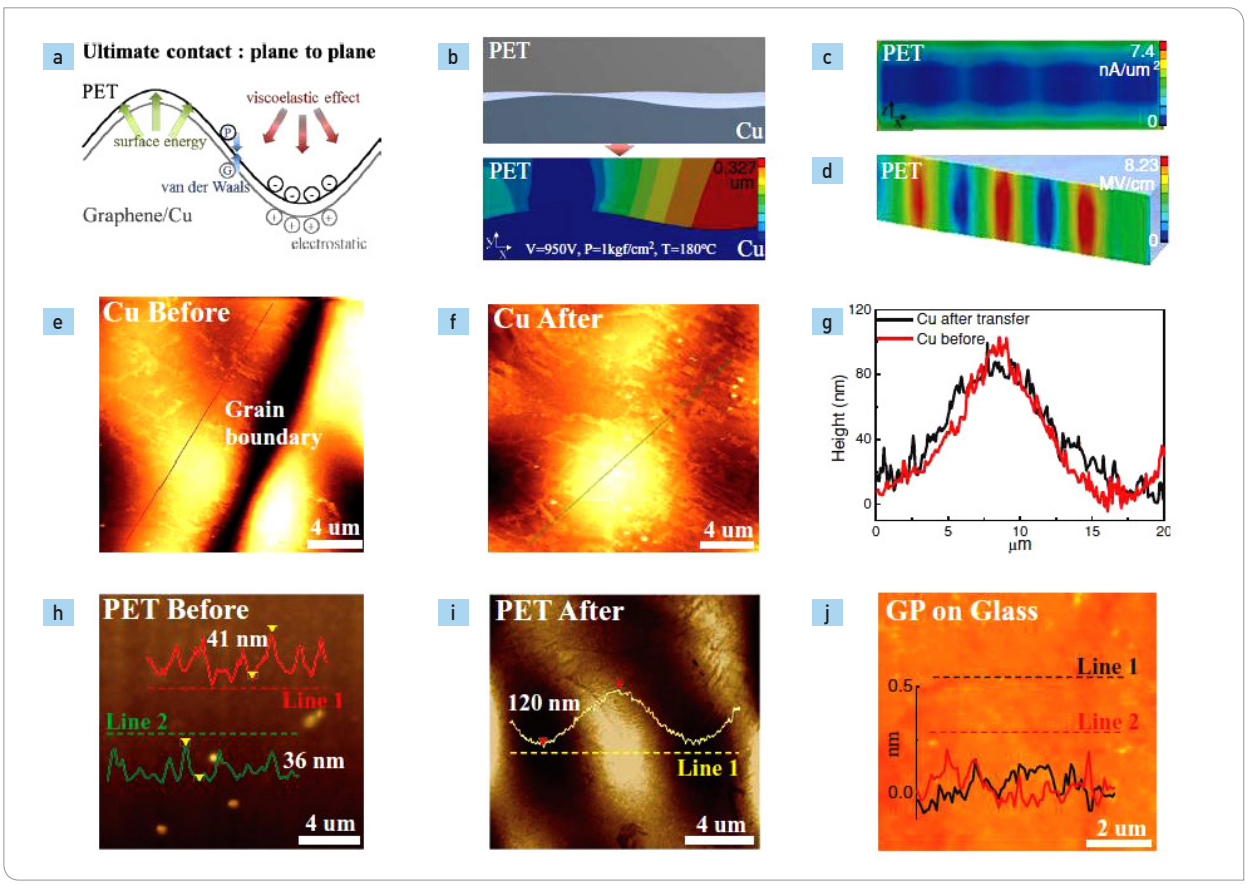
표 1. 기계적 압력 1 kgf/cm^2 하에서 다양한 기판에 단일층그래핀을 전사한 조건 및 결과들

Target substrate	PET	PDMS	Glass
Completely exfoliated	170~185(℃), 900~(V) 185~200(℃), 600~900(V)	160~(℃), 900~(V)	360~(℃), 600~(V) 420~(℃), 200~(V)
Partially exfoliated	140~170(℃), 600~900(V) 170~200(℃), 300~600(V)	130~160(℃), 900~(V)	260~360(℃), ~600(V)
Not exfoliated	~140(℃) 140~170(℃), ~300(V)	~130(℃) or no voltage	~260(℃) or no voltage
Hazed / Thermal deflection	over 185(℃), or under 110(℃)	180~(℃)	420~(℃)

다. 광학현미경으로 본 전사 전후의 모습에서는 어떤 크랙(Crack)이나 오염물이 새로 발생되지 않았음을 확인할 수 있었다. 또한 라만 신호의 결과를 보면 폴리머 기판을 사용한 경우에 전사하기 전과 전사한 후에 어떠한 물리적 변화도 관찰되지 않았으며, 전사된 그래핀이 단일층 그래핀인 것을 보여주고 있다.

특히 1,350cm^{-1}에 위치한 D peak는 전사 전후에 거의 변화가 없는 것으로 나타났다. SEM에 의해 표면을 관찰한 결과 구리기판에 있었던 Boundary line이 그대로 전사한 기판 상에 그 흔적이 옮겨진 것이 보였으며, 이는 구리기판의 그래핀이 전체적으로 매우 균일하게, 안정적으로 원하는 기판으로 옮겨졌음을 시사하고 있다. 유리기판으로 전사한 경우에는 EDX (Energy Dispersive X-ray)분석을 한 결과, 유리기판에 탄소성분이 추가되었음을 확인할 수 있었으며, 이때 구리원자는 유리기판에서 발견되지 않았다. 이로써 그래핀이 매우 성공적으로 유리기판으로 옮겨졌음을 알 수 있었다.

일반적으로 구리기판으로부터 단일층 그래핀의 직접적인 박리는 그래핀과 구리 사이의 결합력이 그다지 크지 않기 때문에 가능성이 높다고 생각되어 왔다. 따라서 그동안 여러 가지 시도가 있었으며, 부분적으로 좋은 성과를 거두기도 하였다. 본 연구진은 여기에 착안하여 만일 기판과 그래핀 사이의 밀착력을 그래핀과 구리기판과의 결합력보다 크게 하면 직접 박리가 가능할 것으로 판단하여 전사될 기판과 그래핀 사이의 결합력을 최대한 향상시키고자 본 MET 공정을 개발하였다. 이러한 결합력을 상승시키는 데는 노출된 원자들의 깨진 결합, 점탄성 효과, 정전기력, 반데르발스 힘 등 여러 가지 요소들이 고려될 수 있다〈(그림 3a〉. 기존의 연구를 통해



▸▸ 3. (a) 그래핀의 두 접촉표면에서 영향을 미치는 힘들에 대한 개념도 (b) PET 및 구리 기판의 Rubbery region에서 전사 전후의 표면 상태 시뮬레이션 결과 (c) 각 기판에서의 총전류밀도 분포 (d) y 방향으로의 전류밀도 분포 (e, f) 전사 전후의 구리 기판의 표면에 대한 AFM 측정결과 (g) AFM으로 측정된 결과 비교 (h,i) 전사 전후의 PET기판 표면에 대한 AFM측정 결과 (j) 유리가판에서의 전사 전후의 표면 거칠기 AFM 측정 결과

PET필름과 그래핀의 결합에너지는 대략적으로 0.160~0.2 Jm^{-2}정도로 알려져 있으며 이는 그래핀과 구리기판 사이의 결합에너지 0.7 Jm^{-2}보다 낮다. 따라서 특별히 결합력을 높이는 처리를 하지 않으면 그래핀을 구리로부터 떼어내는 것이 현실적으로 어렵게 된다.

MET공정후 초밀착접촉으로 기계적 직접 전사 가능

본 연구진은 ANSYS라는 유한요소해석 시뮬레이션 프로그램을 통해 고온에서 정전기력을 가했을 경우에 기판과 그래핀 사이의 결합력의 변화가 어떻게 일어나는지에 대해 해석하였다. 이 해석을 위해 실제 구리기판의 표면거칠기를 AFM으로부터 측정한 후에 자료로 사용하였다. 본 MET공정 조건을 가한 후에 구리기판과 PET는 처음의 들떠있는 상태가 아닌 완전하게 밀착된 상태로 표면형태가 바뀌어 있는 것을 확인할 수 있었다〈그림 3b-d〉. 또한 가해진 정전기의 경우에는 전압을 끈 상태에서는 일정기간 정전기가 표면에 남아있게 되어 나중에 기계적으로 박리하는 데 도움이 된다.

이러한 접착에너지는 폴리머재질의 기판의 경우 온도를 높이면 탄성 영역에서 점탄성영역으로 바뀌게 될 때 급격히 증가하게 된다. 또한 초밀착접촉이 이루어지는 상황에서 생각해보면 초기에 점 접촉과 같이 폴리머 기판과 구리기판이 결합되어 있을 때는 매우 적은 반데르발스 힘이 작용하지만 MET공정을 적용하여 초밀착접촉이 이루어진 후에는 두 면 사이의 반데르발스 힘이 크게 향상되어 밀착에너지가 매우 커지게 되는 효과가 있다. 따라서 본 연구진은 이러한 점탄성 효과, 정전기력, 초밀착접촉이 구리기판으로부터 그래핀을 기계적으로 직접 전사할 수 있도록 한다고 판단하고 있다. 우리가 제시한 조건이 실제 실험에서 약한 진공상태에서 이루어졌지만 일반 대기환경에서도 별 문제없이 이루어질 것으로 생각된다. 이는 위와 같이 초밀착접촉을 이루게 하는 여러 요소들이 실제로 공기에 의해 영향을 거의 받지는 않을 것으로 판단되기 때문이다.

그래핀, PET 기판에 강하게 부착돼

AFM을 이용해서 전사되기 전후의 구리기판의 표면을 관찰했으며, 특히 표면거칠기를 측정해 보았다. 〈그림 3e-g〉에 나타난 것과 같이 전사하기 전후에 약 100㎚ 정도의 유사한 표면거칠기를 보였으며, 이는 구리기판을 다시 사용할 수 있음을 시사하고 있다. 또한 전사공정 후에 PET기판은 구리기판과 유사한 표면거칠기로 바뀌는 것을 알 수 있었다〈그림 3h〉. 이러한 결과는 우리가 전사한 그래핀이 매우 성공적으로 전사되었음을 보여주는 증거로 생각된다. 유리의 경우에는 전사된 후의 그래핀의 표면 거칠기는 약 0.25~0.07㎚의 매우 작은 값으로 나타났으며〈그림 3j〉, 이는 유리의 표면거칠기를 따라 그래핀이 표면에 부착되어 있음을 보여주고 있다.

그래핀이 폴리머 필름에 직접 전사된 후에 표면의 접착상태를 보기 위해 두 가지 실험을 더 수행하였다. 하나는 투명전도성 필름으로서의 가능성을 먼저 확인하고 또 다른 하나는 전사된 기판에서의 접착력을 확인하는 시험을 수행하였다. 투명전도성 필름으로서의 활용을 평가하기 위해 일반적인 전사공정〈그림 1e〉을 이용해 전사된 그래핀과 직접 전사된 그래핀의 투명도 및 전도도를 평가해 본 결과 두 공정에서 얻어지는 결과는 거의 유사함을 알 수 있었다. 이는 전사과정 중에 그래핀의 손상이 거의 없음을 시사하는 것이다. 다른 한 실험에서는 테이프를 표면에 떼었다 붙였다 하는 반복실험을 통해 그래핀이 PET표면에서 쉽게 떨어져 나오는 지를 확인하였다.

두 종류의 샘플을 비교 실험한 결과 일반적인 공정을 통해 전사한 그래핀은 쉽게 PET기판에서 떨어져 나오는 것을 알 수 있었으며, 상대적으로 본 연구진에 의해 전사된 그래핀은 여러 번의 반복 실험에도 PET기판에 매우 강하게 부착된 상태로 남아있는 것을 알 수 있었다. 이는 전사과정 중에 PET기판과 그래핀 사이에 매우 강한 물리적 결합이 이루어져 있음을 다시 한 번 확인하는 결과라고 할 수 있다.

이러한 연구결과는 향후 그래핀을 이용한 많은 연구에 기초연구결과로 활용할 수 있을 뿐 아니라 투명전도성 필름, 유연전극, 고성능전자소자 등 다양한 연구 및 실용화 부문에서 활용될 수 있을 것으로 기대된다. 또한 그래핀 이외의 다른 2차원 물질에도 같은 방법이 사용될 수 있을 것으로 기대된다. ST