

역전사법을 활용한 고안정성 그래핀 기반 전계효과 트랜지스터 제작

이은호 · 방대석[†]

금오공과대학교 화학소재공학부 화학공학전공
(2021년 12월 09일 접수, 2021년 12월 24일 수정, 2021년 12월 26일 채택)

Highly Stable Graphene Field-effect Transistors using Inverse Transfer Method

Eunho Lee · Daesuk Bang[†]

Department of Chemical Engineering, Kumoh National Institute of Technology, Gumi 39177, Republic of Korea
(Received December 09, 2021, Revised December 24, 2021; Accepted December 26, 2021)

요약: 이차원 탄소 동소체인 그래핀은 기존 재료보다 우수한 기계적, 전기적 특성을 지니고 있다. 특히, 그래핀의 전하이동도는 실리콘 대비 100배가량 높다고 알려져 차세대 전자소자의 핵심재료로 각광을 받고 있다. 하지만, 그래핀은 외부 환경의 변화에 매우 민감하여 수분 혹은 산소에 취약하여 그래핀 기반 전자소자의 안정성이 취약하다는 단점이 존재하기에 이를 해결하기 위해 다양한 시도가 이뤄지고 있다. 본 연구에서는 그래핀 전계효과 트랜지스터의 절연막을 전사시에 사용되는 고분자 층의 표면 에너지를 조절하여 안정성을 크게 향상시키는 연구를 수행하였다. 절연층으로 쓰인 고분자의 표면 에너지가 낮아짐에 따라 물 분자 혹은 산소와 같은 대기중의 불순물 흡착을 효과적으로 제어함으로써, 안정성을 향상시킬 수 있었다.

Abstract: Graphene, a two-dimensional carbon allotrope, has outstanding mechanical and electrical properties. In particular, the charge carrier mobility of graphene is known to be about 100 times higher than that of silicon, and it has received attention as a core material for next-generation electronic devices. However, graphene is very sensitive to environmental conditions, especially vulnerable to moisture or oxygen. It becomes a disadvantage in that the stability of the graphene-based electronic device, so various attempts are being made to solve this problem. In this work, we report a method to greatly improve the stability by controlling the surface energy of the polymer layer used for transferring the insulating layer of the graphene field-effect transistor. As the surface energy of the polymer used as the insulating layer was lowered, the stability could be improved by effectively controlling the adsorption of impurities in the atmosphere such as water molecules or oxygen.

Keywords: Graphene, Field-effect transistors, Dielectric layer, Polymer

1. Introduction

2004년 실험적으로 그래핀이 처음으로 발견된 이후, 전 세계의 다수 연구자들은 이를 활용한 연구를 활발히 진행하고 있다[1-3]. 특히 그래핀은 우수한 기계적, 화학적 특성 이외에도 높은 전하이동도(carrier mobility) 및 전기 전도도(electrical conductivity)와 같은 전기적 특성이 뛰어나 차세대 전자소자의 재료로 각광을 받고

있다. 이러한 전기적 특성을 살려 그래핀 기반 고주파 수용 radio frequency (RF) 소자 혹은 전계 효과 트랜지스터(field-effect transistors, FETs)와 같은 고 전하이동도 및 낮은 저항을 필요로 하는 전자소자의 재료로서 활용하려는 시도가 이뤄지고 있다[4,5]. 특히, 그래핀 기반 트랜지스터는 외부 환경에 의한 그래핀의 고민감도를 활용하여 가스 센서, 압력 센서와 같은 전기화학 관련 센서에 다수 응용되고 있다. 그러나, 제작된 전자소자의 성능은 그래핀의 대면적 합성 기술과 관련된 연구의 부재로 인해 소자의 성능 및 균일도를 향상시

[†] Corresponding author: Daesuk Bang (dsbang@kumoh.ac.kr)

키는데 있어 한계가 존재해왔다. 따라서, 이를 해결하기 위해 대면적의 그래핀을 균일하며 고품질로 합성하는 연구가 필수적이다.

그래핀을 합성하는 방법에는 크게 기계적 박리법 (mechanical exfoliation), 화학적 박리법(chemical exfoliation) 및 화학기상증착법(chemical vapor deposition, CVD) 세 가지가 있다[6-8]. 특히, 이 중에서 CVD를 활용한 그래핀 합성법은 고품질로 성장이 가능할 뿐만 아니라 대면적으로 성장이 가능하다는 장점이 있기에 다수의 연구자들에 의해 활용되고 있는 성장법이다. 그러나, CVD 그래핀 성장법의 경우 구리 혹은 니켈과 같은 전이 금속 촉매 표면에서 성장하기에 이를 다른 기판 위에 전사하는 공정이 필수적인데, 이 때 수분 혹은 지지층 (supporting layer)의 잔여물이 그래핀의 표면에 물리적으로 흡착되거나 화학적으로 결합이 되어 있어 그래핀의 전기적 특성에 영향을 주게 된다[9]. 이는 그래핀의 전도 밴드(conduction band)와 원자가 밴드(valence band)가 붙어 있는 독특한 Dirac cone 모양을 지닌 선형 전자 밴드 구조와 낮은 density of states (DoS)와 직결되어 외부 환경에 의해 그래핀 기반 소자의 전기적 특성이 크게 영향을 받는다. 예를 들어, 공기 중에 분산되어 있는 물 분자 혹은 산소와 같은 불순물은 그래핀의 전자를 끌어당겨 쉽게 p-doping을 시키는 것으로 알려져 있다[10]. 따라서 물 분자와 같은 불순물과의 접촉을 최대한 줄이고 이를 효과적으로 제어할 수 있는 새로운 전사공정과 관련된 연구가 필수적이다. 이를 해결하기 위해 Kim 그룹은 제작된 그래핀 FETs의 표면 에너지를 self-assembled monolayers (SAMs)를 도입하여 수분의 흡착도를 제어하여, 제작된 그래핀 FETs의 균일도 및 안정성을 크게 향상시켰으나, 절연층의 선정에 제한이 존재하여 범용적으로 사용하기에는 제한이 다소 존재하였다[11]. 이 외에도 그래핀 FETs의 표면에 고분자 지지층을 봉지막으로 사용하여 수분 안정성을 향상시키는 시도가 이뤄졌으나[12], 궁극적으로 그래핀 기반 전자소자의 안정성 및 균일도를 향상시키며 공정에 범용적으로 사용이 가능한 공정의 개발이 필수적이다.

본 연구에서는 그래핀의 전사 공정 시 사용되는 서로 다른 표면 에너지를 지닌 고분자 지지층을 절연층으로 활용하여 제작된 그래핀 기반 소자의 성능과 표면 에너지 간의 상호 관계를 파악하고, 이를 조절하여 외부 환경으로부터의 영향을 최소화하여 그래핀 소자의 안정성 및 균일성을 제어하고자 한다. 그래핀의 높은 습윤성 투과도(wettability transparency)로 인해 제작된 그래핀 FETs의 표면 에너지는 절연층에 영향을 주로 받아, 결과적으로 물 분자의 흡착을 효과적으로 제어할 수 있었다. 표면 에너지가 낮아 소수성 특성이 강

한 CYTOP을 활용한 소자의 경우 그래핀 FETs의 안정성이 우수했던 반면, 표면 에너지가 상대적으로 높은 고분자를 사용한 소자의 경우는 그래핀 전계효과 트랜지스터를 활용한 전하 이동도의 변화 분석 결과 소자의 안정성이 낮았다. 따라서 본 연구를 통해 절연층의 표면 에너지와 그래핀 기반 소자의 안정성 연구를 통해 향후 이차원 소재를 포함한 다양한 나노 소재 기반 전자소자의 안정성을 크게 향상시킬 수 있기를 기대해 본다.

2. Experimental

먼저 CVD 그래핀을 성장시키기 위해 Fig. 1처럼 Cu 호일 표면의 산화 구리막을 제거하기 위하여 수소를 흘려주며 1,000°C에서 15분간 환원을 시켜주었다. 그 뒤 40 sccm의 메탄가스를 흘려주며 30 mTorr 압력 조건에서 1,000°C에서 20분간 그래핀을 성장시켜주었다. 구리 호일 위에 성장된 그래핀은 각각의 poly(methyl methacrylate) (PMMA)(MW 996 kg mol⁻¹), polyvinyl chloride (PVC)(MW 200 kg mol⁻¹), CYTOP (292 kg mol⁻¹) 고분자를 각각 1.5 wt%의 용액을 spin-coater를 이용하여 그래핀 위에 박막을 형성시켜주었다. 고분자 박막이 코팅된 그래핀은 ammonium persulfate (APS) 용액을 이용하여 구리를 제거해주고, 증류수에서 희석시켜준다. 이때, 역전사 방법(inverse transfer method)을 활용하여 Si 기판 위에 그래핀과 고분자 절연막층을 전사시켜준다. 그 뒤에 잔존하고 있는 물 분자를 제거해 주기 위해 핫 플레이트에서 약 15분간 110°C에서 15분간 건조시켜주었다.

그 후 그래핀 전계효과 트랜지스터를 제작하기 위한 순서는 다음과 같다. 소스/드레인 전극이 패터닝된 Shadow mask를 자석 기판을 활용하여 그래핀/고분자 절연막 시료 위에 얹혀준다. 패턴 모양을 광학현미경을 통하여 확인한 후 열증착기(thermal evaporator)를 활용하여 50 nm의 Au 전극을 증착시킴으로써 그래핀 전계효과

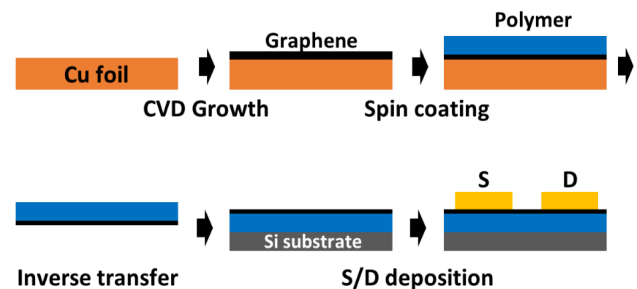


Figure 1. A scheme of the fabrication of graphene field-effect transistors (FETs) using the inverse transfer method.

트랜지스터를 완성할 수 있었다. 그래핀 전계효과 트랜지스터의 채널 폭과 길이는 각각 300 μm, 100 μm로 제작되었다. 이 후, 제작된 그래핀 전계효과 트랜지스터의 전기적 특성은 Keithley 2450 정밀 소스 측정기를 사용하였으며, 드레인 전압을 1 mV을 인가하며 측정하였다.

3. Results and Discussion

Fig. 2는 그래핀 전계효과 트랜지스터의 절연층으로 쓰이게 된 서로 다른 구조를 가지고 있는 고분자 구조이다. 서로 다른 작용기 및 구조를 가지고 있기에 그래핀 전계효과 트랜지스터를 만들었을 때 외부에 노출되어있는 물 분자 혹은 외부의 기체와의 상호작용에 영향을 미쳐 제작된 그래핀 전계효과 트랜지스터의 안정성에 차이가 발생할 수 있을 것이라 예상이 되었다.

각각의 고분자가 서로 다른 표면 에너지를 가지고 있음을 확인하기 위해 증류수접촉각을 통해 알아보았다. Fig. 3은 각각의 고분자를 SiO₂/Si 기판 위에 박막을 형성한 뒤에 물과의 접촉각을 나타낸 것이다. PMMA의 경우에는 평균적으로 약 62°를 나타냈고, PVC는 평균 89°, 그리고 CYTOP은 112°를 나타냈다. 이러한 이

유는 PMMA의 경우에는 산소원자와 같은 극성을 띠는 원자들이 존재하는 반면, PVC와 CYTOP과 같은 고분자는 할로젠 원소들의 영향으로 인해 소수성 특징이 더욱 강하기 때문이다. 측정된 접촉각은 아래의 Fowkes의 이론으로부터 고분자가 지닌 표면 에너지를 계산할 수 있다.

$$\frac{r_l(\cos\theta + 1)}{2} = (r_{l,d})^{1/2}(r_{s,d})^{1/2} + (r_{l,p})^{1/2}(r_{s,p})^{1/2}$$

여기에서, θ 는 접촉각을 뜻하며, $r_b, r_{l,d}, r_{l,p}$ 은 각각 사용된 액체 상태의 표면 에너지, 무극성, 극성 부분의 표면 에너지이다. 이 때, 알려진 액체의 표면 에너지는 이들의 합인 $r = r_{l,d} + r_{l,p}$ 으로 나타낼 수 있으며, 서로 다른 용매(주로 극성 부분의 표면 에너지가 0인 diiodomethane을 씀)를 활용함으로써 우리가 알고자 하는 고분자의 표면 에너지를 계산할 수 있다. 이로부터 계산된 표면 에너지는 PMMA는 50.2 mJ/m² ($r_{s,d}=40.7$ mJ/m², $r_{s,p}=9.5$ mJ/m²), PVC는 41.5 mJ/m² ($r_{s,d}=40.0$ mJ/m², $r_{s,p}=1.5$ mJ/m²), 그리고 CYTOP은 21.5 mJ/m² ($r_{s,d}=20.5$ mJ/m², $r_{s,p}=1.0$ mJ/m²)로 계산이 되었다.

계산된 표면 에너지는 작용기에 의해 크게 영향을 받을 수 있음을 접촉각을 통해 확인할 수 있었고, 계산된 표면 에너지와 작용기를 통해 예측했던 것과 같이 분자 내에 불소가 다량 존재하는 CYTOP의 경우 친수성이 제일 낮음을 확인할 수 있었다.

본 연구에서는 위의 서로 다른 표면 에너지를 지닌 절연막 층이 그래핀 전계효과 트랜지스터의 채널 층에 어떠한 영향을 미치는지 알아보기 위해 전자소자를 제작해보았다. 고분자 절연막 층이 그래핀의 아래에 위치하고 있지만, 그래핀은 습윤 투과성 특성이 있기 때

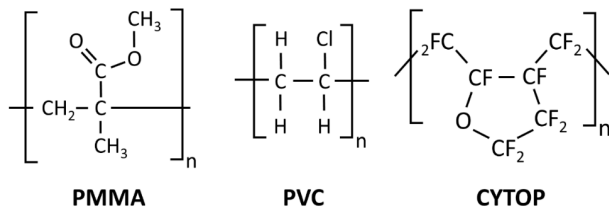


Figure 2. Molecular structure of polymer dielectric of graphene FETs.

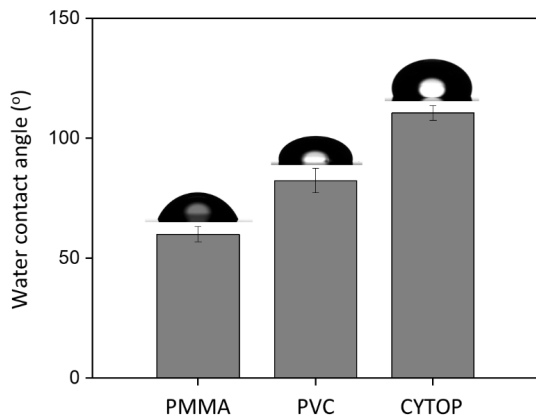


Figure 3. The average contact angle of polymer dielectric layer (Inset: Optical microscopy image of the polymers contact angle).

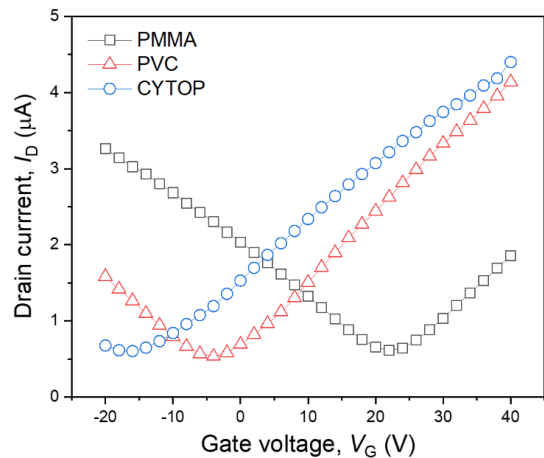


Figure 4. Transfer curves of the graphene FETs using PMMA, PVC, CYTOP dielectric polymers.

문에 고분자 표면의 특성에 전적으로 영향을 받을 수 있다. 따라서 고분자 표면의 특성으로부터 트랜지스터 특성 그래프를 Fig. 4와 같이 측정해보았다. 일반적인 그래핀 전계효과 트랜지스터의 트랜스퍼 곡선(transfer curve)에서는 전하 중립점(Charge neutral point, CNP)이 0 V에서 나타나나, 외부 환경에 의해서 CNP가 변화한다[13]. 예를 들어 그래핀의 전자를 끌어당기는 p-type dopant와 접촉시에는 CNP가 positive-shift하는 경향이 있는 반면, n-type dopant와 같이 전자를 그래핀을 향해 밀어주는 경우에는 CNP가 negative-shift하는 경향이 존재한다. 각각 고분자 절연층을 이용하여 제작된 그래핀 전계효과 트랜지스터에서는 PMMA의 경우에는 CNP가 약 22 V에서 나타났다. 이는 PMMA가 그래핀의 전자를 끌어당겼다고 예상할 수 있다. 반면에, PVC와 CYTOP의 경우에는 CNP가 각각 -4 V, -16 V에서 나타났는데 이는 앞에서 설명했던 바와 같이 전자를 밀어줌으로써 그래핀을 n-doping 시켰다고 이해할 수 있다.

절연막에 의한 도핑의 유무는 Fig. 5의 Raman spectroscopy에서도 확인할 수 있었다. 그래핀은 Raman spectra에서 독특한 피크를 가지는데, 대표적으로 G band는 1,580 cm⁻¹ 부근에서 나타나고 2D band는 2,700 cm⁻¹ 부근에서 나타난다. 이러한 G, 2D band는 doping의 정도에 따라 이동하는 경향이 다르기 때문에 Raman spectra를 분석함으로써 그래핀의 도핑의 종류와 유무를 확인할 수 있다[14]. G band는 일반적으로 p, n doping의 상관없이 red shift하는 경향이 있는 반면에, 2D band는 p-doping의 경우는 blue shift, n-doping의 경우에는 red shift를 하게 된다. PMMA 절연층을 사용한 경우에는 2D band가 blue shift 한 걸로 보아 p-doping 되었음을 알 수 있고, PVC와 CYTOP의 경우에는 2D

band가 모두 red shift하여 그래핀이 n-doping 되어 있음을 알 수 있다.

궁극적으로 고분자 절연층이 제작된 그래핀 전계효과 트랜지스터의 소자 안정성에 어떠한 영향을 미치는지에 대해 알아보기 위해 Fig. 4의 트랜스퍼 곡선으로부터 그래핀의 전하이동도(charge carrier mobility, μ)를 다음의 아래 식을 이용하여 구해보았다[15].

$$\mu = \frac{1}{C} \frac{L}{W} \left(\frac{dI_D}{dV_G} \right) \frac{1}{V_D}$$

여기에서 C (F/cm²)는 정전용량, L (cm)은 채널 길이, W (cm)은 채널의 폭, I_D (A)는 드레인 전류, V_G 는 게이트 전압, V_D 는 드레인 전압이다. 절연막으로 쓰인 고분자의 정전용량은 두께 290 nm에 대해서 각각 11.2 nF/cm² (PMMA), 10.2 nF/cm² (PVC), 6.59 nF/cm² (CYTOP)로 측정이 되었다. 이를 활용해 위의 식으로부터 계산된 전계효과 전하이동도는 Table 1에 나타내어져 있듯이, 각각 646, 1,210, 973 cm²V⁻¹s⁻¹이다.

제작된 그래핀 전계효과 트랜지스터를 시간별로 외부 환경에 노출시켰을 때의 전하이동도의 변화에 대해 관찰해보았다(Fig. 6). 앞에서 얻어진 전하이동도를 초기 이동도 값으로 고정한 뒤에 변화하는 정도를 표준화하여 분석해보았다. 그 결과, 10시간까지는 지속적으로 전하 이동도가 감소하는 경향을 보였고, 표면 에

Table 1. Field-effect mobilities of graphene FETs using different polymer dielectric layers.

Polymer dielectric	PMMA	PVC	CYTOP
Mobility (cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)	646	1,210	973

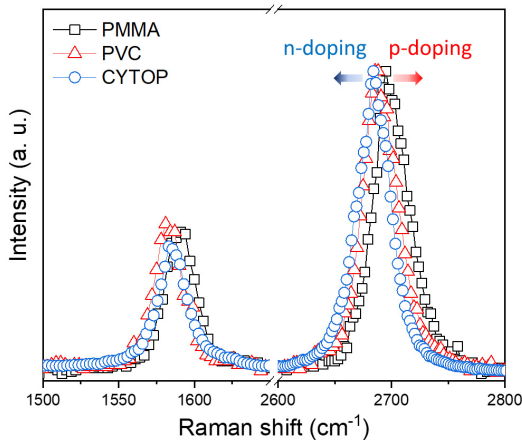


Figure 5. Raman spectra of graphene/polymer vertical heterostructure on the SiO₂/Si substrate.

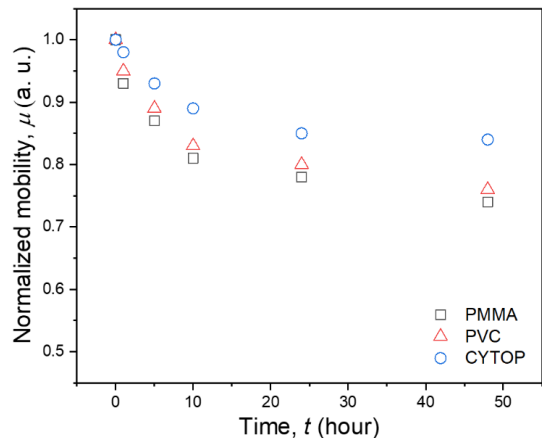


Figure 6. The field-effect mobilities change plot of graphene FETs.

너지가 가장 낮은 CYTOP을 절연막 층으로 활용한 소자가 변화폭이 15.4 %로 가장 적었다. 반면, PVC와 PMMA을 절연층 막으로 사용한 소자들은 전하 이동도의 폭이 최대 28%가량 변하는 것을 관찰할 수 있었다.

이러한 결과가 얻어진 이유를 분석해보면, 물 분자와 같은 불순물은 그래핀의 표면에 흡착을 하게 될 경우 p-doping을 유발하여 전하이동도를 감소시킬 수 있다는 연구결과가 보고된 바 있다[11]. 흡착된 물분자는 그래핀에서 움직이는 전하의 흐름에 방해를 하기에 전하이동도가 감소하는 경향이 나타난다. 표면에너지가 상대적으로 낮아 친수성이 약한 CYTOP의 경우는 물 분자가 그래핀의 표면에 흡착하는 것을 방지하였지만, 표면 에너지가 높은 PMMA와 PVC의 경우에는 친수성이 높아 물 분자의 흡착을 효과적으로 방지하지 못해 그래핀의 전하 산란효과를 더욱 야기시켜 전하이동도를 급감시켰다고 이해할 수 있다. 뿐만 아니라 반응 속도 측면에서는 흡착된 물 분자는 약 10시간까지 지속적으로 그래핀 채널 층에 흡착되어 전기적 특성에 영향을 주었지만, 그 이후에는 그래핀 표면에 흡착된 양이 포화되면서 그 변화가 줄어들을 알 수 있었다.

4. Conclusion

본 연구에서는 안정성이 우수한 그래핀 전계효과 트랜지스터를 제작하기 위해 전사 시 사용되는 고분자 층의 표면 에너지에 따라 구동 안정성을 제어하였다. 사용된 고분자 절연막 층은 효과적으로 대기 중의 물 분자와 같은 불순물의 흡착을 제어하였다. 불순물이 제어된 그래핀 전계효과 트랜지스터는 안정성이 향상되었으며, 이는 차세대 로직 소자 및 센서와 같이 구동 안정성을 필요로 하는 분야에 새로운 시각을 제공해줄 것이며, 산업적 응용이 가능할 것이라 여겨진다. 뿐만 아니라, 고품질의 대면적 이차원 소재를 합성 및 물성을 제어하는 응용이 가능하기에 차세대 유연전자소자의 공정 및 제작 발전에 이바지할 수 있을 것이라 생각된다.

Acknowledgements

이 연구는 금오공과대학교 학술연구비로 지원되었음(2019104066).

References

1. I.V.G. and A.A.F. K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, *Science*, **306**, 666 (2004).
2. R.R. Nair, P. Blake, A.N. Grigorenko, K.S. Novoselov, T.J. Booth, T. Stauber, N.M.R. Peres, A.K. Geim, *Science*, **320**, 1308 (2008).
3. C. Lee, X. Wei, J.W. Kysar, J. Hone, *Science*, **321**, 385 (2008).
4. E. Lee, S.G. Lee, W.H. Lee, H.C. Lee, N.N. Nguyen, M.S. Yoo, K. Cho, *Chemistry of Materials*, **32**, 4544 (2020).
5. Y. -M. Lin, C. Dimitrakopoulos, K. A. Jenkins, D. B. Farmer, H. -Y, Chiu, A. Grill, Ph. Avouris, *Science*, **327**, 662 (2010).
6. S. Park, R.S. Ruoff, *Nature Nanotechnology*, **4**, 217 (2009).
7. K. v. Emtsev, A. Bostwick, K. Horn, J. Jobst, G.L. Kellogg, L. Ley, J.L. McChesney, T. Ohta, S.A. Reshanov, J. Röhl, E. Rotenberg, A.K. Schmid, D. Waldmann, H.B. Weber, T. Seyller, *Nature Materials*, **8**, 203 (2008).
8. X. Li, W. Cai, J. An, S. Kim, J. Nah, D. Yang, R. Piner, A. Velamakanni, I. Jung, E. Tutuc, S.K. Banerjee, L. Colombo, R.S. Ruoff, *Science*, **324**, 1312 (2009).
9. J.H. Chen, C. Jang, S. Adam, M.S. Fuhrer, E.D. Williams, M. Ishigami, Charged-impurity scattering in graphene, *Nature Physics*, **4**, 377 (2008).
10. H.H. Kim, S.K. Lee, S.G. Lee, E. Lee, K. Cho, *Advanced Functional Materials*, **26**, 2070 (2016).
11. E. Lee, H. Lim, N. -S. Lee, H. H. Kim, *Sen. & Actuators B. Chem*, **347**, 130579 (2021).
12. H.H. Kim, Y. Chung, E. Lee, S.K. Lee, K. Cho, *Advanced Materials*, **26**, 3213 (2014).
13. H.H. Kim, J.W. Yang, S.B. Jo, B. Kang, S.K. Lee, H. Bong, G. Lee, K.S. Kim, K. Cho, *ACS Nano*, **7**, 1155 (2013).
14. A. Das, S. Pisana, B. Chakraborty, S. Piscanec, S.K. Saha, U. v. Waghmare, K.S. Novoselov, H.R. Krishnamurthy, A.K. Geim, A.C. Ferrari, A.K. Sood, *Nature Nanotechnology*, **3**, 2105 (2008).
15. E. Lee, S.G. Lee, H.C. Lee, M. Jo, M.S. Yoo, K. Cho, *Advanced Materials*, **30**, 1 (2018).